

Vol. 44, No. 5
May 2022

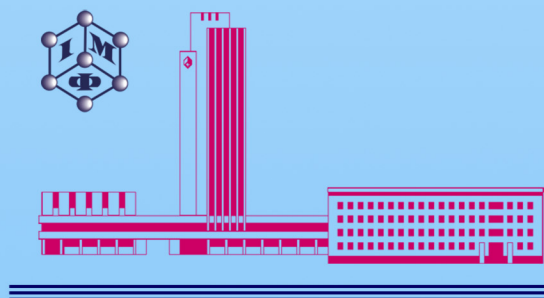
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 5 (2022)



**G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics
National Academy of Sciences of Ukraine**
<https://mfint.imp.kiev.ua>

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ» • ‘METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES’

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO <i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN <i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY <i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. Є. ГРЕЧНЕВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV <i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS <i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN <i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL' <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK <i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO <i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
К. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK <i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Є. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN <i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS <i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY <i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Б. МОЛОДКІН	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. B. MOLODKIN <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK <i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD' <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV <i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV <i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA <i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS		
Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 5; May, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Electronic Band Structure of Dirac Materials with Hubbard Interaction <i>I. M. KARNAUKHOV and K. H. LEVCHUK</i>	565
	Size Dependences of Hamaker's Parameter and Free Energy of Van der Waals Interaction for System of Two Spherical Metal Nanoparticles <i>N. A. SMIRNOVA, A. V. KOROTUN, and I. M. TITOV</i>	587
	Simulation of Gas Flow with Nanocomposite Carbon-Containing Powders in Supersonic Nozzle <i>O. V. SHORINOV and S. A. POLYVIANY</i>	601
Reactor and Aerospace Metals Science	Ordered Zirconium Alloys with Intermetallic Hardening Research on Adhesive Mechanism of Al + Ti Mixed Powders Deposited on Ti6Al4V Substrate by CS Using Abaqus/Explicit <i>W. J. HU, K. TAN, S. MARKOVYCH, T. T. CAO, and X. L. LIU</i>	613
	Use of Aluminium Alloy in State-of-the-Art Nuclear Installations <i>Ye. I. BILODID and O. V. KUKHOTSKYI</i>	623
Metallic Surfaces and Films	Structure Phase State and Properties of Al–6Mg Alloy after Electric Discharge Alloying with Tungsten and Ultrasonic Finishing <i>V. V. MOHYLKO, A. P. BURMAK, S. M. VOLOSHKO, S. I. SIDORENKO, and B. N. MORDYUK</i>	639

Physics of Strength and Plasticity	Influence of Fly Ash on Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium (Al/7Si) Alloy Composite <i>Chirav SHAH, Denish RAIYANI, Hem DAVE, K. SANTHY, and J. MUTHUKUMAR</i>	659
Phase Transformations	Thermodynamic Modelling and Thermal Analysis of AK5M2 Alloy with 0.8–3.3% Iron <i>A. G. PRIGUNOVA, O. A. SHCHERETSKIY, M. V. KOSHELEV, V. D. BABUK, and E. A. ZHIDKOV</i>	671

Scientific Editors of Issue—*V. S. Kharchenko, V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

Editors—*M. V. Shcherbyna, K. H. Levchuk, M. V. Manilo*

The artwork for direct reproduction is made by computer group of EPD of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office Address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, EPD—‘MNT’,

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561. E-mail: mfint@imp.kiev.ua

Registration Certificate of the Publishing Subject: ДК № 5875 on 13.12.2017

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: KB № 23232-13072 ПП on 23.02.2018.

Approved for publication by the Academic Council of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine

Published in English, or Ukrainian languages according to resolution of Editorial Board of the journal

Printed by Publishing House ‘Akademperiodyka’, N.A.S. of Ukraine

4 Tereshchenkivs’ka Str.; UA-01024 Kyiv, Ukraine

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

Journal website: <http://mfint.imp.kiev.ua>

Journal DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint>

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.44.05>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 5; травень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Будова і властивості нанорозмірних і мезоскопічних матеріалів	Зонна структура Діракових матеріалів із Габбардовою взаємодією <i>I. М. КАРНАУХОВ, К. Г. ЛЕВЧУК</i>	565
	Розмірні залежності Гамакєрова параметра та вільної енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії для системи двох сферичних металевих наночастинок <i>Н. А. СМІРНОВА, А. В. КОРОТУН, І. М. ТІТОВ</i>	587
	Моделювання течії потоку газу з нанокомпозитними вуглецевісними порошками у надзвуковому соплі <i>О. В. ШОРИНОВ, С. О. ПОЛИВЯНИЙ</i>	601
Реакторне та авіакосмічне металознавство	Дослідження механізму адгезії змішаних порошків Al + Ti, нанесених на підкладку Ti6Al4V методом холодного напорошення з використанням Abaqus/Explicit <i>В. Дж. ХУ, К. ТАН, С. МАРКОВИЧ, Т. Т. КАО, Х. Л. ЛІУ</i>	613
	Використання алюмінійового стопу у новітніх ядерних установках <i>Є. І. БІЛОДІД, О. В. КУХОЦЬКИЙ</i>	623
Металічні поверхні та плівки	Структурно-фазовий стан і властивості поверхні стопу АМg6 після електроіскрового легування Вольфрамом і фінішного ультразвукового оброблення <i>В. В. МОГИЛКО, А. П. БУРМАК, С. М. ВОЛОШКО, С. І. СИДОРЕНКО, В. М. МОРДЮК</i>	639

Фізика міцності та пластичності	Вплив леткого попелу на мікроструктуру та механічні властивості композита на основі алюмінійового стопу (Al/7Si) <i>Чірав ШАХ, Деніш РАЙЯНІ, Хем ДЕЙВ, К. САНТХИ, Дж. МУТХУКУМАР</i>	659
Фазові перетворення	Термодинамічне моделювання та термічна аналіза стопу АК5М2 із 0,8–3,3% Феруму <i>А. Г. ПРИГУНОВА, О. А. ЩЕРЕЦЬКИЙ, М. В. КОШЕЛЄВ, В. Д. БАБЮК, Є. А. ЖИДКОВ</i>	671

Наукові редактори випуску: *В. С. Харченко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Редактор-коректор *Л. Я. Єрмоленко*

Технічні редактори: *М. В. Щербина, К. Г. Левчук, М. В. Маніло*

Художній редактор *Л. Я. Єрмоленко*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Адреса редакції:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ—Редакція «МНТ»

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: КВ № 23232-13072 ПР від 23.02.2018 р.

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською, або українською мовами

Підписано до друку 31.05.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 10,89. Обл.-вид. арк. 10,02.

Тираж 56 пр. Зам. № 6677 від 04.08.2022 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Сайт журналу: <http://mfint.imp.kiev.ua>

DOI (журналу): <https://doi.org/10.15407/mfint>

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.44.05>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Manuscripts should be sent by e-mail (mfint@imp.kiev.ua). Additionally, they can be sent by regular mail to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Regional Editor who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Metallophysics and Advanced Technologies*' (transliteration: '*Metallfizika i Noveishie Tekhnologii*', i.e., '*MfNT*') will be taken to imply that it represents original work not previously published, that it is not being considered for publication elsewhere, and that, if accepted for publication, it will not be republished without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a manuscript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the manuscript throughout the world. Journal '*MfNT*' supports the generally accepted principles described in documents on publication ethics and unacceptable practices, which are presented on the [journal website](#).

Scope of the Journal: *Electronic Structure and Properties, Crystal-Lattice Defects, Phase Transformations, Physics of Strength and Plasticity, Metallic Surfaces and Films, Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials, Amorphous and Liquid States, Interactions of Radiation and Particles with Condensed Matter, Materials in Extremal Conditions, Reactor and Aerospace Metals Science, Medical Metals Science, New Metallic Materials and Synthetic Metals, Metal-Containing Smart Materials, Physical and Technical Basis of Experiment and Diagnostics, Articles under Discussion.*

Language: The language of publication may be English (preferably) or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings (the use of mathematical symbols and expressions in abstract is not recommended).

Keywords and PACS numbers: 5–7 keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see '*Physics and Astronomy Classification Scheme 2010*').

Manuscript Preparation: Papers should be formatted according to the [template](#), which can be downloaded from the Journal's website. The length of **research papers** should not in general exceed 5000 words and 10 figures; **review articles** should not exceed 10000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including DOI (if available) but excluding article titles in journals. **All authors'** initials should precede their names. Examples of references preparation:

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).

11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;

<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by **MathType**, fully compatible with MS Office. Vectors should be typed in bold without arrows above. Note that complicated formulae, mathematical expressions or (de)notations are not recommended in the title, abstract, and keywords.

Tables: Number tables consecutively with Arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive Arabic numbers, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever, the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Journal will publish (in paper version) the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should submit the electronic version of their paper by e-mail to the Editorial Office. The text file should be saved in the native formats of the MS Word with a name consisting the name of the first author, for example, Hotovchenko.docx. The electronic form of figures (in TIF, EPS, JPG, PNG formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Hotovchenko_fig2a.jpg) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separated from the text file. It is desirable to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

Proofs: Contributors will receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. These must be returned to Kyiv office (mfint@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'mfint') within 5 days of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Authors can freely download a PDF version of their published article from journal website: <https://mfint.imp.kiev.ua>. The printed issues may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs and prepaid by authors under the terms as for subscription.

Further Information: All questions arising during the **peer review** or after acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Executive Managing Editor, Editorial Office, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine;

Fax: +380 44 4242561, e-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint').

We ask the authors to apply with their manuscript Copyright Transfer Agreement form.

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the Founders, Publisher, and Editorial Board of the Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (according to agreements between them) the right to publish this manuscript in original language or in translation to the other languages. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations and publication ethics.

Author(s): _____
(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

Науковий журнал «Металофізика та новітні технології» (МфНТ) щомісяця публікує статті, які раніше ще не публікувалися та не перебувають на розгляді для опублікування в інших виданнях. Статті мають містити результати експериментальних і теоретичних досліджень в області фізики та технологій металів, сполук з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріалів, приладів. Журнал дотримується загальноприйнятих принципів, зазначених на його сайті в документах з публікаційної етики та щодо неприйнятних практик.

Тематика журналу: *Електронні структура та властивості, Дефекти кристалічної ґратки, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною, Матеріали в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріали та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріали, Фізико-технічні основи експерименту та діагностики, Дискусійні повідомлення.*

Статті публікуються однією з двох мов: англійською (відається перевага) або українською.

Статті, в оформленні яких не дотримано наступних правил для опублікування в МфНТ, повертаються авторам без розгляду по суті. (Датою надходження вважається день повторного надання статті після дотримання зазначених нижче правил.)

1. Стаття має бути підписаною всіма авторами (із зазначенням їхніх адрес електронної пошти); слід вказати прізвище, ім'я та по батькові автора, з яким редакція буде вести листування, його поштову адресу, номери телефону та факсу й адресу електронної пошти.

2. Виклад матеріалу має бути чітким, структурованим (розділами, наприклад, «1. Вступ», «2. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), стислим, без довгих преамбул, відхилень і повторів, а також без дублювання в тексті даних таблиць, рисунків і підписів до них. Анотація та розділ «Висновки» мають не дублювати один одного. Числові дані слід наводити в загальноприйнятих одиницях.

3. Об'єм оригінальної (неоглядової) статті має бути не більше 5000 слів (з урахуванням основного тексту, таблиць, підписів до рисунків, списку використаних джерел) і 10 рисунків. **Об'єм оглядової статті** — до 10000 слів та 30 рисунків.

4. За потреби до редакції може надаватися друкований (A4, подвійний інтервал) примірник рукопису з ілюстраціями.

5. До редакції обов'язково надається (по e-mail) файл статті, набраний у текстовому редакторі Microsoft Word, з назвою, що складається з прізвища першого автора (латиницею), наприклад, Hotovchenko.docx.

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за **шаблоном**, який можна завантажити з сайту журналу, і містити 5–7 **індексів PACS** в редакції 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'. Тексти статей мають також містити **назву статті, список авторів, повні назви та поштові адреси установ**, в яких вони працюють, **анотацію статті** (200–250 слів), **5–7 ключових слів** двома мовами (англійською та українською), а заголовки таблиць і підписи до рисунків мають подаватися **як мовою рукопису, так і англійською мовою**; англійська анотація може бути представленою в більш розгорнутому варіанті (до 500 слів). Назва статті, її анотація та ключові слова мають не містити складні формули, математичні вирази чи позначення.

7. Електронні версії рисунків мають бути представленими у вигляді окремих файлів (у форматах TIF, EPS, JPG, PNG з розрізненням у 300–600 dpi) з назвами, що складаються з прізвища першого автора (латиницею) та номера рисунка, наприклад, Hotovchenko_fig2a.jpg. Додатково рисунки надаються у форматі програми, в якій вони створювалися.

8. Написи на рисунках (особливо на півтонових) слід по можливості замінити літерними позначеннями (набраними на контрастному фоні), а криві позначити цифрами або різними типами ліній/маркерів, які мають бути роз'ясненими в підписах до рисунків або в тексті. На графіках усі лінії/маркери мають бути достатньої товщини/розміру для якісного відтворення їх у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка — 12,7 см). Світlinи мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення під час зйомки бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані мовою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що відкладаються вздовж осей, і відділені комою їхні одиниці вимірювання.

9. Формули в текст треба вставляти за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office. **Вектори** слід набирати напівтовстим шрифтом без стрілок зверху.

10. Рисунки, таблиці, формули, а також підрядкові примітки (виноски) мають нумеруватися поспіль по всій статті.

11. Посилання на літературні джерела слід давати у вигляді порядкового номера, надрукованого в рядок у квадратних дужках. Список цитованої літератури складається по чергово за першою згадкою джерела. Приклади оформлення посилань наведено нижче (просимо звернути увагу на порядок розташування ініціалів і прізвищ авторів, бібліографічних відомостей і на розділові знаки, а також на необхідність зазначення **всіх** співавторів цитованої роботи та її ідентифікатора **DOI**, якщо він є):

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarel'nyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*. V (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;
<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Необхідною вимогою є також надання авторами додаткового списку цитованої літератури (**References**) в латинський транслітерації (система BGN/PCGN; рекомендовані транслітератори: <http://www.slovyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>).

Після транслітерованих назв книг, дисертацій, патентів та ін. слід у квадратних дужках наводити їхній англomовний переклад (див. приклади вище). При транслітерації статей з МФНТ слід використовувати написання П.І.Б. авторів, наведені лише в англomовному змісті відповідного випуску, і офіційну транслітеровану назву журналу (див. також першу сторінку кожної статті та сайт).

12. Коректура авторам надсилається електронною поштою у вигляді pdf-файлу після завершення етапу **рецензування**. На перевірку коректури авторам відводяться 5 робочих днів. Після закінчення зазначеного терміну стаття автоматично направляється до друку. Виправлення слід відмітити та прокоментувати в самому pdf-файлі або оформити у вигляді переліку виправлень (підписаного уповноваженим представником колективу авторів) і переслати електронною поштою на адресу редакції.

Електронний варіант статті надсилається на e-mail: mfint@imp.kiev.ua (з темою, що починається словом 'mfint'). Друкована версія рукопису (якщо у ній є потреба) надсилається за адресою: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, редакція МФНТ; бульвар Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна або відповідному регіональному редактору (див. сайт).

Автори можуть вільно завантажити pdf-файли опублікованих статей з сайту журналу (<https://mfint.imp.kiev.ua>), а також замовити друковані примірники випуску журналу зі своєю статтею, надіславши до редакції журналу разом з **коректурою відповідну заявку та квитанцію про оплату** друку необхідної кількості примірників випуску на умовах, аналогічних передплатним.

Відповідно до угод між редакцією МФНТ, засновниками та видавцем журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам, видавцю та редколегії право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами, і просить авторів відразу прикладати до рукопису «Угоду про передачу авторського права».

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_____», передаємо засновникам, видавцю та редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» (згідно з угодами між ними) право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб або організацій і принципів наукової етики. При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цього рукопису.

Підписи авторів: _____ (П.І.Б., дата, адреса, тел., e-mail)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 25.75.Nq, 71.27.+a, 71.30.+h, 72.80.Ga, 81.30.Hd

Зонна структура Діракових матеріалів із Габбардовою взаємодією

І. М. Карнаухов, К. Г. Левчук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Вивчено поведінку електронної рідини, визначеної на гексагональній і трикутній ґратницях з Габбардовим відштовхуванням у випадку напівзаповненої зони. Показано, що у полі сильної взаємодії відбувається фазовий перехід Мотта–Габбарда, основною особливістю якого у стані ізолятора є подвоєння комірки ґратниці. У стані діелектрика з напівзаповненням ферміони з імпульсами k і $k + \pi$ пов'язані через ефективне λ -поле. Щільність у спектрі квазічастинкових збуджень відкривається та відбувається фазовий перехід Мотта за критичного значення Габбардового відштовхування U_c ($U_c = 3,904$ та $U_c = 5,125$ — це розрахункові значення для гексагональної та трикутної ґратниць відповідно). Залежно від величини Габбардової взаємодії розраховано величину щільності у спектрі та енергію основного стану. Запропонований підхід універсальний, оскільки його можна реалізовувати незалежно від розмірності системи, типу і симетрії ґратниці.

Ключові слова: перехід Мотта, Габбардова взаємодія, гексагональна і трикутна ґратниці, ізолятор, фазовий перехід.

The behaviour of fermion liquid defined on hexagonal and triangular lattices with short-range repulsion at half filling is studied. In strong coupling limit, the Mott–Hubbard phase state is presented; the main peculiarity of insulator state is a doubled cell of the lattices. In the insulator state at half filling fermions with momenta k and $k + \pi$ are coupled via the effective λ -field, the gap

Corresponding author: Kateryna Hryhorivna Levchuk
E-mail: kgl.imp.nan@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. M. Karnaukhov and K. H. Levchuk, Electronic Band Structure of Dirac Materials with Hubbard Interaction, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 565–585 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0565](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0565)

in the spectrum of quasi-particle excitations opens and the Mott phase transition is occurred at a critical value of the one-site Hubbard repulsion U_c ($U_c = 3.904$ and $U_c = 5.125$ are calculated values for hexagonal and triangular lattices, respectively). Depending on the magnitude of the short-range repulsion, the gap in the spectrum and the energy of the ground state are calculated. The proposed approach is universal; it is implemented for an arbitrary dimension and symmetry of the lattice for fermions models with short-range repulsion.

Key words: the Mott phase transition, Hubbard interaction, hexagonal and triangular lattices, insulator, phase transition.

(Отримано 2 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Варто зазначити, що фазовий перехід Мотта в гексагональній ґратниці з Габбардовою взаємодією інтенсивно досліджують за допомогою числових розрахунків [1–7]. На жаль, ці обчислення не дозволяють прийти до висновку про безспіновий аналог цієї моделі з Габбардовим відштовхуванням безспінових ферміонів, що розміщені на сусідніх вузлах ґратниці. Моделювання, здійснене методом Монте-Карло різними авторами, дає результат для критичного значення Габбардової взаємодії, за якого відбувається фазовий перехід Мотта–Габбарда, дорівнює приблизно 4. Який саме фазовий перехід (першого чи другого роду) однозначно не встановлено! Незважаючи на велику зацікавленість до графену та матеріалів на його основі, фазовий перехід Мотта в моделю із взаємодією між найближчими сусідами на гексагональній ґратниці детально не вивчено. Нині нема відповіді на запитання: «За якого значення взаємодії між найближчими сусідами відкривається щілина у спектрі?». Необхідно знайти відповідь на це нагальне питання, оскільки стабільність стану графену (зі спектром Дірака у напівметалічному стані) також визначається відштовхуванням між ферміонами, розміщеними на найближчих сусідніх вузлах ґратниці.

Твердження, що симетрія захищає безщілинний фазовий стан, не можна вважати аргументом, водночас необхідно пам'ятати, що фаза ізолятора реалізується за рахунок Габбардового відштовхування. Особливості фазового переходу Мотта–Габбарда на трикутній ґратниці вивчено недостатньо (див. чисельні розрахунки в [8]). Проблема ще більше ускладнюється за тієї обставини, що у даному випадку мова йде про систему за наявності ефекту фрустрації. У нещодавніх роботах ми показали, що подвоєння комірки у разі фазового переходу є ключем до розуміння природи фазового переходу Мотта у взаємодійній електронній рідині, який визначають для різноманітних ґратниць та різних розмірностей системи [9–11].

2. ЗОННА СТРУКТУРА ДІРАКОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ГАББАРДОВОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

Нами проаналізовано фазовий перехід Мотта–Габбарда ферміонної рідини, заданий в гексагональній і трикутній ґратницях під дією Габбардовою відштовхування. Ця проблема фізично важлива, оскільки графен має гексагональну структуру, а електронна рідина, що взаємодіє на трикутній ґратниці, володіє ефектом фрустрації. Дослідження фазового переходу Мотта надзвичайно корисний для розуміння поведінки сильнокорельованих систем [12–15].

Незважаючи на навидовижу багату історію, дослідження фізичної природи або сценарію фазового переходу Мотта залишаються суперечливими. Навіть для найпростішого моделю Габбарда аналітично точне рішення може бути знайдено лише для одновимірної системи. Що стосується дво- і тривимірних систем, то задача визначення основного стану за допомогою такого моделю, коли Габбардове відштовхування $U \rightarrow \infty$, є надзвичайно складною в математичному відношенні проблемою. Фактично нині точна відповідь на це запитання відома лише для випадку одновимірної системи з напівзаповненою зоною.

У проведеному дослідженні наведено рішення однієї з важливих проблем: визначаємо сценарій фазового переходу Мотта–Габбарда та з'ясовуємо як відбувається цей фазовий перехід. У точці фазового переходу щільність відкривається за умови напівзаповнення, зазначений фазовий перехід аналогічний переходу Пайєрлса. Ефективне λ -поле визначається невідомою фазою. Ми визначили цю фазу, вона дорівнює π , що відповідає подвоєнню комірки. Однак мова не йде про вплив домішок на стабільність фазового стану.

3. РОЗРОБКА ДВОВИМІРНОГО МОДЕЛЮ ТА МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ФАЗОВОГО СТАНУ ЕЛЕКТРОННОЇ РІДИНИ НА РІЗНИХ ҐРАТНИЦЯХ З УРАХУВАННЯМ ГАББАРДОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

3.1. Метода розрахунку фазового стану електронної рідини

Будемо враховувати тільки вклад найближчих сусідів у формування енергетичних зон, тоді гамільтоніан у наближенні сильного зв'язку, визначений на двовимірній (гексагональній або трикутній) ґратниці, містить локальну Габбардову взаємодію і приймає вигляд:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} - \mu \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_j n_{j,\sigma}, \quad (1)$$

де t_{ij} — інтеграл перестрибування між найближчими сусідами, який також визначає ймовірність переходу-«стрибка» між сусідніми ато-

мами (атомами з різних підґратниць у випадку графену); $c_{j,\sigma}^\dagger(c_{j,\sigma})$ — оператори Фермі народження (знищення) електронів, визначені на вузлі j ґратниці, зі спіном $\sigma = \uparrow, \downarrow$; U — значення локальної Габбардової взаємодії, що визначається оператором густини $n_{j,\sigma} = c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$ — числовим оператором, який підраховує кількість електронів зі спіном σ на вузлі j ґратниці; μ — хемічний потенціал.

Для гексагональної ґратниці у випадку напівзаповнення хемічний потенціал μ дорівнює нулю, а у випадку трикутної ґратниці він відрізняється від нуля у безщилинному стані.

Сума $\langle i, j \rangle$ пробігає всі пари найближчих сусідів на стільниковій ґратниці. Гамільтоніян (1) є сумою трьох складових, які можна інтерпретувати так: перша

$$\mathcal{H}_{\text{kin}} = - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$$

визначає кінетичну енергію перестрибування електронів між найближчими сусідами. Оператор $c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$ знищує електрон на вузлі j на першому етапі та створює електрон на вузлі i на другому етапі. Таким чином, у сукупності оператор описує рух електрона зі спіном σ від вузла j до вузла i , а t_{ij} — кількість енергії, необхідної для здійснення стрибка; друга

$$\mathcal{H}_{\text{rep}} = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

враховує внутрішньовузельне відштовхування U електронів на одному вузлі j . Вона відповідає потенціальній енергії Габбардової взаємодії електронів. Оскільки не може бути більше одного електрона з визначеним спіном на кожному вузлі ґратниці, числові оператори $n_{j,\sigma}$ можуть приймати значення 0 або 1. Таким чином, добуток $n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$ приймає значення 1 лише, якщо у вузлі j знаходяться два електрони (один зі спіном $\uparrow$ і один зі спіном $\downarrow$), тому цей член описує притягання ($U < 0$) або відштовхування ($U > 0$) двох електронів; третя

$$\mathcal{H}_\mu = -\mu \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_j n_{j,\sigma},$$

— це додатковий оператор, пов'язаний з енергією хемічного потенціалу μ . Добуток μ і суми

$$\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_j n_{j,\sigma} = \sum_j (n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow}),$$

що підраховує загальну кількість електронів в системі, є енергією, яка необхідна для введення електронів у систему. Таким чином, третя складова описує повну енергію, необхідну для зведення усіх електронів, що існують, у стан системи. Вона зростає зі збільшенням кількості електронів, водночас за рахунок мінімізації енергії намагається зберег-

ти невелику загальну кількість електронів. Для канонічних систем, які ми вивчаємо у даній роботі, цей член приводить до зсуву енергії.

Саме врахування другої складової дозволяє описати більш реалістичний модель, який добре пояснює перехід Мотта (з провідного стану в діелектричний, що супроводжується утворенням (або збільшенням) щілини).

Для подальших досліджень розглянемо випадок, коли інтеграл перескоку між усіма найближчими сусідами $t_{ij} = 1$, тоді йому відповідає ширина зони $W = 2zt$, де z — кількість найближчих сусідів.

Оскільки звести гамільтоніян до діагонального виду можливо тільки для невеликої кількості вузлів N , необхідно скористатись чисельними методами. Зокрема, в нашій роботі застосовано детермінантну квантову методу Монте-Карло. Отже, слід матриці статистичної суми необхідно записати як визначник. Для цього гамільтоніян повинен складатись з білінійних членів виду $c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$, що не виконується для Габбардового члена $n_{j,\uparrow} n_{j,\downarrow}$. Тоді задача полягає у тому, щоб записати член четвертого степеню $c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow} c_{i,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow}$ білінійним способом. Один зі способів звести гамільтоніян (1) до такого вигляду — використати перетворення Габбарда–Стратоновича

$$\exp\left(-\frac{a}{2}x^2\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{y^2}{2a} - ixy\right) dy, \quad (2)$$

яке лінеаризує квадратичний член x^2 в експоненті за рахунок нової степені y , лінійно пов'язаної з x .

Скориставшись перетворенням Габбарда–Стратоновича (2), перевизначимо другу складову гамільтоніяна (1) — енергію взаємодії між найближчими сусідами. Введемо позначення $\chi_j^\dagger = c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow}$, $\chi_j = c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow}$ та зведемо зазначену складову гамільтоніяна (1) до квадратичної форми

$$\mathcal{H}_{\text{rep}} = U \sum_j n_{j,\uparrow} n_{j,\downarrow} = U \sum_j c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\downarrow} = -U \sum_j c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow} c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow} = -U \sum_j \chi_j^\dagger \chi_j. \quad (3)$$

Тоді відповідну електронну статистичну суму системи для заздалегідь визначеного гамільтоніяна можна записати так

$$Z = \exp(-\beta \mathcal{H}) = \exp\left[-\beta(\mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_\mu - U \sum_j \chi_j^\dagger \chi_j)\right], \quad (4)$$

де $\beta = 1/(k_B T)$, k_B — стала Больцманна, T — температура системи в її рівновазі.

Виконаємо перетворення Габбарда–Стратоновича (2) на квадратичному члені $\chi_j^\dagger \chi_j$, застосувавши комплексну заміну $a \leftarrow U/2$, $x \leftarrow 2\chi_j i$, $y \leftarrow \lambda_j$ в (3)

$$\exp(U \chi_j^\dagger \chi_j) = \frac{1}{\sqrt{\pi U}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\lambda_j \lambda_j^*}{U} + \lambda_j \chi_j^\dagger + \lambda_j^* \chi_j\right) d\lambda_j \quad (5)$$

і одержимо наступний вираз для статистичної суми заздалегідь визначеного гамільтоніяна (1)

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\pi U}} \exp \left[-\beta \left(\mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_{\mu} + \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\lambda_j \lambda_j^*}{U} - \lambda_j \chi_j^{\dagger} - \lambda_j^* \chi_j \right) d\lambda_j \right) \right], \quad (6)$$

Отже, ефективний гамільтоніян має вигляд

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_0 + \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\lambda_j \lambda_j^*}{U} - \lambda_j \chi_j^{\dagger} - \lambda_j^* \chi_j \right) d\lambda_j, \quad (7)$$

Ефективне поле λ_j ми запропонували задати у вигляді $\lambda_j = \lambda e^{iq_j}$, де λ — амплітуда, а q — фаза. Фазу визначаємо з умови мінімуму вільної енергії, а величина амплітуди визначає момент відкриття щілини, фазового переходу Габбарда–Мотта та величину щілини.

У квантовій теорії середнього поля підсумовування частот Мацубари є сумою за дискретними уявними частотами. Вона має наступний вигляд

$$s = -\frac{1}{\beta} \sum_n g(i\omega_n). \quad (8)$$

Метода оцінки підсумовування частот Мацубари полягає у використанні вагової функції Мацубари $n(i\omega) = (e^{i\beta\omega} + 1) - 1$ — функції розподілу Фермі–Дірака, яка має прості полюси, розташовані точно в $i\omega$. За допомогою вагової функції підсумовування формулу (8) можна замінити контурним інтегралом, що оточує уявну вісь

$$s = -\frac{1}{2\pi\beta} \oint g(i\omega)n(i\omega)d\omega. \quad (9)$$

Знаходимо прості полюси на частотах ферміонів $i\omega_n$ із функції зважування Мацубари $n(i\omega_n)$

$$e^{i\beta\omega_n} = -1 \quad \Rightarrow \quad \omega_n = (2n+1)\pi/\beta. \quad (10)$$

З урахуванням (1) і (3) дія має наступний вигляд

$$S = -k_B \sum_{\mathbf{k}} \sum_n \sum_{\gamma=1,2} \ln \left[\omega_n^2 + \varepsilon_{\gamma}^2(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \right] + \frac{|\lambda|^2}{U}, \quad (11)$$

де $\omega_n = T(2n+1)\pi$ — частоти Мацубари, квазічастинкові збудження $\pm\varepsilon_{\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ ($\gamma = 1, 2$) визначають ферміонні стани у λ -полі з ефективним гамільтоніяном (7), права частина (11) враховує подвоєння комірки, а ліва частина — ступінь свободи обертання. У наближенні сидлової точки λ є розв'язком наступного рівняння $\partial S / \partial \lambda = 0$. У разі

напівзаповнення рівняння, що відповідає мінімальній дії S , зводиться до такого за $T = 0$ К

$$\frac{2|\lambda|}{U} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma=1,2} \int \frac{\partial \varepsilon_{\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{\partial |\lambda|} d\mathbf{k}. \quad (12)$$

Рівняння (12) дозволяє визначити ефективну сталу λ для заданого значення Габбардової взаємодії U .

3.2. Модель електронної рідини на гексагональній ґратниці

Графен має двовимірну кристалічну структуру, вибудовану з атомів вуглецю, які розміщені у вузлах ґратниці за зразком «бджолиних стільників» (рис. 1, а). Структура графену утворена двома еквівалентними трикутниками підґратниці — в одній атоми «сорт» А, а в іншій — атоми «сорт» В, які взаємно проникають одна в одну. Атоми однієї підґратниці (червоні кульки) позначено літерою А, а атоми іншої підґратниці (зелені кульки) позначено літерою В (рис. 1, б). Вектори трьох найближчих сусідів до цих атомів, що з'єднують даний атом вуглецю з однією підґратниці з трьома найближчими сусідами, що належать іншій підґратниці, визначимо наступним чином

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1(0, 0); \quad \mathbf{a}_2(\sqrt{3}/2, -1/2); \quad \mathbf{a}_3(-\sqrt{3}/2, -1/2); \\ \mathbf{b}_1(\sqrt{3}/2, 1/2); \quad \mathbf{b}_2(0, 0); \quad \mathbf{b}_3(-\sqrt{3}/2, 1/2). \end{aligned} \quad (13)$$

На рисунку 1, в показано вектори оберненої ґратниці

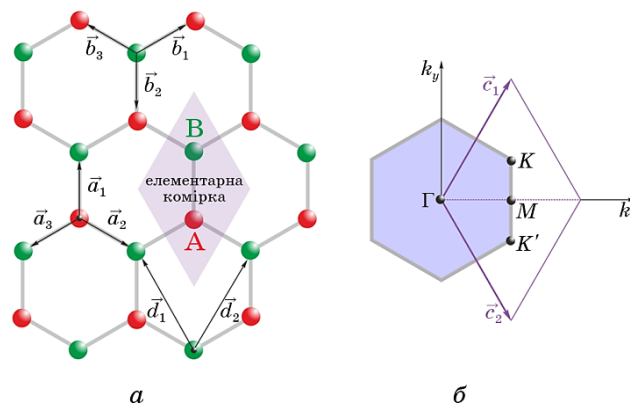


Рис. 1. Кристалічна структура графену як сукупність трикутних підґратниць А і В (а) та Бріллюенова зона (б), що є правильним шестикутником.

Fig. 1. Crystal structure of graphene as a set of triangular sublattices A and B (a) and the Brillouin zone (b), which is a regular hexagon.

$$\mathbf{c}_1 = 2\pi(1/3, \sqrt{3}/3); \quad \mathbf{c}_2 = 2\pi(1/3, -\sqrt{3}/3), \quad (14)$$

на яких побудовано примітивну комірку оберненої ґратниці, Бріллюєнову зону (фіолетовий правильний шестикутник та точки симетрії: Γ — центр зони; K і K' — «Діракові» точки в кутах Бріллюєнової зони; M розташована в центрі сторони шестикутника. Точки Дірака утворюють шестикутну ґратницю, аналогічну ґратниці графену.

Оскільки ефективне поле λ_j задане у вигляді $\lambda_j = \lambda \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{j})$, тому розв'язок для λ -поля не змінює кіральну симетрію моделю, якщо $\mathbf{q}(0, 0)$, $\mathbf{q}(2\pi/\sqrt{3}, 0)$ або $\mathbf{q}(0, 2\pi)$. Чисельні розрахунки гамільтоніяна (1), визначеного на гексагональній і трикутній ґратницях, показали, що тривіальний розв'язок $\mathbf{q}(0, 0)$ описує невзаємодійну електронну рідину зі зміщеними гілками квазічастинкових збуджень. Тому далі розглянемо стан електронної рідини, коли $\mathbf{q}(0, \pi)$, що визначає новий фазовий стан з перенормованим спектром.

Враховавши рішення, коли $\mathbf{q}(2\pi/\sqrt{3}, 0)$ або $\mathbf{q}(0, 2\pi)$, розглянемо розв'язок гамільтоніяна (7), який визначений на гексагональній ґратниці як низькоенергетичний ефективний гамільтоніан $\mathcal{H}_{eff}$. Гамільтоніан графену має вигляд

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{H}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}, \quad \mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & -w(\mathbf{k}) \\ -w^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

а ефективний гамільтоніан, що визначається λ -полем, напишемо так

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\dagger \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}},$$

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} 0 & -w(\mathbf{k}) & \lambda & 0 \\ -w^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & \lambda^* \\ \lambda^* & 0 & 0 & -w(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \\ 0 & \lambda & -w^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

де $\Psi_{\mathbf{k}} = (c_{A,\sigma\mathbf{k}}^\dagger, c_{B,\sigma\mathbf{k}}^\dagger)$ і $\Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = (c_{A,\sigma\mathbf{k}}^\dagger, c_{B,\sigma\mathbf{k}}^\dagger, c_{A,-\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q})}^\dagger, c_{B,-\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q})}^\dagger)$ — хвильові функції, $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор,

$$w(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j) = 1 + e^{i(k_x \sqrt{3}/2 - k_y/2)} + e^{-i(k_x \sqrt{3}/2 + k_y/2)} =$$

$$= 1 + 2e^{-ik_y/2} \cos(k_x \sqrt{3}/2);$$

$$w^*(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_j) = e^{i(k_x \sqrt{3}/2 + k_y/2)} + 1 + e^{-i(k_x \sqrt{3}/2 - k_y/2)} =$$

$$= 1 + 2e^{ik_y/2} \cos(k_x \sqrt{3}/2);$$

$$w(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = 1 + 2e^{-i(k_y + q_y)/2} \cos[(k_x + q_x)\sqrt{3}/2];$$

$$w^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = 1 + 2e^{i(k_y + q_y)/2} \cos[(k_x + q_x)\sqrt{3}/2],$$

$$\text{і } w(k_x + 2\pi/\sqrt{3}, k_y) = w(k_x, k_y + 2\pi).$$

У випадку напівзаповнення хемічний потенціал дорівнює нулю для довільних λ і $\mathbf{q}$, а спектр збудженої квазічастинки $\pm \varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ симетричний відносно нульової енергії. Електронний спектр безспінового графену згідно (15)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = & \pm [3 + 2 \cos((k_x + q_x)\sqrt{3}) + \\ & + 4 \cos((k_x + q_x)\sqrt{3}/2) \cos((k_y + q_y)/2)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Енергія збудженого спектру з урахуванням ефективного поля λ_j

$$E(U(\lambda)) = \frac{1}{2} \iint \sum_{k_x, k_y} \varepsilon_\gamma f_F(\varepsilon_\gamma) dk_x dk_y + \frac{\lambda^2}{U}, \quad (18)$$

де $f_F(\varepsilon_\gamma) = (e^{\beta \varepsilon_\gamma} + 1)^{-1}$ — функція розподілу частинок (функція Фермі).

Як відомо, електронний спектр графену (17) без урахування взаємодії між ферміонами має дві гілки та утворює просторовий шестикутник, обмежений першою Бріллюєнвою зоною (рис. 2). Він розміщений відносно вертикальної осі на рівні енергії Фермі. Водночас ці поверхні є структурою валентної зони (всередині Бріллюєнвої зони — помаранчева на рис. 2) і зони провідності (за межами Бріллюєнвої зони — блакитна на рис. 2), котрі знаходяться у контакті в шести точках Дірака (в кутах першої Бріллюєнвої зони). Валентна зона повністю заповнена ферміонами, а зона провідності порожня. Рівень Фермі знаходиться у точках дотику цих зон.

Введення ефективного λ -поля дозволило вилучити виродження

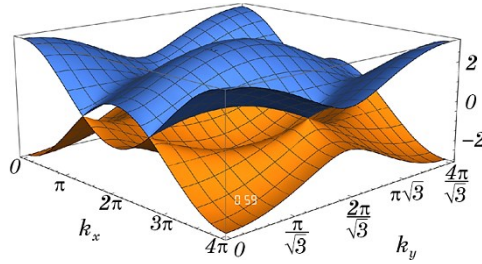


Рис. 2. Спектр ферміонів, розрахований на гексагональній ґратниці без урахування ефективного поля (безщільний стан).

Fig. 2. The spectrum of fermions calculated on a hexagonal lattice without taking into account the effective field (gapless state).

електронного спектра за спіном (16) і одержати енергетичний спектр

$$\varepsilon_{1,2}^2(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \left(|w(\mathbf{k})|^2 + |w(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2 + 2|\lambda|^2 \pm \sqrt{\left(|w(\mathbf{k})|^2 - |w(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2 \right)^2 + 4|\lambda|^2 |w(\mathbf{k}) + w(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2} \right) \quad (19)$$

Лише для кожної окремої пари значень $\mathbf{q}$ -вектора в енергетичному спектрі (19) зберігається його кіральність. За половинного заповнення спектр квазічастинкових збуджень $\varepsilon_{1,2}^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ симетричний відносно нульової енергії для довільного λ , він має чотири різних гілки, що виникли в результаті подвоєння комірки у фазі ізолятора. Поведінка низької енергії гілки спектра визначають фазовий стан електронної рідини. Таким чином, за $0 < \lambda < 1$ спектр безщільний, за $\lambda_s = 1$ відкривається щілина, величина щілини $\Delta = 2(\lambda - 1)$.

Під дією λ -поля комірка ґратниці подвоюється і формується чотири різних гілки квазічастинкових збуджень. У безщільній фазі зі зростанням λ від 0 до 1 низькоенергетичний спектр перебудовується. Відстані між трьома точками Дірака–Бріллюена на одній прямій по осі ординат (k_y) для кожної з пар поступово зближуються по осі абсцис (k_x) і, коли $\lambda_s = 1$, ці точки Дірака вишиковуються в лінію. Таким чином, контакт між низькоенергетичними зонами в момент відкриття щілини відбувається по двох паралельних лініях (рис. 3).

Величина щілини Δ визначається величиною взаємодії U . З подальшим зростанням амплітуди ефективного поля λ відбувається перехід Мотта–Габбарда, електронна рідина переходить у стан діелектрика, а щілина збільшується (рис. 4).

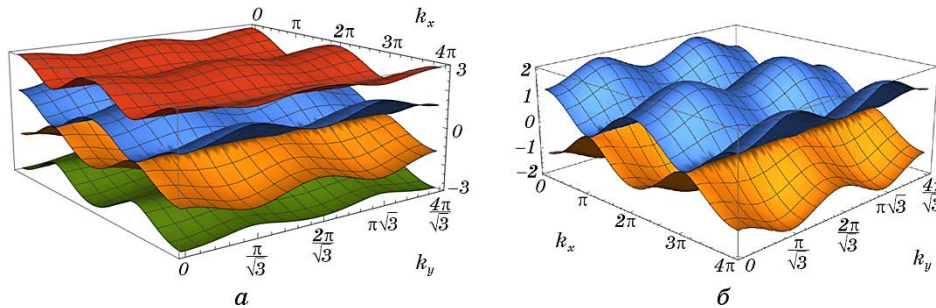


Рис. 3. Повний (а) та низькоенергетичний (б) спектри ферміонів, розраховані на гексагональній ґратниці з урахування ефективного поля ($\lambda_s = 1$). Стан, коли щілина відкривається.

Fig. 3. Full (a) and low-energy (b) spectra of fermions calculated on a hexagonal lattice taking into account the effective field ($\lambda_s = 1$). The condition when a gap opens.

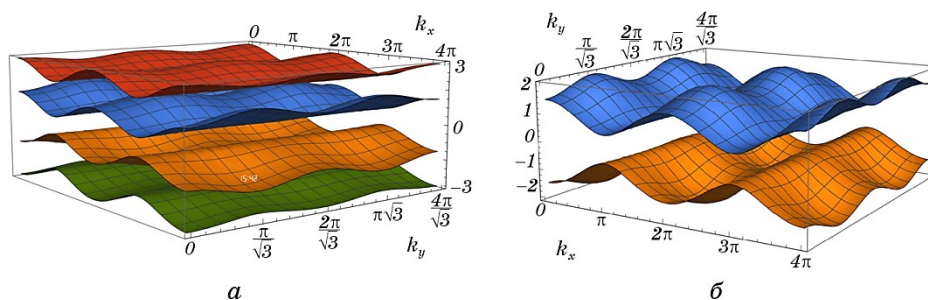


Рис. 4. Повний (а) та низькоенергетичний (б) спектри ферміонів, розраховані на гексагональній ґратниці з урахування ефективного поля ($\lambda = 1,5$). Величина щілини $\Delta = 1$.

Fig. 4. Full (a) and low-energy (b) spectra of fermions calculated on a hexagonal lattice taking into account the effective field ($\lambda = 1.5$). The size of the gap is $\Delta = 1$.

3.3. Модель електронної рідини на трикутній ґратниці

У цьому підрозділі розглянемо поведінку електронної рідини, яка описується гамільтонієм (1), заданим на трикутній ґратниці.

Розглянемо систему взаємодійних електронів у трикутній ґратниці (рис. 5). Така ґратниця має ефект фрустрації — явище, за якого геометричні властивості кристалічної ґратниці такі, що через наявність протидійних міжатомових сил неможлива одночасна мінімізація енергії взаємодії (рис. 5, б). Це може привести до сильно виродженого базового стану, за якого система буде володіти ненульовою ентропією навіть за нульової температури. Тобто, система не може бути повністю «заморожена», оскільки вона не має єдиного базового стану, тому рух на молекулярному рівні продовжується навіть за відсутності надходження енергії.

Вектори шести найближчих сусідів (рис. 5, а) до даного атома визначимо наступним чином

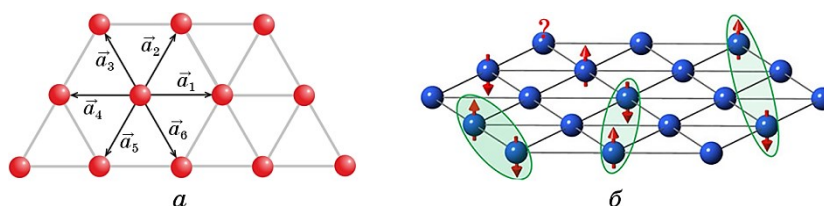


Рис. 5. Кристалічна структура (а) та ефект фрустрації (б) трикутної ґратниці.

Fig. 5. Crystal structure (a) and frustration effect (b) of a triangular lattice.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1(1, 0); \quad \mathbf{a}_2(1/2, \sqrt{3}/2); \quad \mathbf{a}_3(-1/2, \sqrt{3}/2); \\ \mathbf{a}_4(-1, 0); \quad \mathbf{a}_5(-1/2, -\sqrt{3}/2); \quad \mathbf{a}_6(1/2, -\sqrt{3}/2). \end{aligned} \quad (20)$$

Врахувавши рішення, коли $\mathbf{q}(2\pi, 0)$ або $\mathbf{q}(0, 2\pi/\sqrt{3})$, розглянемо розв'язок гамільтоніана (7), який визначений на трикутній ґратниці як ефективний гамільтоніан $\mathcal{H}_{eff}$.

Акцентуємо увагу на фазовому стані електронної рідини за половинного заповнення. Значення $\mathbf{q}(2\pi, 0)$ і $\mathbf{q}(0, 2\pi/\sqrt{3})$ не порушують кіральної симетрії фазових станів, що розглядаються.

У наближенні сильного зв'язку з урахуванням перескоку тільки між найближчими сусідами спектер одночастинних збуджень має вигляд

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) = w(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^6 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j) = e^{ik_x} + e^{-ik_x} + e^{i(k_x+k_y\sqrt{3})/2} + e^{-i(k_x+k_y\sqrt{3})/2} + \\ + e^{i(-k_x+k_y\sqrt{3})/2} + e^{i(k_x-k_y\sqrt{3})/2} = 2 \cos k_x + 4 \cos(k_x/2) \cos(k_y\sqrt{3}/2). \end{aligned} \quad (21)$$

де $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор і $w(k_x + 2\pi, k_y) = w(k_x, k_y + 2\pi/\sqrt{3})$.

Ефективний гамільтоніан трикутної ґратниці, що визначається λ -полем, записується у вигляді

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\dagger \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}, \quad \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} -w(\mathbf{k}) & \lambda \\ \lambda & -w(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad (22)$$

де $\Psi_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = (c_{\mathbf{ok}}^\dagger c_{-\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q})}^\dagger)$ — хвильові функції, $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор, $w(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = 2 \cos(k_x + q_x) + 4 \cos((k_x + q_x)/2) \cos((k_y + q_y)\sqrt{3}/2)$.

Скориставшись тим самим формалізмом, що і для гексагональної ґратниці, розрахуємо фазовий перехід Мотта–Габбарда в модель з гамільтоніаном (1). Спектер збудженої квазічастинки $\pm \varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ асиметричний відносно хемічного потенціалу. Електронний спектер трикутної ґратниці згідно (22)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \left(w(\mathbf{k}) + w(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \pm \sqrt{[w(\mathbf{k}) - w(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^2 + 4\lambda^2} \right) = \\ = -2 \cos k_x \pm \sqrt{16 \cos^2(k_x\sqrt{3}) \cos^2(k_y\sqrt{3}/2) + \lambda^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Хвильовий вектор $\mathbf{q}$ має нетривіальні розв'язки: $\mathbf{q}(2\pi, 0)$ і $\mathbf{q}(0, 2\pi/\sqrt{3})$, які відповідають подвоєнню комірки. Енергія збудженого спектра без урахування ефективного поля λ_j

$$E(U(\lambda)) = \iint \sum_{k_x k_y} \varepsilon_\gamma f_F(\varepsilon_\gamma) dk_x dk_y + \frac{\lambda^2}{U} + \mu, \quad (24)$$

де $f_F(\varepsilon_\gamma) = [\exp(\beta(\varepsilon_\gamma - \mu)) + 1]^{-1}$ — функція розподілу частинок (функція Фермі).

Досліджено фазовий перехід у напівзаповненій електронній рідині на трикутній ґратниці під дією локального Габбардового відштовхування U . Потенціал взаємодії між найближчими сусідами приводить до якісної зміни електронного спектра. Якщо $\lambda = 0$ енергетична зона має одну гілку (рис. 6), яка з урахуванням локального Габбардового відштовхування перебудовується у дві гілки, тобто енергетичний спектр подвоюється (рис. 7). В ізоляторному стані ці дві гілки спектра розділяє щілина (рис. 8). Спектр залишається асиметричним відносно нульової енергії як у безщілинному стані (рис. 7), так і в щілинному стані (рис. 8).

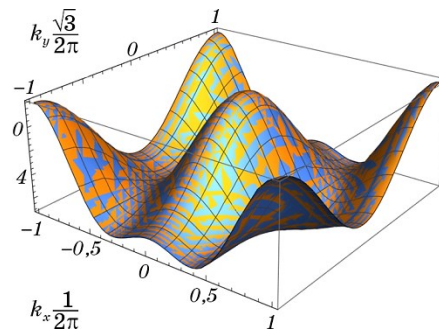


Рис. 6. Спектр електронів, розрахований на трикутній ґратниці без урахування ефективного поля (безщілинний стан).

Fig. 6. The spectrum of electrons calculated on a triangular lattice without taking into account the effective field (gapless state).

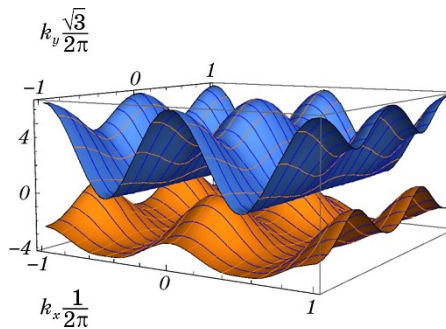


Рис. 7. Спектр електронів, розрахований на трикутній ґратниці з урахування ефективного поля ($\lambda_c = 2$). Стан, коли щілина відкривається.

Fig. 7. Spectrum of electrons calculated on a triangular lattice taking into account the effective field ($\lambda_c = 2$). The condition when a gap opens.

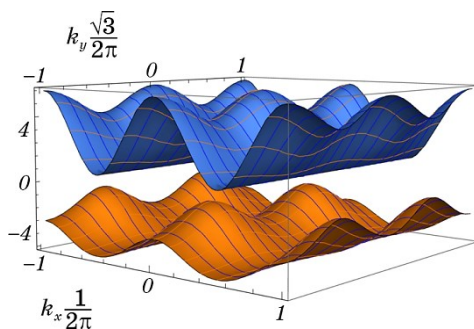


Рис. 8. Спектр електронів, розрахований на трикутній ґратниці з урахуванням ефективного поля ($\lambda = 2,5$). Величина щілини $\Delta = 1$.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕХОДУ МОТТА–ГАББАРДА НА ДВОВИМІРНИХ КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТНИЦЯХ

4.1. Поведінка електронної рідини на гексагональній ґратниці

Проведені чисельні розрахунки і дослідження показали, що поведінка електронної рідини гексагональної ґратниці (рис. 9) нетривіальна поблизу точки фазового переходу в ізоляторному стані. Рівняння (12) пов'язує значення λ і U , так U має по два розв'язки, коли $3,904 < U < 5,767$ ($\lambda \leq 2,484$), і один розв'язок, коли $U > 5,767$ ($\lambda > 2,484$). Як зазначалось вище, щілина відкривається, коли $\lambda_s = 1$, цій точці відповідає Габбардове відштовхування $U_s = 4,108$.

Отже, щілина Δ з'являється внаслідок подвоєння комірки гексагональної ґратниці (в елементарній комірни графену у діелектричній фазі перебувають 4 атоми) у випадку зміни фази ефективного поля на одному з двох напрямків $\mathbf{q}(0, 2\pi)$ або $\mathbf{q}(2\pi/\sqrt{3}, 0)$. Коли λ змінюється від 1,110 до 0, перший розв'язок для U змінюється в інтервалі $4,108 < U < 5,767$, чому відповідає безщілинний стан (зелена крива на рис. 9–11). Для $\lambda > 1$ другий розв'язок описує стан ізолятора (див. рис. 9).

За $T = 0$ К стабільний фазовий стан визначається мінімальною енергією електронної рідини, її фазовий стан визначається енергією основного стану для різних значень U . Розрахунки густини енергії основного стану показано на рис. 11: крива високої енергії описує напівметалічний стан (зелена крива на рис. 9–11), нестабільний стан (синя крива на рис. 9–11), а крива низької енергії визначає стабільний стан ізолятора (червона крива на рис. 9–11).

Ми одержали, що стан ізолятора на інтервалі $1 < \lambda < 1,11$ нестабільний (синя крива на рис. 9). Згідно розрахункам стабільний стан ізолятора починається з найнижчої точки Габбардового відштовхування, коли $U_c = 3,904$ (див. рис. 9). У цій точці величина щілини

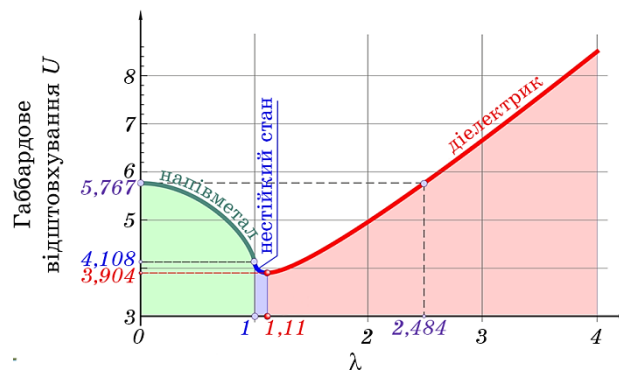


Рис. 9. Габбардова взаємодія U як функція λ , розрахована на гексагональній ґратниці.

Fig. 9. Hubbard interaction U as a function λ calculated on a hexagonal lattice.

дорівнює $\Delta_c = 0,22$ (рис. 10) — це мінімальне значення щілини, в границі U -нескінченність $\Delta \rightarrow U$. Зазвичай, перехід Мотта, розрахований на ґратницях з простою симетрією, — це фазовий перехід другого роду [2], [13], [14], але у гексагональній ґратниці фазовий перехід у стані діелектрика — перехід першого роду, коли $U_c = 3,904$.

Ми показали, що нетривіальне рішення для хвильового вектора $\mathbf{q}$ відповідає мінімуму енергії моделі (12). За напівзаповнення електронна рідина на гексагональній ґратниці зі слабким Габбардовим відштовхуванням знаходиться у стійкому напівметалічному стані. На границі сильної взаємодії присутній фазовий стан діелектрика Мотта.

З числових розрахунків кластерної теорії збуджень моделі Габбарда, яка визначена на гексагональній ґратниці, випливає, що точка фазового переходу відповідає критичному значенню локальної Габбардової взаємодії U_c : $U_c = 3,78$ [1], $U_c = 3,869$ [3], $U_c = 4,5 \pm 0,5$ [4], у діапазоні 4–5 [5], найшвидше, значення U_c близьке до 4. Дивовижно, але одержана нами величина Габбардової взаємодії ($U_c = 3,904$) збіглася з чисельними результатами інших авторів. А оскільки запропонована нами метода є частково аналітичною, то дозволяє також проаналізувати (зрозуміти) фізику переходу Мотта–Габбарда.

До того ж, природу фазового переходу між цими двома станами до цих пір не встановлено; питання про порядок фазового переходу залишається відкритим. Згідно [2] перехід між фазовими станами напівметал і діелектрик здійснюється через щілинну спінову рідинну фазу в режимі проміжної взаємодії $3,5 < U < 4,3$. У даному випадку цей перехід є фазовим переходом першого роду. Числові розрахунки інших авторів (див. наприклад [1, 3–6]) показують, що

має місце фазовий перехід другого роду.

4.2. Поведінка електронної рідини на трикутній ґратниці

На відміну від гексагональної ґратниці, у якій хемічний потенціал дорівнює нулю, у трикутній — хемічний потенціал монотонно спадає від максимального значення $\mu_0 = 0,842$, коли $\lambda = 0$, до нуля, коли $\lambda_c = 2$. Якщо $\lambda_c = 2$ щілина у спектрі відкривається і хемічний потенціал заморожується на нулі для довільного $\lambda \geq 2$ (рис. 12).

Як і в гексагональній ґратниці, поведінка електронної рідини нетривіальна поблизу точки фазового переходу ($\lambda_c = 2$, $U_c = 5,125$, $E_c = -1,951$). Згідно рівності (12) локальне Габбардове відштовхування



Рис. 10. Залежність величини щілини Δ від Габбардової взаємодії U , розрахованої на гексагональній ґратниці.

Fig. 10. The dependence of a gap size Δ on the Hubbard interaction U calculated on a hexagonal lattice.



Рис. 11. Залежність густини енергії основного стану E від величини Габбардової взаємодії U , розрахованої на гексагональній ґратниці.

Fig. 11. The dependence of the energy density of the ground state E on the magnitude of the Hubbard interaction U calculated on a hexagonal lattice.

U має два розв'язки (рис. 13), якщо $5,125 < U \leq 5,507$ ($\lambda \leq 2,211$) та один розв'язок, якщо $U > 5,507$ ($\lambda > 2,211$).

Але, якщо λ досягає значення $\lambda_c = 2$, щілина відкривається (рис. 14), в цей момент енергія дорівнює $E_c = -1,951$ (рис. 15). Коли λ змінюється від 2 до 0, перше рішення для U змінюється в інтервалі $5,125 < U < 5,507$, що відповідає безщілинному стану (зелена крива на рис. 13–15).

Для всіх $\lambda \geq 2$ щілина Δ відкривається і дорівнює $\Delta = 2(\lambda - 2)$, у результаті чого відбувається перехід Мотта у фазовий стан діелектрика (рис. 14). Коли $\lambda \geq 2$ друге рішення описує стан з розривом неперервності (червона крива на рис. 13–15).

Стійкий фазовий стан визначає мінімальна енергія електронної рідини. Розрахунки густини енергії основного стану показано на

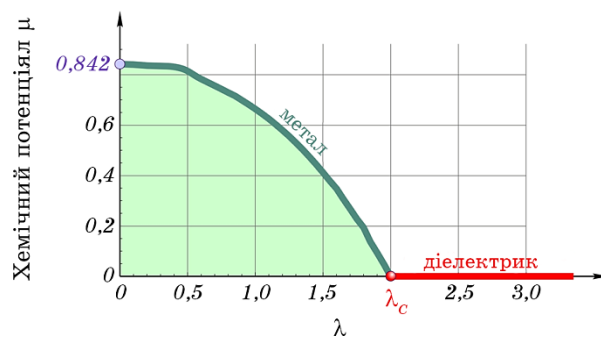


Рис. 12. Хемічний потенціал μ як функція λ , розрахованої на трикутній ґратниці.

Fig. 12. Chemical potential μ as a function λ calculated on a triangular lattice.

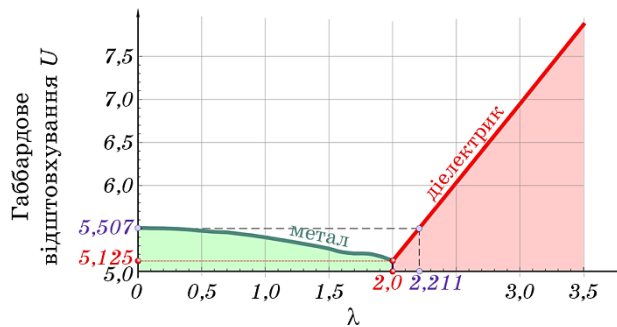


Рис. 13. Габбардова взаємодія U як функція λ , розрахована на трикутній ґратниці.

Fig. 13. Hubbard interaction U as a function of λ calculated on a triangular lattice.

рис. 15: крива високої енергії від $E_0 = -1,977$ до $E_p = -2,011$ описує нестабільний стан, крива з нижчою енергією визначає стабільний стан діелектрика. Згідно розрахункам стабільний стан ізолятора починається з точки відгалуження, коли $U_c = 5,125$ (див. рис. 13). У цій точці величина щілини дорівнює нулю (див. червону криву на рис. 14). Чисельні розрахунки фазового переходу Мотта–Габбарда з парамагнетного стану металу в стан діелектрика з подвоєною коміркою показує, що це фазовий перехід другого роду. Критичне зна-



Рис. 14. Залежність величини щілини Δ від Габбардової взаємодії U , розрахованої на трикутній ґратниці.

Fig. 14. The dependence of a gap size Δ on the Hubbard interaction U calculated on a triangular lattice.

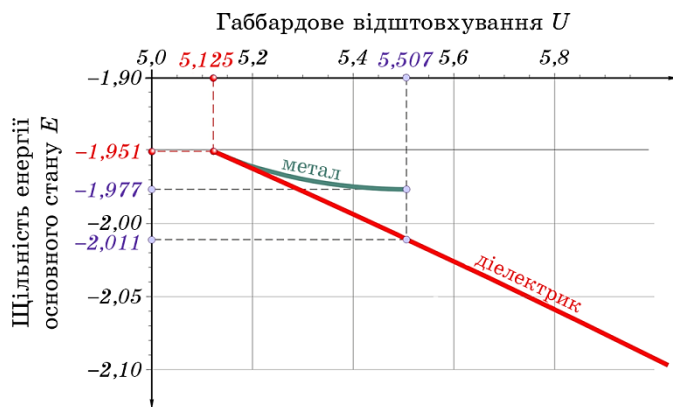


Рис. 15. Залежність густини енергії основного стану E від величини Габбардової взаємодії U , розрахованої на трикутній ґратниці.

Fig. 15. The dependence of the energy density of the ground state E on the magnitude of the Hubbard interaction U calculated on a triangular lattice.

чення взаємодії між найближчими сусідами дорівнює $U_c = 5,125$ (див. рис. 15).

Таким чином, фазовий перехід Мотта відбувається за одним сценарієм незалежно від симетрії ґратниці; а саме перехід із стану парамагнетного металу (або напівметалу в гексагональній ґратниці) у стан ізолятора, в якому елементарна комірка подвоюється. Фазова діаграма основного стану Габбардового моделю, яка задана на трикутній ґратниці, не враховує фазовий перехід в антиферомагнетний стан у розрахунках, поданих в [16, 17]. Чисельні розрахунки дають наступні значення критичних значень локального Габбардового відштовхування: $U_c = 7,5$ [16], $U_c = 7,4$ [17] у випадку фазового переходу з парамагнетного стану металу в стан немагнетного ізолятора.

Наші розрахунки показали, що фазовий перехід з парамагнетної металевої фази в діелектричну фазу відбувається з подвоєнням комірки, як і у випадку інших симетрій ґратниці та розмірності системи [2, 3, 5, 13, 14].

5. ВИСНОВКИ

У представлений роботі проведено дослідження однозонного двовимірного моделю Габбарда в рамках теорії наближення середнього поля *аналітичною методою* із застосуванням чисельних розрахунків. Поряд з цим, існує ціла низка досліджень такого ж моделю *числовою методою* кластерної теорії збуджень, що також обмежується розглядом взаємодії найближчих сусідів. За такою методою двовимірну ґратницю розбивають на кластери, що утворюють надґратницю. Методом точної діагоналізації визначають повний набір власних векторів та власних значень окремих кластерів.

Запропонований підхід, що поєднує аналітичну методу та чисельні розрахунки, універсальний, оскільки його можна реалізовувати незалежно від розмірності системи, типу і симетрії ґратниці.

Залежно від величини Габбардового відштовхування розраховано величину щільності у спектрі та енергію основного стану.

1. У випадку кінцевого значення взаємодії на вузлі $U > U_c$ і напівзаповнення електрони з різними імпульсами, зсунутими на π , утворюють щільовий спектр квазічастинкових збуджень.
2. Стабільний стан діелектрика характеризується подвоєнням комірки ґратниці, яке є універсальною характеристикою (для різних розмірностей систем, типів і симетрії ґратниці) стану діелектрика.
3. Розрахункові значення U_c ($U_c = 3,904$ для гексагональної і $U_c = 5,125$ для трикутної ґратниці) добре узгоджуються з числовими розрахунками моделю Габбарда на гексагональній ґратниці.
4. Дослідження показали, що в гексагональній ґратниці існує фазовий перехід Мотта–Габбарда першого роду з напівметалічного фазового стану в стан ізолятора, а у трикутній ґратниці — фазовий пе-

рехід другого роду. Водночас виникають запитання про фазову діаграму основного стану моделю Габбарда на трикутній ґратниці, оскільки фазовий стан ізолятора з подвоєнням комірки чисельно досі не досліджено.

Запропоновано підхід, що уможливило описати фазу Мотта–Габбарда, тобто перехід для моделей електронів із взаємодією між найближчими сусідами для довільних розмірностей системи, типу та симетрії ґратниці.

ПОДЯКИ

Роботу виконано за підтримки програм Національної академії наук України КПКВК 6541030 за відомчою тематикою «Самоорганізація структури, електронна будова та фізичні властивості новітніх металовмісних матеріалів» (державний реєстраційний № 0122U002396) на 2022–2026 рр. та КПКВК 6541230 за програмно-цільовою конкурсною тематикою «Фізичне підґрунтя розробки матеріалів задля еластокалоричного охолодження (ЕЛАСТ)» (державний реєстраційний № 0122U001169) на 2022–2023 рр.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Fakher F. Assaad and Igor F. Herbut, *Phys. Rev. X*, **3**, Iss. 3, Article number: 0310102013 (2013).
2. Z. Y. Meng, T. C. Lang, S. Wessel, F. F. Assaad, and A. Muramatsu, *Nature (London)*, **464**: 847 (2010).
3. S. Sorella, Y. Otsuka, and S. Yunoki, *Sci. Rep.*, **2**, Article number: 992 (2012).
4. S. Sorella and E. Tosatti, *Europhys. Lett.*, **19**, No. 8: 699 (1992).
5. T. Paiva, R. T. Scalettar, W. Zheng, R. R. P. Singh, and J. Oitmaa, *Phys. Rev. B*, **72**, Iss. 8: Article number: 085123 (2005).
6. Igor F. Herbut and Masaki Oshikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, Article number: 146401 (2006).
7. Lufeng Zhang, Chi Ma, and Tianxing Ma, *Phys. Status Solidi*, **15**, Iss. 9, Article number: 2100287 (2021).
8. S.-P. Shen, J.-C. Wu, J.-D. Song, X.-F. Sun, Y.-F. Yang, Y.-Sh. Chai, D.-Sh. Shang, Sh.-G. Wang, J. F. Scott, and Young Sun, *Nat. Commun.*, **7**, Article number: 10569 (2016).
9. I. N. Karnaukhov, *Ann. Phys.*, **433**, Article number: 168308 (2020).
10. I. N. Karnaukhov, *Sci. Rep.*, **11**, Article number: 5842 (2021).
11. Ming-Huan Zeng, Tianxing Ma, and Y.-J. Wang, *Phys. Rev. B*, **105**, 035155 (2022).
12. D. P. Arovas, E. Berg, S. A. Kivelson, and S. Raghu, *Annu. Rev. Condensed Matter Phys.*, **13**, 239 (2022).
13. I. N. Karnaukhov, *Annals of Physics*, **434**, 168637 (2021).
14. M. Cyrot, *J. Phys. (Paris)*, **33**, No. 1: 125 (1972).
15. Kuang-Ting Chen and Yu-Ju Chiu, *Spinless Fermions with Repulsive*

- Interactions* (Cambridge: MIT, 2010).
16. T. Yoshioka, A. Koga, and N. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, Article number: [036401 \(2009\)](#).
 17. J. Kokalj and R. H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, Article number 206402 (2013).

PACS numbers: 34.20.Cf, 68.35.Np, 68.65.-k, 73.20.Qt, 73.50.Bk

Розмірні залежності Гамакєрова параметра та вільної енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії для системи двох сферичних металевих наночастинок

Н. А. Смирнова, А. В. Коротун, І. М. Тітов*

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*
**UAD Systems,
вул. Олександрівська, 84,
69002 Запоріжжя, Україна*

В рамках моделю Друде для діелектричної функції та з урахуванням об'ємного та поверхневого механізмів релаксації одержано вирази для розмірних залежностей Гамакєрова параметра та вільної енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії сферичних металевих наночастинок. Показано, що розбіжність в одержаних співвідношеннях не має жодних наслідків, оскільки значення параметрів, за яких має місце «ультрафіолетова катастрофа», відповідають ситуаціям, які не представляють практичного інтересу. Розрахунки Гамакєрова параметра та вільної енергії проводилися для наночастинок золота, міді, платини й алюмінію різних радіусів, розташованих на різних віддальх одна від одної, в області частот, що має практичний інтерес. Встановлено, що розмірні ефекти найбільш яскраво проявляються на відносно невеликих віддальх між металевими частинками, тоді як зі збільшенням віддалі між ними має місце істотне послаблення Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Продемонстровано, що істотна відмінність у величині ефективної швидкості релаксації має наслідком той факт, що Гамакєрів

Corresponding author: Коротун Андрій Віталійович
E-mail: andko@zp.edu.ua

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*
**UAD Systems,
84 Olexandrivska Str., UA-69002 Zaporizhzhia, Ukraine*

Citation: N. A. Smirnova, A. V. Korotun, and I. M. Titov, Size Dependences of Hamaker's Parameter and Free Energy of Van der Waals Interaction for System of Two Spherical Metal Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 587–599 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0587](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0587)

параметер для частинок різних металів сягає максимуму за різних розмірів частинок. З'ясовано, що для наночастинок досліджуваних металів зі збільшенням радіуса зменшується величина вільної енергії, проте для всіх металів, крім золота, це зменшення є незначним, що пояснюється різним внеском поверхневого розсіювання у ефективну швидкість релаксації. Доведено, що кількісні й якісні розбіжності результатів розрахунків для наночастинок різних металів пов'язані з різною об'ємною концентрацією електронів провідності (різною частотою об'ємних плазмонів) і відмінностями у значеннях швидкості об'ємної релаксації.

Ключові слова: Гамакерів параметер, Ван-дер-Ваальсова взаємодія, металева наночастинка, розмірні ефекти, вільна енергія, швидкість релаксації.

Within the framework of the Drude model for the dielectric function and taking into account the bulk and surface mechanisms of relaxation, expressions are obtained for the size dependences of the Hamaker's parameter and the Van der Waals free energy of the interaction of spherical metal nanoparticles. As shown, that the discrepancy in the ratios obtained has no consequences, since the values of the parameters at which the 'ultraviolet catastrophe' takes place correspond to situations that are not of practical interest. Calculations of the Hamaker's parameter and free energy are made for gold, copper, platinum, and aluminium nanoparticles of different radii located at different distances from each other in the frequency range of practical interest. As established, that the size effects are most pronounced at relatively small distances between metal particles, while with an increase in the distance between them, a significant weakening of the Van der Waals interaction takes place. As shown, that a significant difference in the effective relaxation rate leads to the fact that the Hamaker's parameter for particles of different metals reaches a maximum at different particle sizes. As found, that for the nanoparticles of the studied metals, the free energy decreases with increasing radius, however, for all metals except gold, this decrease is insignificant, which is explained by the different contribution of surface scattering to the effective relaxation rate. As proved, that the quantitative and qualitative discrepancies between the results of calculations for nanoparticles of various metals are associated with different volumetric concentrations of conduction electrons (different frequencies of volumetric plasmons) and differences in the values of the volumetric relaxation rate.

Key words: Hamaker's parameter, Van der Waals interaction, metal nanoparticle, size effects, free energy, relaxation rate.

(Отримано 9 листопада 2021 р.; остаточн. варіант — 12 березня 2022 р.)

1. ВСТУП

Металеві наночастинки привертають значну увагу через свої цікаві оптичні та електронні властивості, що суттєво відрізняються від властивостей їх об'ємних аналогів [1–5]. Причиною подібних від-

мінностей при зменшенні розмірів до нанорівня є розмірні ефекти.

Доступні на сьогодні методи одержання наночастинок, такі як фотолітографія та електронно-променева літографія, є трудомісткими та дорогими. Потенціально потужною та економічно ефективною альтернативою є самозбірка наночастинок знизу вгору [1, 4]. Це, разом із більшістю інших можливих метод виготовлення потребує більш глибокого розуміння взаємодій, у тому числі і далекодієвих, між частинками на нанорівні.

Незважаючи на те, що взаємодія Ван-дер-Ваальса є слабкою, без її врахування неможна всебічно пояснити взаємодію між металевими наночастинами. В рівняннях, що описують взаємодію Ван-дер-Ваальса, точний розрахунок відповідної сили взаємодій залежить від значення постійної Гамакера, знання якої необхідно, наприклад, при описі міжфазних явищ і прогнозування агрегації або дисперсійної поведінки колоїдів. Теоретичне значення постійної Гамакера може бути розраховано з використанням теорії Ліфшиця, що враховує діелектричні або спектральні властивості нанооб'єктів у широкому частотному інтервалі, відомому заздалегідь [4, 6]. Проте труднощі, що виникають при одержанні спектральних даних для більшості матеріалів і точне визначення зв'язаних із ними параметрів (наприклад, діелектричної проникності, поляризованості), ускладнюють одержання оцінки постійної Гамакера. Апарат поверхневої сили (SFA) [7] та атомно-силовий мікроскоп (AFM) [8–10] є потужними інструментами для експериментального визначення постійної Гамакера, тоді як результати чутливі до присутності домішок [11] і потребують складної підготовки зразків.

Тому розрахунок розмірної залежності постійної Гамакера для випадку вандерваальсівської взаємодії наночастинок різної геометрії, зокрема, сферичних є актуальною задачею.

У даній роботі розмірна залежність константи Гамакера природно випливає з виразу для вільної енергії взаємодії сферичних наночастинок з урахуванням відомого спектра електромагнетних флюктуацій [12, 13].

2. ОСНОВНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Розглянемо вандерваальсівську взаємодію двох сферичних металевих наночастинок. Вважатимемо, що частинки мають однаковий радіус R і виготовлені з одного металу, властивості якого описуються діелектричною функцією $\epsilon(\omega)$, а відстань між центрами наночастинок дорівнює d (рис. 1).

Для кожної частинки введемо сферичну систему координат (r_1, ϕ_1, θ_1) і (r_2, ϕ_2, θ_2) . Внаслідок того, що явища в такій системі не залежать від азимутальних кутів, для Фур'є-компонент скалярного потенціалу в наночастинках (області 1 і 2) і в оточуючому просторі (область 3) з

діелектричною проникністю ϵ_m маємо рівняння Гельмгольца

$$\left[\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right] \varphi_{i\omega}(\omega, r_i, \phi_i) = k^2 \varphi_{i\omega}(r_i, \phi_i) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Розв'язки рівнянь (1) для областей 1 і 2 мають вигляд

$$\begin{aligned} \varphi_{1\omega}(r_1, \phi_1) &= \sqrt{\frac{\pi}{2kr_1}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_{1m} I_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1}, \\ \varphi_{2\omega}(r_2, \phi_2) &= \sqrt{\frac{\pi}{2kr_2}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_{2m} I_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2}, \end{aligned} \quad (2)$$

а для області 3:

$$\varphi_{3\omega}(r_1, \phi_1, r_2, \phi_2) = \sqrt{\frac{\pi}{2k}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{A_{1m}}{\sqrt{r_1}} K_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1} + \frac{A_{2m}}{\sqrt{r_2}} K_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2} \right), \quad (3)$$

де k — хвильове число, $I_{m+1/2}(x)$ та $K_{m+1/2}(x)$ — Інфельдова та Макдональдова функції напівцілого порядку, а коефіцієнти A_{1m} , A_{2m} , C_{1m} і C_{2m} визначаються з межових умов неперервності потенціалу і нормальної складової вектора електричної індукції на межі поділу «металева наночастинка–оточуюче середовище»

$$\begin{aligned} \varphi_{1\omega}|_{r_1=R} &= \varphi_{3\omega}|_{r_1=R}, \quad \varphi_{2\omega}|_{r_2=R} = \varphi_{3\omega}|_{r_2=R}, \\ \epsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_{1\omega}}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R} &= \epsilon_m \frac{\partial \varphi_{3\omega}}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R}, \quad \epsilon(\omega) \frac{\partial \varphi_{2\omega}}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R} = \epsilon_m \frac{\partial \varphi_{3\omega}}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R}. \end{aligned} \quad (4)$$

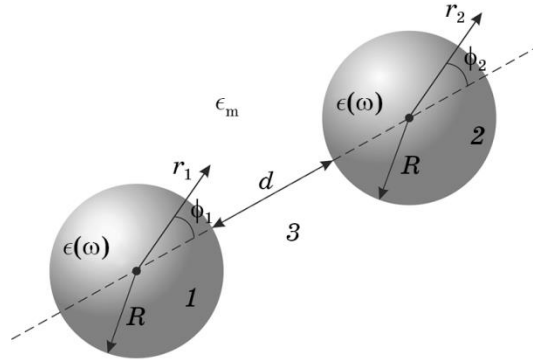


Рис. 1. Геометрія задачі.

Fig. 1. Geometry of the problem.

Для одержання залежності потенціалу Φ_{30} від однієї групи координат, скористаємось теоремою додавання Графа [14]

$$\frac{1}{\sqrt{r_1}} K_{n+1/2}(kr_1) e^{in\phi_1} = \frac{1}{\sqrt{r_2}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} K_{n+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kr_2) e^{im\phi_2}, \quad (5a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{r_2}} K_{n+1/2}(kr_2) e^{in\phi_2} = \frac{1}{\sqrt{r_1}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} K_{n+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kr_1) e^{im\phi_1}. \quad (5b)$$

Підставляючи (5) в (2)–(4), одержуємо

$$\begin{aligned} C_{1m} I_{m+1/2}(kR) &= A_{1m} K_{m+1/2}(kR) + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{p+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kR), \\ C_{2m} I_{m+1/2}(kR) &= A_{2m} K_{m+1/2}(kR) + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{p+m+1}(kd) I_{m+1/2}(kR), \\ \epsilon(\omega) C_{1m} f(kR) &= (A_{1m} g(kR) + f(kR) \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{p+m+1}(kd)) \epsilon_m, \\ \epsilon(\omega) C_{2m} f(kR) &= (A_{2m} g(kR) + f(kR) \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{p+m+1}(kd)) \epsilon_m, \end{aligned} \quad (6)$$

де введено позначення

$$\begin{aligned} f(kR) &= -I_{m+1/2}(kR) + kR(I_{m-1/2}(kR) + I_{m+3/2}(kR)), \\ g(kR) &= -K_{m+1/2}(kR) - kR(K_{m-1/2}(kR) + K_{m+3/2}(kR)). \end{aligned}$$

Позбавляючись від C_{1m} і C_{2m} у співвідношеннях (6), одержимо систему рівнянь

$$A_{1m} + \Delta_{1m} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{2p} K_{m+p+1}(kd) = 0, \quad A_{2m} + \Delta_{2m} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_{1p} K_{m+p+1}(kd) = 0,$$

а вирази для $\Delta_{1m} = \Delta_{2m} = \Delta_m$ можна одержати з системи рівнянь (6):

$$\Delta_m = (\epsilon(\omega) - \epsilon_m) I_{m+1/2}(kR) f(kR) \{ \epsilon(\omega) f(kR) K_{m+1/2}(kR) - \epsilon_m g(kR) I_{m+1/2}(kR) \}^{-1}. \quad (7)$$

Вираз для вільної енергії вандерваальсівської взаємодії сферичних наночастинок може бути записаний у вигляді

$$F(d) = k_B T V \sum'_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln \det(\mathbf{I} - \mathbf{L}(i\omega_n, k)), \quad (8)$$

де інтегрування ведеться за усім сферичним $\mathbf{k}$ -простором, k_B — Больцманнова стала, T — температура, V — об'єм системи, $\mathbf{I}$ — одиничний оператор, а матриця оператора $\mathbf{L}$ має вигляд

$$L_{lm} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Delta_{1m}(k, i\omega_n) \Delta_{2p}(k, i\omega_n) K_{m+p+1}(kd) K_{l+p+1}(kd). \quad (9)$$

Для спрощення формули (8) скористаємося тим, що відстань між наночастинками значно більша за їх радіус ($R/d \ll 1$). Крім того, основний внесок в інтеграл у формулі (8) вносить область $kR \ll 1$. Тому можна зробити висновок, що всіма членами, крім L_{00} в сумі (9) можна знехтувати, а у розкладі

$$\ln \det(\mathbf{I} - \mathbf{L}) = -\text{Sp } \mathbf{L} - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{L}^2) - \frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{L}^3) - \dots$$

врахувати лише перший член.

Оскільки

$$I_v(kR) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{(kR/2)^{v+2\kappa}}{\kappa! \Gamma(\kappa + v + 1)} \cong \frac{(kR/2)^v}{\Gamma(\kappa + 1)},$$

з (8) одержимо співвідношення

$$F(d) = -\frac{k_B TV}{2\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 \text{Sp } \mathbf{L} = -\frac{k_B TV}{2\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 \Delta_0^2(k, i\omega_n) K_1^2(kd), \quad (10)$$

де у тому ж наближенні

$$\Delta_0(k, i\omega_n) = \frac{\frac{(kR)^3}{3\pi} (\epsilon(i\omega_n) - \epsilon_m)}{\epsilon(i\omega_n) \frac{(kR)^2}{6} + \epsilon_m (2 + kR)}. \quad (11)$$

Підставляючи (11) в (10), матимемо

$$F(d) = -\frac{k_B TV R^6}{9\pi^4} \sum_{n=0}^{\infty} (\epsilon(i\omega_n) - \epsilon_m)^2 \int_0^{+\infty} dk \frac{k^8 K_1^2(kd)}{\left[\frac{(kR)^2}{6} \epsilon(i\omega_n) + (2 + kR) \epsilon_m \right]^2}. \quad (12)$$

Вираз для $\epsilon(i\omega_n)$ випливає з формули Друде з урахуванням заміни $\omega \rightarrow i\omega_n$ і має вигляд

$$\epsilon(\omega_n) = \epsilon(i\omega_n) = \epsilon^\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_n (\omega_n + \gamma_{\text{eff}})}, \quad (13)$$

де ω_p — плазмова частота, ϵ^∞ — внесок кристалічної ґратниці в діелектричну функцію, γ_{eff} — ефективна швидкість релаксації, що враховує розсіювання електронів в об'ємі та на поверхні наночастинок [15]

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s = \gamma_{\text{bulk}} + \mathcal{S} \frac{v_F}{R}, \quad (14)$$

а ефективний параметер, що описує ступінь втрати когерентності для сферичних наночастинок можна записати у вигляді [16]

$$\mathcal{S} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2. \quad (15)$$

Оскільки умова $k_B T \ll \hbar \omega \ll \hbar c / d$ виконується, то підсумовування в (12) можна замінити інтегруванням за ω . Тому, з урахуванням заміни $k_B T \rightarrow \hbar \omega_p$ і співвідношень (13)–(15), одержимо вираз для розмірної залежності вільної енергії

$$F(d) = -\frac{\hbar \omega_p V R^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{+\infty} d\omega [\Xi(\omega, R) - \epsilon_m]^2 \int_0^{+\infty} \frac{k^8 K_1^2(kd) d(kd)}{\left[\frac{1}{6} \frac{(Rkd)^2}{d^2} \Xi(\omega, R) + \epsilon_m \left(2 + \frac{Rkd}{d} \right) \right]^2}, \quad (16)$$

де введено позначення

$$\Xi(\omega, R) = \epsilon^\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + \gamma_{\text{bulk}} + \frac{1}{4} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{v_F}{R} \right)}. \quad (17)$$

Змінюючи порядок інтегрування, одержимо

$$F(d) = -\frac{\hbar \omega_p V R^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{+\infty} d(kd) (kd)^8 K_1^2(kd) \int_0^{+\infty} \left[\frac{\Xi(\omega, R) - \epsilon_m}{\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} (kd)^2 \Xi(\omega, R) + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} kd \right)} \right]^2 d\omega.$$

Вводячи нові змінні інтегрування $x = kd$ і $y = \omega_p / \omega$, матимемо для

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри металів (див., наприклад, [5, 18] та посилання у них).

TABLE 1. Metal parameters (see, for example, [5, 18] and references therein).

Параметер	Метали			
	Al	Cu	Au	Pt
r_s/a_0	2,07	2,11	3,01	3,27
m/m_e	1,06	1,49	0,99	0,54
ϵ^∞	0,7	12,03	9,84	4,42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	1,25	0,37	0,35	1,05

вільної енергії вандерваальсівської взаємодії

$$F(d) = -\frac{\hbar\omega_p VR^6}{9\pi^4 d^9} \int_0^{+\infty} dx x^8 K_1^2(x) \int_0^{\infty} \frac{dy}{y} \left(\frac{a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0}{b_3 y^3 + b_2 y^2 + b_1 y + b_0} \right)^2, \quad (18)$$

де введено позначення

$$a_3 = \frac{1}{4} \frac{v_F}{R} (\epsilon^\infty - \epsilon_m), \quad a_2 = \omega_p, \quad a_1 = \gamma_{\text{bulk}} (\epsilon^\infty - \epsilon_m), \quad a_0 = \omega_p (\epsilon^\infty - \epsilon_m),$$

$$b_3 = \frac{1}{4} \frac{v_F}{R} \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right], \quad b_2 = \frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} \omega_p x^2,$$

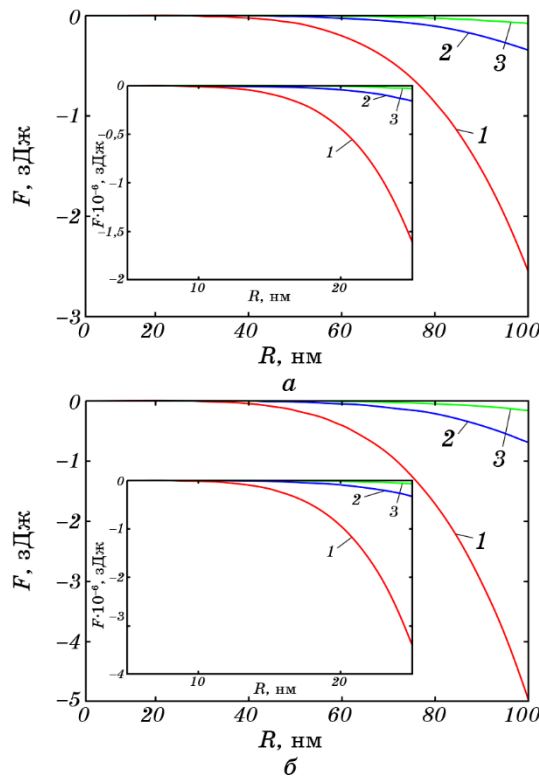
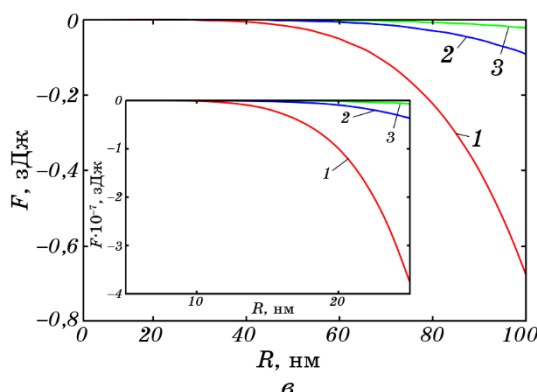


Рис. 2. Розмірні залежності вільної енергії взаємодійних наночастинок золота (а), міді (б) і платини (в), що знаходяться на різних відстанях: 1 — $d = 500$ нм, 2 — $d = 750$ нм, 3 — $d = 1000$ нм.

Fig. 2. Size dependences of free energy of interacting nanoparticles Au (a), Cu (б) and Pt (в) at different distances: 1— $d = 500$ nm, 2— $d = 750$ nm, 3— $d = 1000$ nm.



Продовження рис. 2.

Continuation of Fig. 2.

$$b_1 = \gamma_{\text{bulk}} \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right], \quad b_0 = \omega_p \left[\frac{1}{6} \frac{R^2}{d^2} x^2 + \epsilon_m \left(2 + \frac{R}{d} x \right) \right].$$

З урахуванням зв'язку Гамакерова параметра і вільної енергії вандерваальсівської взаємодії для сферичних частинок [17]

$$F(d) = -\frac{16}{9} \mathcal{A}_H \frac{R^6}{d^9} V,$$

одержуємо розмірну залежність даної характеристики

$$\mathcal{A}_H = -\frac{\hbar \omega_p}{16\pi^2} \int_0^{+\infty} dx x^8 K_1^2(x) \int_0^{\infty} \frac{dy}{y} \left(\frac{a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0}{b_3 y^3 + b_2 y^2 + b_1 y + b_0} \right)^2. \quad (19)$$

У подальшому співвідношення (18) і (19) використовуються для розрахунків розмірної залежності вільної енергії та Гамакерова параметра у випадку взаємодії сферичних наночастинок різних металів, що знаходяться на різних відстанях одна від одної.

3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки проводилися для випадку взаємодії наночастинок золота, міді, платини та алюмінію, що знаходяться у повітрі ($\epsilon_m = 1$). Параметри цих матеріалів вказані в табл. 1.

Перед обговоренням результатів зробимо зауваження відносно розрахунку інтегралів у виразах (17) і (18). Внутрішні інтеграли у цих виразах є розбіжними при $y \rightarrow 0$ («ультрафіолетова» катастрофа). Проте, з фізичної точки зору інтерес становить інтервал частот

$\omega \in [0,01\omega_p, 10\omega_p]$ і, відповідно, $y \in [0,1, 100]$. Тому розрахунок цього інтеграла проводився в цій області частот.

На рисунку 2 наведено розмірні залежності вільної енергії вандерваальсівської взаємодії для сферичних наночастинок золота, міді та платини. Як бачимо, зі збільшенням розміру наночастинок енергія взаємодії сильно зменшується за відносно невеликих відстанях між частинками (криві 1 на рис. 2), а з його збільшенням практично не залежить від розміру частинок (криві 2, 3 на рис. 2), оскільки в цьому випадку розмір частинок незначний порівняно з відстанню між ними. Для наночастинок відносно малого радіуса такі розмірні залежності показано на вставках до цих рисунків. Якісний характер цих кривих такий самий, як і випадку наночастинок великих радіусів, проте значення вільної енергії менше на три порядки.

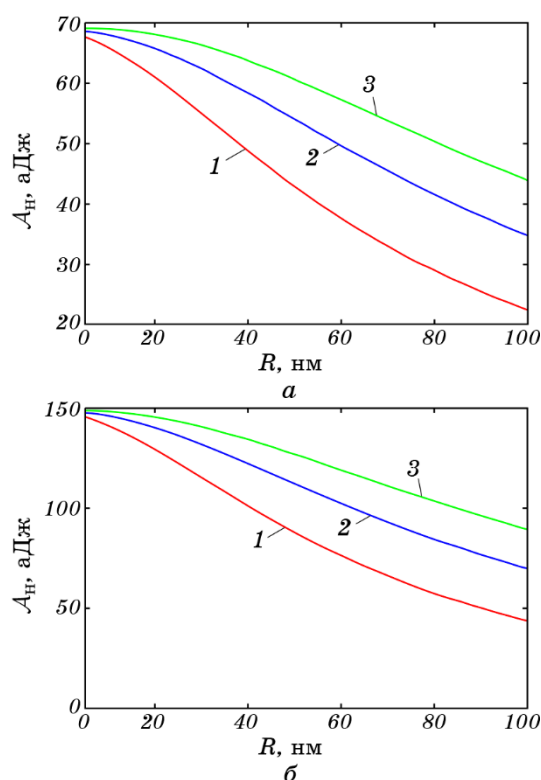
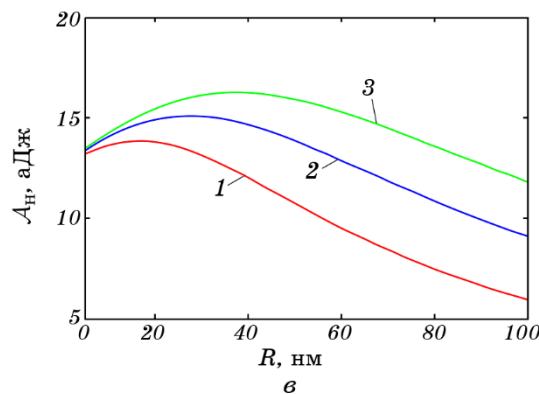


Рис. 3. Розмірні залежності Гамакерова параметра взаємодійних наночастинок золота (а), міді (б) і платини (в), що знаходяться на різних відстанях: 1 — $d = 500$ нм, 2 — $d = 750$ нм, 3 — $d = 1000$ нм.

Fig. 3. Size dependences of the Hamaker's parameter of interacting nanoparticles Au (a), Cu (b) and Pt (c) at different distances: 1— $d = 500$ nm, 2— $d = 750$ nm, 3— $d = 1000$ nm.



Продовження рис. 3.

Continuation of Fig. 3.

На рисунку 3 продемонстровано розмірні залежності Гамакерова параметра для наночастинок тих самих металів, що і у попередньому випадку. Відмітимо, що для всіх металів Гамакерів параметер спочатку збільшується, досягаючи максимуму, а потім починає зменшуватися. Однак цей максимум для частинок Au (рис. 3, а) і Cu (рис. 3, б) спостерігається при $R \sim 5$ нм, тоді як для наночастинок Pt (рис. 3, в) і Al при $R \sim 20-40$ нм, залежно від відстані між ними. Таку поведінку залежності $\mathcal{A}_H(R)$ для цих металів можна пояснити суттєвою відмінністю у величині ефективної швидкості релаксації. Так, навіть γ_{bulk} для Pt і Al приблизно втричі більша, ніж для Au і Cu.

На рисунку 4 проводиться порівняння результатів розрахунків розмірних залежностей Гамакерова параметра (рис. 4, а) і вільної енергії (рис. 4, б) для сферичних наночастинок різних металів, що знаходяться на відстані 500 нм. Для всіх металів, крім алюмінію має місце зменшення Гамакерова параметра при збільшенні розмірів частинок і зменшення вільної енергії, проте для всіх металів, крім золота її зменшення незначне. Криві розмірних залежностей Гамакерова параметра для золота та міді якісно подібні, проте в частотному діапазоні, що розглядається, ця величина максимальна для наночастинок міді. Така поведінка вказаних залежностей пов'язана з істотними відмінностями величин ω_p и γ_{bulk} для даних металів.

4. ВИСНОВКИ

Одержано розмірні залежності Гамакерова параметра і вільної енергії вандерваальсівської взаємодії сферичних металевих наночастинок з урахуванням об'ємного та поверхневого розсіяння електронів. Розрахунки проводилися в області частот, що становить прак-

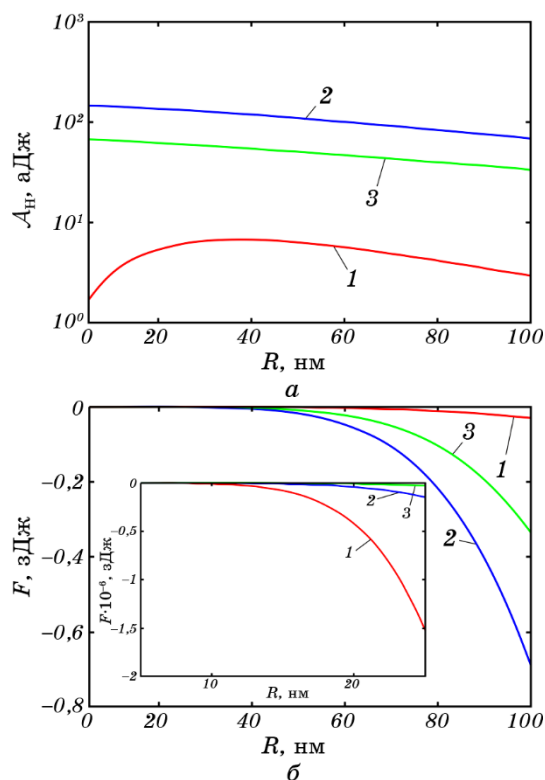


Рис. 4. Розмірні залежності Гамакерової константи (а) та вільної енергії (б) для наночастинок різних металів, що знаходяться на відстані $d = 500$ нм: 1 — Au, 2 — Cu, 3 — Al.

Fig. 4. Size dependences of the Hamaker's constant (a) and free energy (b) for nanoparticles of different metals at a distance of $d = 500$ nm: 1—Au, 2—Cu, 3—Al.

тичний інтерес.

Для взаємодійних частинок всіх розглянутих металів вільна енергія сильно зменшується при відносно невеликих відстанях між частинками, а з її збільшенням практично не залежить від розміру частинок, що пов'язане з суттєвим послабленням взаємодії зі збільшенням відстані між наночастинками.

Гамакерів параметер сягає максимуму у випадку взаємодії відносно малих частинок золота і міді та більш крупних частинок алюмінію та платини, що пояснюється суттєвою відмінністю у величині ефективної швидкості релаксації для цих металів.

Зменшення вільної енергії зі збільшенням розміру наночастинок має місце для всіх металів, що розглядаються, однак для всіх металів, крім золота величина цього зменшення незначна.

В досліджуваному частотному діапазоні значення Гамакєрова параметра при однаковому розмірі взаємодійних наночастинок найбільші для наночастинок міді. Це можна пояснити різницею у концентрації електронів, а також у значеннях об'ємної швидкості релаксації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Kuno, *Introductory Nanoscience: Physical and Chemical Concepts* (Garland Science: 2012).
2. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley-VCH: 2004).
3. A. O. Koval, A. V. Korotun, Yu. A. Kunytskyi, V. A. Tatarenko, and I. M. Titov, *Ehlektrodynamika Plazmonnykh Ehfektiv u Nnanomaterialakh* (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
4. A. O. Pinchuk, G. C. Schatz, A. Reinholdt, and U. Kreibig J., *J. Nanotechn. Res.*, **1**, No. 3: 229 (2009).
5. A. V. Korotun and N. I. Pavlysheche, *Phys. Met. Metallogr.*, **122**: 941 (2021) (in Russian).
6. B. Faure, G. Salazar-Alvarez, and L. Bergström, *Langmuir*, **27**, No. 14: 8659 (2011).
7. A. O. Pinchuk, *Phys. Chem.*, **116**, No. 37: 20099 (2012).
8. Luo Yaxue, Gao Xiaodan, Tian Rui, and Li J. Hang, *J. Phys. Chem. C*, **122**: 9432 (2018).
9. J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **74**: 975 (1978).
10. S. Das, P. A. Sreeram, and A. K. Raychaudhuri, *Nanotechn.*, **1**, No. 18: 035501 (2007).
11. R. G. Horn, D. R. Clarke, and M. T. Clarkson, *J. Mater. Res.*, **3**: 413 (1988).
12. R. D. Rodriguez, E. Lacaze, and J. Jupille, *Ultramicroscopy*, **121**: 25 (2012).
13. A. I. Gómez-Merino, F. J. Rubio-Hernández, J. F. Velázquez-Navarro, F. J. Galindo-Rosales, and P. Fortes-Quesada, *J. Colloid and Interf. Sc.*, **316**: 451 (2007).
14. A. F. Nikiforov and V. B. Uvarov, *Spetsial'nye Funktsii Matematicheskoy Fiziki* [Special Functions of Mathematical Physics] (Moscow: Nauka: 1984) (in Russian).
15. U. Kreibig and M. Volmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer: 1995).
16. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
17. Yu. S. Barash, *Sily Van-der-Vaal'sa* [Van der Waals Forces] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
18. A. V. Korotun, A. A. Koval', and I. N. Titov, *J. Appl. Spectrosc.*, **87**, No. 2: 224 (2020) (in Russian).

PACS numbers: 45.50.-j, 47.10.ab, 47.27.nd, 47.40.Ki, 52.77.Fv, 81.15.-z

Simulation of Gas Flow with Nanocomposite Carbon-Containing Powders in Supersonic Nozzle

O. V. Shorinov and S. A. Polyviany*

*National Aerospace University ‘Kharkiv Aviation Institute’,
17 Chkalov Str.,
UA-61070 Kharkiv, Ukraine*
**Motor Sich JSC,
15 Motoroostroiteley Ave.,
UA-69068 Zaporizhzhya, Ukraine*

Modern technologies for producing carbon nanostructures are based on many years of experience in the development of coating methods. The latest trends in the formation of carbon nanostructures are associated with complex technological processes of physical and technical treatment, when microstructures are obtained based on traditional methods, which are then completely or partially modified into nanostructures. In this case, the possibility of the formation of a part of nanostructures in a gas flow is considered in order to use them as islands of growth of other nanostructures on the treated surface. The conditions for formation of the specified structures are characterized by the energy state of particles, physical and mechanical properties of particles and substrate materials. The paper presents the results of numerical simulation for determination of velocity and temperature of nanocomposite metal-matrix powder particles in a supersonic nozzle. The necessity to determine parameters of solid particles of powder in a two-phase supersonic flow is determined. Particles velocity and temperature are the crucial parameters which allow for formation of coatings and impact their physical and mechanical properties. The contour plots of velocity and temperature distribution in the nozzle and free space from the nozzle exit to the substrate are obtained. Coating application and its characteristics are considered when selecting coating materials. The numerical simulation is performed for the particles of boron carbide (B_4C) and nickel (Ni) powders. The dependence of velocity and

Corresponding author: Oleksandr Volodymyrovych Shorinov
E-mail: o.shorinov@khai.edu

Citation: O. V. Shorinov and S. A. Polyviany, Simulation of Gas Flow with Nanocomposite Carbon-Containing Powders in a Supersonic Nozzle, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 5: 601–611 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0601](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0601)

temperature of nano-sized B_4C particles in the nozzle on the gas initial conditions is analysed. The obtained results are an important stage in the development of optimal technological processes of coating deposition with selection of a rational ratio between velocity and temperature of the sprayed particles.

Key words: nanocomposite coatings, supersonic nozzle, cold spraying, micro- and nanopowders, two-phase flow.

Сучасні технології одержання вуглецевих наноструктур спираються на багаторічний досвід розвитку метод нанесення покриттів. Останні тенденції в області формування вуглецевих наноструктур пов'язані з комплексними технологічними процесами фізико-технічного оброблення, коли на основі традиційних метод одержують мікроструктури, які потім повністю або частково модифікуються в наноструктури. При цьому розглядається можливість утворення частини наноструктур в газовому потоці, з тим, щоб використовувати їх в якості острівців зростання інших наноструктур на оброблюваній поверхні. Умовами формування певних структур є енергетичний стан частинок, фізико-механічні властивості матеріалів частинок та підложжя. У роботі представлено результати комп'ютерного моделювання із визначення швидкості та температури частинок нанокомпозитних метало-матричних порошків у надзвуковому соплі. Сформульовано проблему необхідності визначення параметрів твердої частини порошку в двофазному надзвуковому потоці. Швидкість і температура частинок порошку є найважливішими параметрами, від яких залежить можливість формування покриття, а також їх фізико-механічні характеристики. Одержано поля розподілу швидкості та температури потоку в соплі та вільному просторі від зрізу сопла до підложжя. При виборі порошкових матеріалів для дослідження було враховано службове призначення покриттів та їх властивості. У даній роботі моделювання проведено для частинок порошку карбіда Бору B_4C та Ніклю Ni . Встановлено залежність швидкості та температури нанорозмірних частинок B_4C в каналі сопла від параметрів газового потоку на вході нього. Одержані результати є важливим етапом розроблення оптимальних технологічних процесів напилування з вибором раціонального співвідношення між швидкістю та температурою частинок, що напильються.

Ключові слова: нанокомпозитні покриття, надзвукове сопло, холодне напилування, мікро- і нанопорошки, двофазний потік.

(Received December 10, 2020; in final version, November 5, 2021)

1. INTRODUCTION

Carbon nanomaterials are considered as promising candidates for large number of applications such as for FETs [1], supercapacitors [2], nanofluid applications [3], photovoltaic devices [4] and field emitters [5]. Metal-matrix composite carbon-containing coatings can be applied in order to increase surface properties of the parts. These coatings consist of a mixture of metal and carbides or oxides powders. Currently,

the following methods are used to obtain such coatings: laser cladding [6], plasma spraying [7] and deposition [8], and electron-beam cladding [9], to mention a few. Various technologies are applied to treat the surface to grow the nanostructures [10, 11], and most of them are grounded on the physical effects occurring at the interaction of the gas-phase [12], plasma [13] or sprayed material [14] with a treated substrate. Among them, the technology of cold gas-dynamic spraying is a promising method for applying nanocomposite coatings [15].

Cold spraying (CS) is a coating method based on the effect of formation of a strong metal layer during interaction of two-phase (gas + solid particles) supersonic flow with a substrate. The principal difference from the well-known gas-thermal methods (plasma, detonation, gas-flame, *etc.*) is that the main energy source in the coating processes is the kinetic energy of not relatively light-weighted ions, atoms, or molecules [16], but of heavy high-velocity solid particles, which are the clusters of the material. The physical mechanism of CS coating is a high-velocity deformation of particles on impact, which causes intensive shear instability of the material along the contact boundaries and formation of adhesive-cohesive bonds [17].

Metal-matrix composite coatings based on boron carbide (B_4C) and nickel (Ni) metal base are of particular interest. Utilization of B_4C with its unique properties (high hardness, low density, *etc.*) in the initial mixture can significantly improve physical and mechanical properties of composite coating. The selection of nickel as a metal base is due to its satisfactory machining and good corrosion resistance properties.

In recent years, deposition of nanocomposite coatings by cold spraying has become an urgent problem. V. M. Fomin *et al.* [18] have suggested a novel method of formation of heterogeneous Ni + B_4C coating based on cold spray deposition process with subsequent laser treatment.

Paper [19] shows the study results of titanium-based coating properties with addition of silicon carbide and boron carbide particles. The obtained coatings have showed low porosity ($< 1\%$). The coatings microhardness amounted to $98 \pm 29 \text{ HV}_{-0,1}$, $139 \pm 65 \text{ HV}_{-0,1}$ and $258 \pm 115 \text{ HV}_{-0,1}$ for Ti, Ti + B_4C and Ti + SiC compositions, respectively.

Influence of hard particles content on microhardness and thickness of Al + B_4C , Cu + B_4C , Ti + B_4C and Ni + B_4C coatings was investigated in [20]. It was found that adding of B_4C to the powder composition leads to increase of microhardness of composite coatings by comparison with microhardness of studied metal coatings without carbide solid particles. It was showed that an increase of B_4C volume concentration in a powder mixture leads to decrease of coating thickness. The coatings porosity was less than 2%.

A numerical simulation of two-phase flow in low-pressure cold

spraying supersonic nozzle is described in enough detail in [21–23]. However, an analysis of current state of the art in a field of cold spraying showed that previous studies were aimed at experimental research of the spraying process of nanocomposite powder composition and it lacks information of theoretical investigation of the process.

The development of mathematical models for prediction of particles parameters in a gas flow is an important stage in optimization process of cold spraying and development of technological recommendations. The aim of this study is to determine the energy parameters of particles of nanocomposite coatings in low-pressure cold spraying supersonic nozzle in order to develop spraying technologies and new equipment.

2. SIMULATION DETAILS

2.1. Calculation Model, Boundary and Initial Conditions

The ANSYS FLUENT software was used for flow simulation. The calculation was conducted for standard low-pressure cold spraying nozzle SK-20 (Fig. 1).

The initial conditions for the simulation were: nozzle geometry, parameters of the flow at the nozzle inlet and properties of powder particles. Boundary and initial conditions were used to set the pressure and temperature of the working gas at the nozzle inlet, axis of symmetry, walls, ambient temperature and pressure.

The substrate was tagged as a wall at a distance of 15 mm from the nozzle outlet. Air was used as the working gas. Air pressure at the nozzle inlet was set at 1.0 MPa. The inlet air temperature was set in the range from 573 to 873 K. The simulation was performed for B_4C and Ni powders with a particle size of 500 nm and 15 μm respectively. The powder was fed perpendicular to the axis of the nozzle through the powder supply channel named as Powder Inlet (Fig. 1). The powder particles velocity at the Powder Inlet was set at 20 m/s with the temperature of 300 K. Acceleration of the air-powder mixture to the supersonic velocity was observed in the divergent part of the nozzle, consisting of four consecutive cylindrical sections (Fig. 1). The ambient

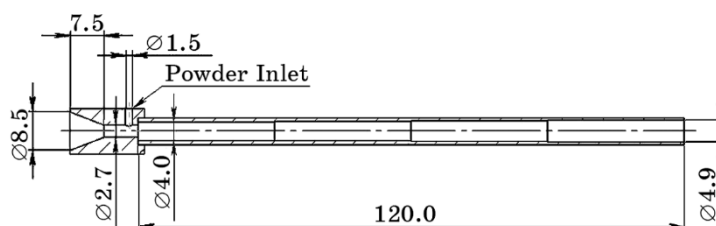


Fig. 1. SK-20 nozzle geometry.

pressure and temperature were 1 bar and 300 K respectively. The calculation model with boundary conditions is schematically shown in Fig. 2.

In order to obtain the optimal size of the calculated mesh, a series of preliminary simulations were performed. It was found that reducing the mesh size less than 0.2×0.2 mm does not increase the accuracy of calculations, but increases the calculation time.

2.2. The Governing Equations of Turbulent Flow

The gas flow in cold spraying is compressible, viscous and turbulent. The model which is used in simulation is based on the Navier–Stokes system of differential equations with the Reynolds method of averaging the time-dependent equations together with the standard k – ε turbulence model. Governing equations for turbulent flow are the following [24]:

1) Conservation of mass:

$$\frac{d}{dx_j}(\rho_g V_j) = 0, \quad (1)$$

where ρ_g is the gas density, V_j is the velocity vector in the j^{th} direction;

2) Conservation of momentum:

$$\frac{d}{dx_j}(\rho_g V_i V_j) = -\frac{dp}{dx_i} + \frac{d\tau_{ij}}{dx_i} + \rho_g g_i, \quad (2)$$

where τ_{ij} is the stress, g_i is the gravitational acceleration.

The stress can be given by

$$\tau_{ij} = \left[(\mu + \mu_t) \left(\frac{dV_i}{dx_j} + \frac{dV_j}{dx_i} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu_t \frac{dV_j}{dx_i} \delta_{ij}, \quad (3)$$

where μ is the molecular viscosity, $\delta_{ij} = 1$ for $i = j$, otherwise $\delta_{ij} = 0$, μ_t is turbulent viscosity given by

$$\mu_t = \rho_g C_\mu \frac{k_t^2}{\varepsilon_t}, \quad (4)$$

where C_μ is the constant, $C_\mu = 0.09$, k_t is the kinetic energy of turbulence, ε_t is the dissipation of kinetic energy of turbulence, which can be defined in the k – ε turbulence model.

A standard k – ε model of turbulence is usually used to close the system of equations (1)–(4). In accordance with FLUENT User Guide [25], these are

$$\frac{d}{dx_i}(\rho_g V_i k) = \frac{d}{dx_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{dk}{dx_i} \right) + G_k + G_b - \rho_g \varepsilon_t, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx_i}(\rho_g V_i \varepsilon_t) = \frac{d}{dx_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{d\varepsilon_t}{dx_i} \right) + G_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon_t}{k_t} (G_k + G_b) - G_{2\varepsilon} \rho_g \frac{\varepsilon_t^2}{k_t}, \quad (6)$$

where $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, σ_k , σ_ε are the empirical constants, σ_h is the turbulent Prandtl number, $\sigma_h = \mu_t C_p / k t$, G_k is the rate of production of kinetic energy of turbulence:

$$G_k = \mu_t \left(\frac{dV_j}{dx_i} + \frac{dV_i}{dx_j} \right) \frac{dV_i}{dx_j}, \quad (7)$$

G_b is the generation of turbulence due to buoyancy:

$$G_b = -g_t \frac{\eta_t}{\rho_g \sigma_h} \frac{d\rho_g}{dx_i}. \quad (8)$$

The presence of a solid dispersed phase in a two-phase flow can be described using the second transport equation. The trajectory of the particle of the dispersed phase is determined by the integration of the balance of forces acting on the particle in the Lagrangian coordinate system (Lagrange method for tracking the trajectory of the particle) [26].

In order to simplify the calculations, some assumptions are made: the shape of a particle is spherical, the particle is solid and inert. Calculations are performed for the single particle in the gas flow. The interaction between the particles is neglected because the volume concentration of particles is quite small [27]. Also, the calculations do not consider the force of gravity, because the residence time of the particle in the flow is very small.

The force balance equation acting on a particle can be written in the following form [28]:

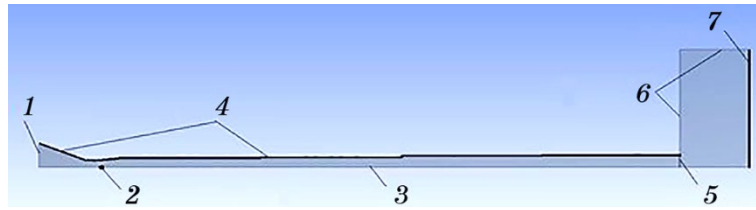


Fig. 2. Boundary conditions for the simulation: 1—nozzle inlet, 2—particle inlet, 3—nozzle axis, 4—nozzle walls, 5—nozzle outlet, 6—non-reflective boundaries, 7—substrate.

$$\frac{dV_{p,i}}{dr} = f_D(V_{\infty,i} - V_{p,i}) + \frac{g_i(\rho_p - \rho_\infty)}{\rho_p} + F_i, \quad (9)$$

where $f_D(V_{\infty,i} - V_{p,i})$ is the drag force per unit mass of the particle:

$$f_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} \frac{C_D Re}{24}, \quad (10)$$

where Re is the relative Reynolds number, which is defined as

$$Re = \frac{\rho_\infty d_p |V_{p,i} - V_{\infty,i}|}{\mu}, \quad (11)$$

C_D is the drag coefficient and is a function of the relative Reynolds number

$$C_D = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{Re} + \frac{\alpha_3}{Re^2}, \quad (12)$$

where $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ are the constants that apply over several ranges of Re .

The velocity of the particle at each point along the trajectory can be predicted by integration of equation (9) with (12)

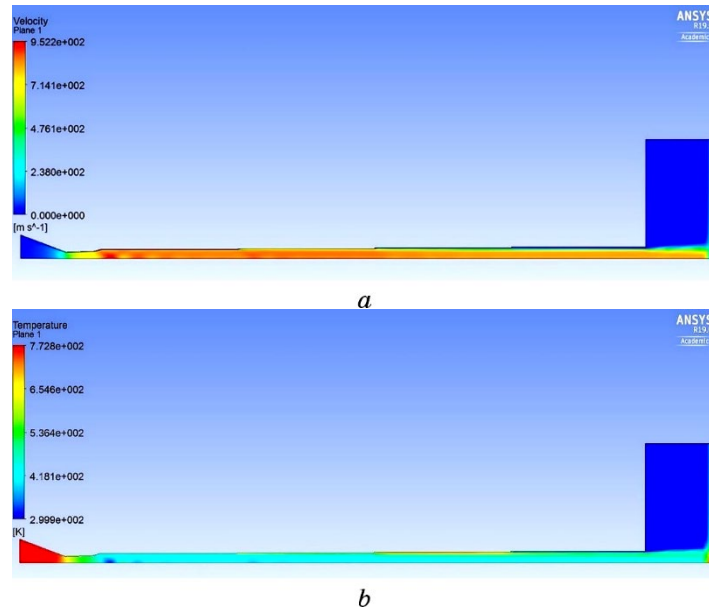


Fig. 3. Gas flow simulation results at $P_0 = 1.0$ MPa and $T_0 = 723$ K: gas velocity (a), gas temperature (b).

$$\frac{dx_i}{dr} = V_{p,i}. \quad (13)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows simulation results for gas velocity (a) and temperature (b) at the following gas inlet parameters: temperature is 723 K and pressure is 1.0 MPa.

The results show that the acceleration of the gas occurs in the nozzle throat and at the beginning of divergent part of the nozzle. Gas temperature in the convergent part of the nozzle decreases to about 80% of its initial temperature at the nozzle inlet. Further decrease in gas temperature in the divergent part of the nozzle depends on the nozzle expansion ratio.

Figures 4 and 5 show simulation results of velocities and temperatures of B₄C and Ni particles depending on the gas temperature at the nozzle inlet.

As can be seen from the results of the simulation, an increase in gas inlet temperature leads to increase of gas velocity and temperature which can be explained by the following equation:

$$V = \sqrt{\gamma RT}, \quad (14)$$

where R is specific gas constant, γ is gas molecular weight, T is gas temperature.

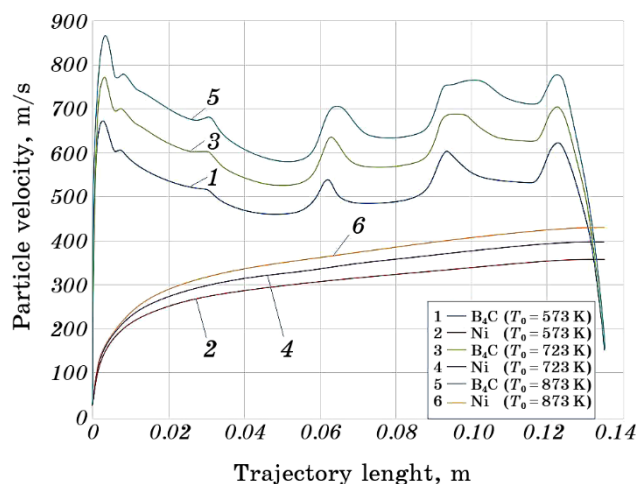


Fig. 4. B₄C and Ni particle velocity at different nozzle inlet gas temperature T_0 .

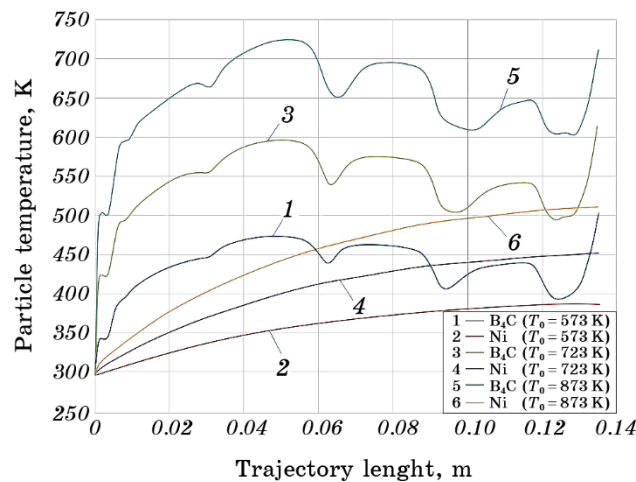


Fig. 5. B₄C and Ni particle temperature at different nozzle inlet gas temperature T_0 .

Result demonstrates that inlet gas temperature affects the temperature and velocity of particles. An increase in gas velocity leads to increase of velocity of particles in this flow. An increase in temperature from 573 K to 873 K leads to an increase in the impact velocity of B₄C particle from 145.6 m/s to 168.9 m/s and the particle impact temperature from 502.6 K to 710.5 K at a constant pressure of 1 MPa and the spraying distance of 15 mm. For 15 mm nickel particles at the same spraying parameters, the particle impact velocity increases from 357.6 m/s to 429.6 m/s and the particle impact temperature increases from 388.2 K to 512 K. A sharp drop of the impact velocity of B₄C particles can be explained with bow-shock development on the substrate surface. The bow-shock leads to deceleration of nano-sized particles and, to a lesser degree effects on micro-sized Ni particles.

4. CONCLUSION

Simulation of two-phase flow in a low-pressure cold spraying supersonic nozzle was carried out. The temperature and velocity for nano-sized particles of B₄C powder were obtained depending on the gas temperature at the nozzle inlet. The results were compared with the results of micro sized particles of Ni powder at the same spraying condition. Obtained results are important for further studying of cold spraying process, modification, and development of spraying equipment in order to develop a novel functionally gradient nanocomposite coating.

The authors would like to acknowledge financing of National Re-

search Foundation of Ukraine under grant agreement No. 190/02.2020.

REFERENCES

1. M. M. Shulaker, J. Van Rethy, G. Hills, H. Wei, H.-Y. Chen, G. Gielen, H.-S. Philip Wong, and S. Mitra, *IEEE J. Solid-St. Circ.*, **49**, No. 1: 190 (2014).
2. J. Li, X. Cheng, A. Shashurin, and M. Keidar, *Graphene*, **1**, No. 1: 1 (2012).
3. U. Legrand, N.-Y. M. Gonzalez, P. Pascone, J.-L. Meunier, and D. Berk, *Carbon*, **102**: 216 (2016).
4. L. Shi, C. Pang, S. Chen, M. Wang, K. Wang, Z. Tan, P. Gao, J. Ren, Y. Huang, H. Peng, and Z. Liu, *Nano Lett.*, **17**, No. 6: 3681 (2017).
5. M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, M. Bagge-Hansen, H. J. Chen, and D. M. Manos, *Carbon*, **49**, No. 7: 2526 (2011).
6. Q. W. Meng, T. L. Geng, and B. Y. Zhang, *Surf. Coat. Tech.*, **200**: 4923 (2006).
7. H. Zhu, Y. Niu, C. Lin, L. Huang, H. Ji, and X. Zheng, *Ceram. Int.*, **39**: 101 (2013).
8. O. Baranov, J. Fang, A. Rider, S. Kumar, and K. Ostrikov, *IEEE Transactions Plasma Sci.*, **41**, No. 12: 3640 (2013).
9. D. Mul, D. Krivezhenko, T. Zimoglyadova, A. Popelyukh, D. Lazurenko, and L. Shevtsova, *Appl. Mech. Materials*, **788**: 241 (2015).
10. O. Baranov, M. Romanov, M. Wolter, S. Kumar, X. Zhong, and K. Ostrikov, *Phys. Plasmas*, **17**: 053509 (2010).
11. K. Bazaka, I. Levchenko, J. W. M. Lim, O. Baranov, C. Corbella, S. Xu, and M. Keidar, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **52**: 183001 (2019).
12. C. Ma, P. Hou, X. Wang, Z. Wang, W. Li, and P. Kang, *Appl. Catal. B-Environ.*, **250**, No. 5: 347 (2019).
13. I. Levchenko, M. Romanov, O. Baranov, and M. Keidar, *Vacuum*, **72**: 335 (2004).
14. H. Wang, P. He, G. Ma, B. Xu, Z. Xing, S. Chen, Z. Liu, and Y. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, No. 10: 3660 (2018).
15. R. N. Raelison, C. Verdy, and H. Liao, *Mater. Design*, **133**: 266 (2017).
16. O. Baranov and M. Romanov, *Plasma Process Polym.*, **5**: 256 (2008).
17. A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev, and A. N. Papyrin, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **39**, No. 2: 318 (1998).
18. V. M. Fomin, A. A. Golyshev, V. F. Kosarev, A. G. Malikov, A. M. Orishich, N. S. Ryashin, A. A. Filippov, and V. S. Shikalov, *Prikladnaya Mekhanika i Tekhnicheskaya Fizika*, **58**, No. 5: 218 (2017) (in Russian).
19. N. S. Ryashin, V. S. Shikalov, I. S. Batraev, V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, V. M. Fomin, and N. V. Mironov, *AIP Conference Proceedings*, **2027**: 030096 (2018).
20. T. M. Vidyuk, V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, and V. S. Shikalov, *AIP Conference Proceedings*, **2125**: 030025 (2019).
21. A. I. Dolmatov, S. V. Sergeev, M. A. Kurin, V. V. Voron'ko, and T. V. Loza, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 871 (2015) (in Russian).
22. A. I. Dolmatov and A. V. Bil'chuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 9: 1257 (2018) (in Russian).
23. A. I. Dolmatov and A. V. Bil'chuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 7:

- 927 (2019) (in Russian).
24. N. Rajaratnam, *Turbulent Jets* (Amsterdam: Elsevier: 1976).
 25. *FLUENT. 4.4.4 User Guide* (Munich: Fluent Inc., SimScale: 1996).
 26. A. I. Dolmatov, K. A. Danko, and Y. O. Neveshkin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 11: 1533 (2014).
 27. T. Stoltenhoff, H. Kreye, and H. J. Richter, *J. Therm. Spray Techn.*, **11**, No. 4: 542 (2002).
 28. D. Gidaspow, *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions* (New York: Academic Press: 1994).

REACTOR AND AEROSPACE METALS SCIENCE

PACS numbers: 02.07.-c, 05.07.Ce, 05.20.Dd, 64.10.+h, 68.35. Rh

Research on the Adhesive Mechanism of Al + Ti Mixed Powders Deposited on Ti6Al4V Substrate by CS Using Abaqus/Explicit

W. J. Hu^{*,**}, K. Tan^{*}, S. Markovych^{*}, T. T. Cao^{**,***}, and X. L. Liu^{**}

^{*}*National Aerospace University ‘Kharkiv Aviation Institute’,
17 Chkalov Str.,
UA-61070 Kharkiv, Ukraine*

^{**}*School of Aeronautics and Astronautics,
Nanchang Institute of Technology,
901 Yingxiong Str.,
CN-330044 Nanchang, China*

^{***}*School of Aircraft Engineering, Nanchang Hangkong University,
696 Fenghe South Str.,
CN-330063 Nanchang, China*

Titanium materials are widely used in aviation; their poor wear resistance and easy high-temperature oxidation defects limit their further application. Cold spraying technology is an excellent way to solve these defects, has essential significance for its surface research. This study reports the deposition mechanism of Aluminium (Al) + Titanium (Ti) mixed powders deposited onto Ti6Al4V by cold spraying technology using Abaqus/Explicit. Because of its high surface hardness, it is not easy to obtain effective deposition by direct spraying with pure Al powder. Hence, Ti powder as the intermediate coating was proposed between Ti6Al4V and pure Al powder. Since there are few reports on numerical simulation of mixed particles, most studies focus on single or multi-particles of the same material. The critical process of numerical simulation of mixed powders is emphasized in detail. Using the recovery coefficient is defined to determine the critical speed. The results show that it is feasible to determine the critical velocity of mixed powder through the smaller value of recovery coefficient from the perspective of energy. In this paper, the recommended critical speed of mixed powder is 500 m/s–900 m/s. It will

Corresponding author: Wenjie J. Hu
E-mail: huwjie30@gmail.com

Citation: W. J. Hu, K. Tan, S. Markovych, T. T. Cao, and X. L. Liu, Research on the Adhesive Mechanism of Al + Ti Mixed Powders Deposited on Ti6Al4V Substrate by CS Using Abaqus/Explicit, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 613–621 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0613](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0613)

provide theoretical guidance for researchers and is of great significance to further expand the application of other mixed powders.

Key words: Ti6Al4V, cold spraying technology, mixed powders, Abaqus/Explicit, recovery coefficient, critical speed.

Титанові матеріали широко використовуються в авіації, але низька зносостійкість та утворення дефектів при високотемпературному окисненні обмежують їхнє подальше застосування. Технологія холодного напилення є чудовим способом для усунення цих дефектів, а також має важливе значення для дослідження поверхні. У цій роботі досліджено механізм осадження змішаних порошків алюмінію (Al) + титану (Ti), нанесених на поверхню стопу Ti6Al4V за допомогою технології холодного напилення та використання Abaqus/Explicit. Через високу твердість поверхні стопу не легко досягти ефективного осадження при прямому розпиленні порошку чистого алюмінію. Тому порошок Ti був запропонований як проміжне покриття між поверхнею Ti6Al4V і порошком чистого Al. Оскільки інформації про чисельне моделювання змішаних частинок небагато, більшість досліджень сконцентровано на поодиноких або множинних частинках одного матеріалу. Детально подано критичний процес чисельного моделювання змішаних порошків. Коефіцієнт відновлення використовується для визначення критичної швидкості. Результати показують, що можна визначити критичну швидкість змішаного порошку через менше значення коефіцієнта відновлення з точки зору енергії. У цій статті критична швидкість змішаного порошку, що рекомендується, становить 500–900 м/с. Це може бути теоретичним посібником для дослідників, а також має велике значення для ширшого використання інших змішаних порошків.

Ключові слова: Ti6Al4V, технологія холодного напилення, змішані порошки, Abaqus/Explicit, коефіцієнт відновлення, критична швидкість.

(Received November 30, 2021; in final version, December 3, 2021)

1. INTRODUCTION

Ti alloy applies widely in aerospace [1]. It belongs to hard materials, and it is not easy to obtain an effective cold spraying coating on its surface by direct use of soft materials. The critical velocity is vital to the excellent deposition of cold spray coating because the velocity is too small to obtain effective deposition; such a high velocity will erode the surface of the substrate. There are many research methods on the critical velocity of cold spraying, which summarize into three categories: The numerical simulation method [2–4], the theoretical formula calculation method [5, 6], and the experimental method [7, 8]. In addition, with the development of computer technology, new methods have been introduced into the field of cold spraying [9]. There is no unified standard for the theoretical calculation of the critical velocity of mixed powder; experimental methods usually obtain it. To reduce the

number of experiments and avoid unnecessary waste, numerical simulation in advance is the means of scientific researchers.

However, there are few reports on the numerical simulation of the deposition process of mixed particles. In practical engineering applications, it is often a mixture of different materials to obtain optimal performance. Therefore, the numerical simulation of cold spraying of a mixed powder of different materials multi-particle is an urgent focus of discussion. This study represents the Al + Ti mixed powder deposited onto Ti6Al4V, and the research results have specific guiding significance.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

This study uses the Abaqus/Explicit method to analyze the critical velocity of Al + Ti mixed powder deposition onto Ti6Al4V from the energy perspective after the collision. The Abaqus/Explicit includes three algorithms, arbitrary Lagrangian–Eulerian, Couple Lagrangian–Eulerian, and Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH). Recommend the SPH method for single-particle. However, for multi-particle mix powder simulation, it is not recommended to use the SPH method because of mutual infiltration in large deformation between powders, because it is challenging for the meshless method to achieve internal surface contact. Hence, using the Lagrange algorithm for multiple particles.

Due to the high hardness of Ti6Al4V, it is not easy to obtain a good coating if soft particles (aluminium) deposit on its surface [10]; this study considers sprayed with transition layer powder. The work [11] shows that the critical speed of aluminium particles deposited on the surface of the titanium matrix is 400 m/s–1050 m/s. Titanium can obtain a good coating as an intermediate layer [12]; this paper shows a titanium powder transition layer between aluminium powder and Ti6Al4V substrate, as Fig. 1 shows.

The material model needs to consider parameters such as plasticity, friction, and plastic damage, *etc.* Hence, the Johnson–Cook plastic model [13] was used, define Eq. (1)

$$\sigma = \left[A + B\varepsilon_p^n \right] \left[1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] \left[1 - (T^*)^m \right], \quad (1)$$

where σ is the equivalent flow stress, and are equivalent plastic strain rate and reference strain rate. ε_p is equivalent plastic strain. Parameters A , B , C , n , and m are material constants. T^* is the normalized temperature, as the Eq. (2) show

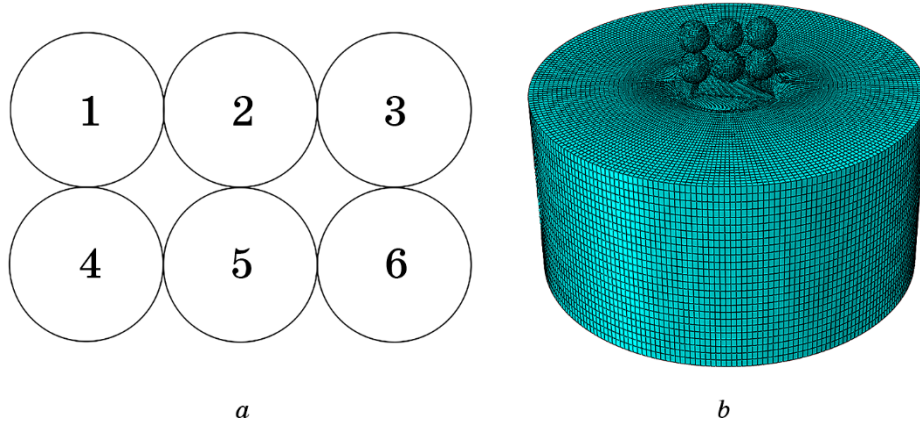


Fig. 1. 1—Al, 2—Al, 3—Al, 4—Ti, 5—Ti, 6—Ti (a); three-dimensional model (b).

$$T^* = \begin{cases} 0; & T < T_{\text{trans}}, \\ (T - T_{\text{trans}}) / (T_{\text{melt}} - T_{\text{trans}}) \vee T_{\text{trans}} \leq T \leq T_{\text{melt}}, \\ 1 & T_{\text{melt}} \leq T, \end{cases} \quad (2)$$

where T_{melt} is the melting temperature, T_{trans} is a reference transition temperature at or below which there is no temperature dependence of the response [14]. The main parameters of the simulation process are shown in Table 1.

The material failure model used in this paper is the Johnson–Cook dynamic fracture model. Considering the influence of static pressure, strain rate and temperature [15], it can be expressed in Eq. (3).

$$\varepsilon_f = \left[d_1 + d_2 \exp \left(d_3 \frac{p}{q} \right) \right] \left[1 + d_4 \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] (1 + d_5 T^*), \quad (3)$$

where ε_f is fracture strain, d_1 – d_5 are material fracture constant, p is static pressure, q is miss yield stress.

The linear EOS_GRUNEISEN as the material state equation, it can be expressed in Eq. (4).

$$U_s = C_0 + sU_p, \quad (4)$$

where C_0 and s define the linear relationship between the linear shock velocity (U_s) and the particle velocity (U_p), the parameters as Table 1 show.

The time of analysis step is 50 ns, output parameter select energy. Particle surfaces need to select external areas and internal areas, which is the key factor for the success of the numerical simulation. The

TABLE 1. Material parameters of Al, Ti-6Al-4V, and Ti.

	Material	Al	Ti-6Al-4V	Ti
Essential parameters	Density, $\rho/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	2.7	4.5	4.54
	Poisson's ratio ν	0.33	0.3	0.3
	Shear modulus, MPa	27	59.6	44
	Specific heat C_p , ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	898.2	612	452
	Thermal conductivity coefficient λ , $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	237.2	7.955	16.3
Johnson-Cook model	Yield strength, A/MPa	148.4	862	175
	Hardening index, B/MPa	345.5	331	380
	Strain index n	0.183	0.34	0.32
	Softening index m	0.895	0.8	0.55
	Strain rate, C	0.001	0.014	0.06
Material failure model	d_1	0.071	-0.09	-0.09
	d_2	1.248	0.25	0.27
	d_3	1.142	-0.5	0.48
	d_4	0.147	0.014	0.014
	d_5	1	3.87	3.87
	Melting temperature T_{melt} , K	916	1878	1811
	Transformation temperature T_{trans} , C	298	298	298
U_S-U_P state equation	C_0	5386000	5130000	4700000
	s	1.339	1.028	1.489
	Gammao	2.18	1.23	1.97

load parameter needs to fix the lower surface of the matrix. Considering the gravity of all particles and the value is 9810 mm/s^2 . Unit type of the model is a hexahedral element (*c3d8r*) and hexahedral reduction integral is selected.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 represents the deposition of Al + Ti mixed powder impacting Ti6Al4V matrix at the speed of 300 m/s–1100 m/s. When particles collide with the Ti-6Al-4V matrix, particles 4, 5, and 6 collide with the substrate first and the effective plasticity strain of particles mainly

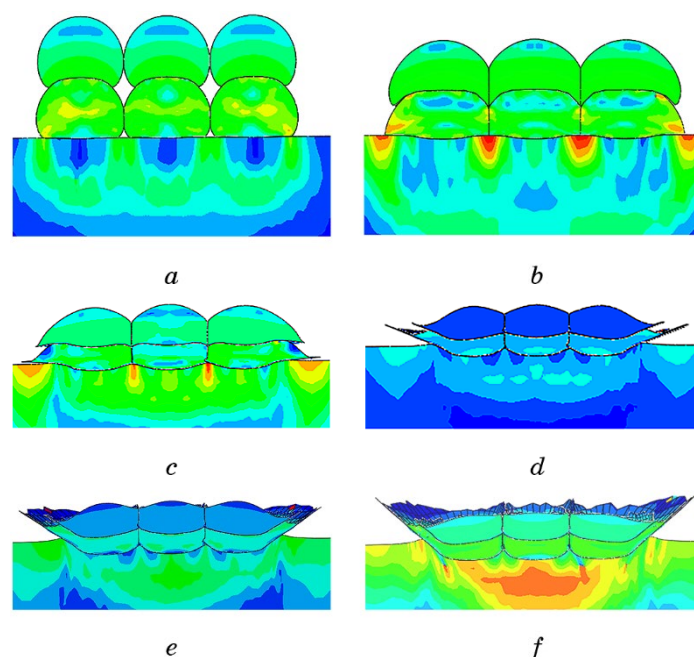


Fig. 2. Al + Ti/Ti-6Al-4V: *a*—300 m/s; *b*—500 m/s; *c*—700 m/s; *d*—900 m/s; *e*—1000 m/s; *f*—1100 m/s.

concentrate at the edge of the contact interface between particles and matrix, and the particles closely bond to the substrate and the particles change from spherical to flat. At 500 m/s, particles 1, 2, and 3 collide with particles 4, 5, and 6, respectively, and embed into their interstices. Particles 4, 5, and 6 collide with the matrix, there is a particular foundation pit, and the recovery coefficient is small. Hence as the lower boundary of the critical velocity. With the increase of velocity, the strong impact force of particles causes the matrix material to flow to the periphery, which makes the matrix material contact closely with the surface of particles 4, 5, and 6. Under the action of subsequent tamping of Al particles, the sedimentary layer deepens. The effective plastic strain increases as the velocity increases and the pits on the surface of the matrix deepen. In the whole process of particle deposition, the effective plastic strain of particles is much smaller than that of the substrate. When the velocity exceeds 900 m/s, the metal-plastic rheology appears on the surface of the matrix, and its plastic rheology inertia is greater than the viscosity resistance of the material, and the surface becomes unstable, suggested being the upper boundary of the critical velocity. Al and Ti particles are embedded in the softened Ti-6Al-4V matrix, resulting in mechanical bite-type bonding.

The kinetic energy (ALLKE) is transformed into plastic dissipation

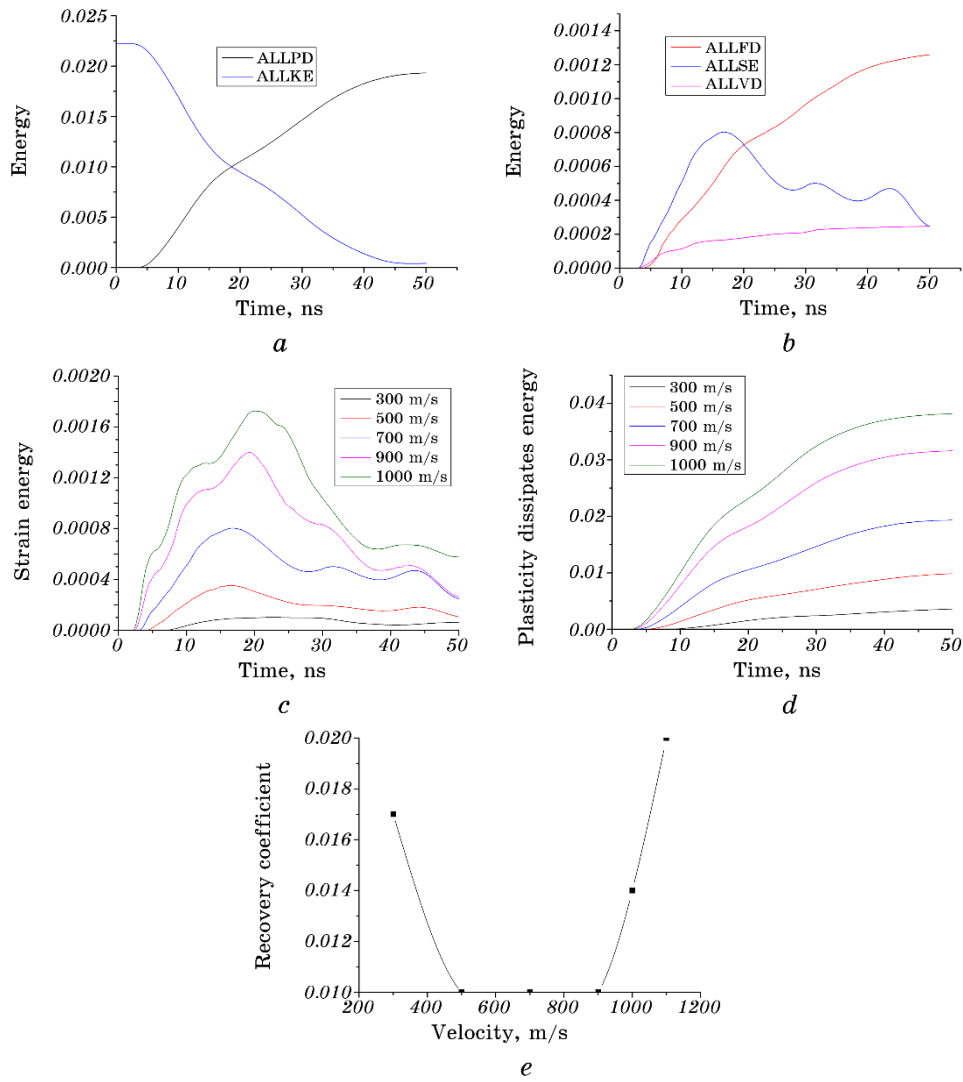


Fig. 3. *a*—ALLPD and ALLKE at 700 m/s; *b*—ALLFD, ALLSE, and ALLVD at 700 m/s; *c*—strain energy; *d*—plasticity dissipates energy; *e*—coefficient of recovery at different speeds.

energy (ALLPD), friction dissipation energy (ALLFD), elastic strain energy (ALLSE), and material Dissipation energy (ALLVD). Ignore the smaller energy in the energy transformation process, as shown in Figs. 3, *a*, *b*, which can be expressed as total energy $ALLKE = ALLPD + ALLSE + ALLFD + ALLVD$. Plastic dissipation and frictional dissipation can also be known as bonding energy and strain energy storage called rebound energy [16].

Powder for deposition condition is that the bounce energy is less than the bonding energy define the ratio of rebound energy and bonding energy as the recovery coefficient. When the recovery coefficient decreases with the increase of the speed in a certain range, the deposited effect is better; when exceeding a certain speed the recovery coefficient increases, and determine the speed between the minimum values of the recovery coefficient as the maximum critical speed. As shown in Fig. 3, *c*, rebound energy increases gradually with speed, especially when the speed is 900 m/s–1000 m/s. Although the speed interval is 100 m/s, the rebound energy increases the most, exceeding the increased range of rebound energy between 500 m/s–700 m/s and 700 m/s–900 m/s. Fig. 3, *d* shows that the increased range of plastic dissipation energy is small in the range of 900 m/s–1000 m/s. Thus, the recovery coefficient is large. As shown in Fig. 3, *e*, the recovery coefficient in the range of 500 m/s–900 m/s is small; hence, recommend the critical speed, which is very consistent with Fig. 2. When the speed is less than 500 m/s or more than 900 m/s, the recovery coefficient increases, indicating that the rebound strength increases and the bond performance is poor.

4. CONCLUSION

Lagrange algorithm used to simulate the bonding process of Al + Ti mixed powder deposited onto Ti6Al4V is worth recommending. By using intermediate transition coating method (titanium coating) can solve the problem that aluminium powder is not easy to deposit on the surface of Ti6Al4V. Using recovery coefficient evaluates the critical velocity of mixed powder is feasible. This study recommends that 500 m/s–900 m/s as the critical velocity.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the China Scholarship Council for its support (No. 202008100011).

REFERENCES

1. W. Y. Li, C. C. Cao, and S. Yin, *Prog. Mater. Sci.*, **110** (2020).
2. J. Wu, H. Fang, and S. Yoon, *Appl. Surface Sci.*, **252** (2005).
3. L. Palodhi and H. Singh, *J. Thermal Spray Technol.*, **29** (2020).
4. M. Muhammad Sohail, K. Mona Azhar, S. Muhammad, H. Ghulam, K. Ramzan Abdul, and M. Khurram, *Advances in Robotics and Mechanical Engineering*, **2**: 4 (2020).
5. A. S. Alhulaifi and G. A. Buck, *J. Thermal Spray Technol.*, **23** (2014).

6. T. Schmidt, F. Gärtner, and H. Assadi, *Acta Mater.*, **54**: 3 (2006).
7. Sunday Temitope Oyinbo and Tien-Chien Jen, *Manufacturing Review.*, **6**: 25 (2019).
8. Seongpil An, Bhavana Joshi, Alexander L. Yarin, Mark T. Swihart, and Sam S. Yoon, *Adv. Mater.*, **5** (2019).
9. Z. Wang, S. Cai, and W. Chen, *J. Thermal Spraying Technol.*, **30** (2021).
10. W. J. Hu, *J. Eng. Sci.*, **7**: 2 (2020).
11. Y. Yang, Y. Hao, and L. Y. Kong, *J. Thermal Spraying Technol.*, **7**: 4 (2015).
12. N. W. Khun, A. W. Y. Tan, and E. Liu, *J. Thermal Spraying Technol.*, **25**: 4 (2016).
13. G. R. Johnson and W. H. Cook, *A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates, and High Temperatures, 7th International Symposium on Ballistics (Hague)* [s. n.] (1983).
14. G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, and C. Lee, *Acta Mater.*, **56** (2008).
15. W. Y. Li, *China Surface Engineering*, **22** (2009).
16. G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, and C. Lee, *Acta Mater.*, **56** (2008).

PACS numbers: 07.89.+b, 28.41.-i, 29.20.Ej, 29.25.Dz, 81.05.Bx, 81.40.Np

Використання алюмінійового стопу у новітніх ядерних установках

Є. І. Білодід, О. В. Кухоцький

*Державний науково-технічний центр з ядерної та радіаційної безпеки,
вул. Василя Стуса, 35–37,
03142 Київ, Україна*

Розвиток енергетики, зокрема ядерної, супроводжується винаходами нових матеріалів, нових процесів оброблення матеріалів. Але інколи складається так, що матеріали, стопи, які добре себе зарекомендували майже століття тому, знаходять «друге дихання» у сучасних проектах та новітніх ядерних установках. Стаття присвячена добре відомому і широко поширеному у дослідницьких ядерних установках алюмінійовому стопу САВ-1. Після інтенсивного будівництва дослідницьких установок у СРСР в 50–70^х роках минулого століття, використання стопу САВ-1 було обмежено виробництвом елементів тепловидатних збірок (ТВЗ) для дослідницьких реакторів країн, що були у складі СРСР та Східного блоку. Проте, на початку 2000^х у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ ХФТІ) НАН України виникла ідея використання наявного прискорювача електронів у новітній ядерній дослідницькій установці — підкритичній збірці, яка керується лінійним прискорювачем електронів. Алюмінійовий стоп САВ-1 є основним конструкційним матеріалом елементів активної зони ядерної підкритичної установки (ЯПУ). З нього зроблені, зокрема, корпус та днище баку, опорна плита, корпус нейтронно-утворювальної мішені (НУМ), елементи перевантажувальної машини, головки і хвостовики елементів активної зони, а також облицювання басейнів зберігання відпрацьованих ТВЗ та відпрацьованих мішеней. Активна зона ЯПУ «Джерело нейтронів» набирається з ТВЗ ти-

Corresponding author: Yevhen Ihorovych Bilodid
E-mail: ei_beloded@sstc.ua

*State Scientific and Technical Center for Nuclear and Radiation Safety
35–37 Vasyli' Stus Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: Ye. I. Bilodid and O. V. Kukhotskyi, Use of Aluminium Alloy in State-of-the-Art Nuclear Installations, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 623–638 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0623](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0623)

пу ВВР-М2, основним конструкційним матеріалом якої є алюмінійовий стоп. Експлуатаційні параметри установки добре підходять для використання у якості конструкційного матеріалу стопу САВ-1. Температура експлуатації елементів ЯПУ зі стопу САВ-1 є досить низькою, що забезпечує відсутність їх окрихчення під час експлуатації. Високі ресурсні характеристики САВ-1 під дією опромінення, характерного для ядерних дослідницьких установок, підтверджені багаторічним практичним досвідом використання на реакторах ВВР-М.

Ключові слова: САВ-1, ЯПУ, ADS, алюмінійовий стоп, джерело нейтронів, ХФТІ.

The invention of new materials and new material treatment processes is accompanied with the development of energy sectors, in particular, nuclear energy. However, sometimes materials and alloys that are proven to work well almost a century ago find a 'second breath' in latter-day projects and state-of-the-art nuclear installations. The article is dedicated to the well-known CAB-1 aluminium alloy that is widely used in nuclear research facilities. After the intensive construction of research facilities in the USSR in the 1950s–1970s, the use of the CAB-1 alloy was limited to the fabrication of fuel elements for research reactors of the former USSR and Eastern Bloc countries. Nevertheless, in the early 2000s, the Kharkiv Institute of Physics and Technology (KIPT) came up with the idea of using the existing electron accelerator in a state-of-the-art nuclear research facility such as a subcritical assembly driven by a linear electron accelerator. The CAB-1 aluminium alloy is the main structural material of core elements in the nuclear subcritical facility (NSF). In particular, the tank casing and bottom, support plate, casing of the neutron-generating target, parts of the reloading machine, top and end pieces of the core elements, and lining of the cooling pools for spent fuel assemblies and targets are made of the aluminium alloy. The NSF core is composed of ВВР-М2 fuel assemblies, also made of the aluminium alloy as the main structural material. The NSF operational parameters fit well to the use of the CAB-1 alloy as a structural material. The operating temperature of the NSF components made of CAB-1 alloy is quite low and thus prevents their embrittlement in operation. The high lifetime characteristics of CAB-1 in operation under irradiation, typical of nuclear research facilities, are confirmed by many years of experience in the use in ВВР-М reactors.

Key words: CAB-1, NSF, ADS, aluminium alloy, neutron source, KIPT.

(Отримано 7 жовтня 2021 р.; остаточн. варіант — 19 січня 2022 р.)

1. ВСТУП. ПЕРЕДУМОВИ ПРОЄКТУ ЯПУ «ДЖЕРЕЛО НЕЙТРОНІВ»

У відповідності з домовленостями Вашингтонського саміту, викладеними у спільній заяві Президентів України та США у квітні 2010 р. та Меморандумом [1] про взаєморозуміння між Урядом України та Урядом Сполучених Штатів Америки стосовно співробіт-

ництва з питань ядерної безпеки, підписаного 26 вересня 2011 р., на базі Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ ХФТІ) НАН України створюється ядерна підкритична установка «Джерело нейтронів, засноване на підкритичній збірці, що керується лінійним прискорювачем електронів» (далі — ЯПУ «Джерело нейтронів»). Фінансування створення цього об'єкту забезпечує Уряд Сполучених Штатів Америки відповідно до положень Меморандуму [1] як компенсацію за вивезення з України високозбагаченого ядерного палива. У липні 2020 р. розпочато фізичний пуск, тобто, стадію введення ЯПУ в експлуатацію, яка включає завантаження ядерного палива до проєктної кількості теплоvidатних збірок (ТВЗ) у активній зоні та досягнення встановленого в проєкті значення коефіцієнта розмноження нейтронів (k_{eff}) [2].

Ядерна підкритична установка «Джерело нейтронів» за міжнародною класифікацією ядерних установок є ядерною системою, що керується прискорювачем елементарних часток (англ. Accelerator Driven System, ADS). В ADS одержання інтенсивного потоку нейтронів засноване на принципі розмноження первинних фотонейтронів в середовищі з подільного матеріалу. Геометрія середовища і маса подільного матеріалу обрані таким чином, щоб ефективний коефіцієнт розмноження нейтронів k_{eff} для будь-яких початкових подій залишався менше 0,98. Ядерна підкритична установка «Джерело нейтронів» призначена для дослідження підкритичних систем, генерації нейтронів і використання їх в прикладних і фундаментальних наукових дослідженнях, а також для підготовки фахівців у галузі використання ядерної енергії.

Ядерна підкритична установка «Джерело нейтронів» є унікальною інноваційною установкою, яка за технічними характеристиками станом на 2021 р. не має аналогів у світі. Для реалізації проєкту ЯПУ «Джерело нейтронів» задіяні організації з декількох країн, серед яких США, Китай, Російська федерація та Україна. Проєктування, будівництво і подальша експлуатація такого сучасного об'єкту для ядерних досліджень, що кардинально відрізняється від існуючих на сьогодні в Україні, стало справжнім викликом у першу чергу для експлуатувальної організації (ННЦ ХФТІ), регульовного органу (Державної інспекції ядерного регулювання України) та організації науково-технічної підтримки (Державний науково-технічний центр з ядерної та радіаційної безпеки, ДНТЦ ЯРБ), а також низки підрядних організацій. Зокрема, ННЦ ХФТІ зіткнулися з технічними викликами пов'язаними з інноваційністю установки, необхідністю застосування нових паливних та конструкційних матеріалів, що забезпечать безпечну експлуатацію установки у всіх режимах. Виклики регулюючого органу були пов'язані насамперед з відсутністю нормативної бази для такого типу установок, а

також досвіду їх ліцензування. Крім декількох документів СРСР, розроблених у 1975 [3] та 1988 [4] рр., в Україні були відсутні нормативні документи для підкритичних стендів та установок на їх основі, тим більше, для таких, які керуються прискорювачем електронів. Це було підкреслено під час виконання першої державної експертизи ядерної та радіаційної безпеки (ЯРБ) у 2009 р. На той час були відсутні критерії безпеки, відповідно до яких потрібно було здійснювати проєктування та, відповідно, ліцензування установки. Тому першочерговим завданням регулюючого органу було розроблення нового нормативного документа, який містив би сучасний обсяг знань та сучасні вимоги до ядерних установок такого типу. Такий документ був розроблений спільними зусиллями регулюючого органу та ДНТЦ ЯРБ у 2012 р. [2]. В основі документу [2] покладено: накопичений національний досвід щодо ліцензування та регулювання безпеки дослідницьких установок, накопичений міжнародний досвід, зокрема розробки МАГАТЕ в галузі дослідницьких реакторів та підкритичних систем, застосування нормативних вимог для атомних електростанцій із використанням диференційованого підходу. Введення в дію документу [2] відкрило можливість проводити повноцінний аналіз ЯРБ документів щодо ЯПУ «Джерело нейтронів», які надходили від експлуатувальної організації.

2. ПРОЄКТНІ ОСОБЛИВОСТІ ЯПУ «ДЖЕРЕЛО НЕЙТРОНІВ»

Особливістю ADS-системи в порівнянні з традиційною дослідницькою ядерною установкою, наприклад, дослідницьким ядерним реактором, є наявність інтенсивного керуючого джерела нейтронів, яким є прискорювач та нейтронно-утворююча мішень (НУМ). В ADS одержання інтенсивного потоку нейтронів засноване на принципі розмноження первинних фотонейтронів в середовищі з подільного матеріалу. У ЯПУ «Джерело нейтронів» первинні нейтрони генеруються внаслідок фотоядерних реакцій (γ, n) у пластинах НУМ, що викликані бомбардуванням мішені електронами з енергією 100 МеВ і середньою потужністю пучка 100 кВт. Сумарна швидкість генерації нейтронів і, відповідно, щільність нейтронного потоку в активній зоні підкритичної збірки (ПКЗ) визначається інтенсивністю зовнішнього джерела нейтронів та ефективного коефіцієнта розмноження нейтронів. Зупинення роботи ЯПУ відбувається шляхом вимкнення зовнішнього джерела нейтронів (відключення пучка електронів прискорювача) [5–7]. Ядерна підкритична установка «Джерело нейтронів» функціонально складається з наступних основних елементів: ПКЗ на теплових нейтронах з радіаційним захистом, НУМ для одержання первинних (зовнішніх) нейтронів, яка розташовується усередині активної зони ПКЗ, лінійного прискорювача електронів з каналом транспортування пучка електронів,

експериментальних нейтронних каналів для ядерно-фізичних досліджень та систем інженерно-технічного забезпечення роботи установки в цілому (систем охолодження, електропостачання, спецвентиляції, спецканалізації тощо) [8].

Основою ЯПУ «Джерело нейтронів» є ПКЗ з максимальним ефективним коефіцієнтом розмноження 0,98, що забезпечує її безпеку з погляду на критичність. Підкритична збірка ЯПУ «Джерело нейтронів» є збіркою бакового типу. Тобто всі основні вузли ПКЗ зібрані на опорній плиті, яка знаходиться в циліндричному баку з алюмінійового стопу САВ-1, заповненому водою під атмосферним тиском. Активна зона ПКЗ ЯПУ «Джерело нейтронів» складається з 38 ТВЗ (проектна кількість при використанні вольфрамової НУМ) та НУМ, що оточені радіальним відбивачем нейтронів (рис. 1) [9]. В подальшому передбачено перехід на уранову НУМ з активною зоною у 37 ТВЗ. Використання природного урану замість вольфраму забезпечує більш інтенсивний вихід первинних фотонейтронів. Конструктивно НУМ є зварною конструкцією зі стопу САВ-1 (рис. 2), що складається з наступних основних елементів: головка, патрубки підведення і відведення теплоносія, вікно вакуумної камери,

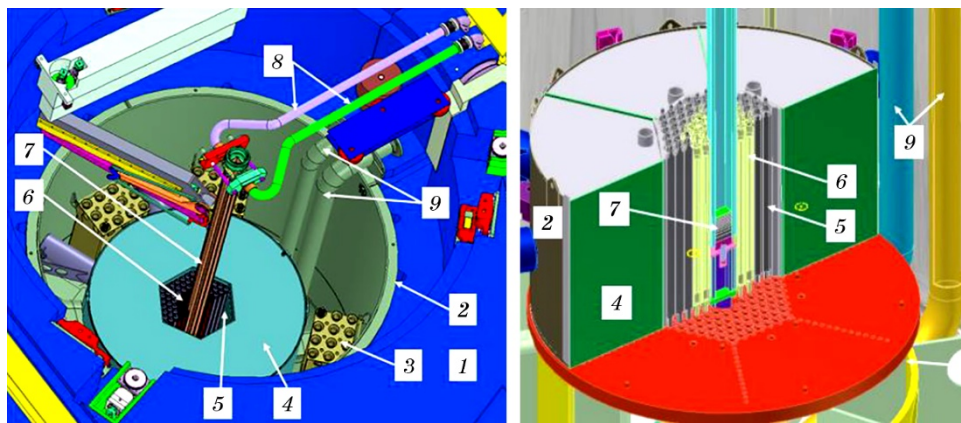


Рис. 1. Компонівка активної зони ЯПУ «Джерело нейтронів» [9]: 1 — біологічний захист, 2 — бак ПКЗ, 3 — навісні стелажі, 4 — кільцевий графітовий відбивач, 5 — елементи берилійового відбивача, 6 — ТВЗ, 7 — НУМ, 8 — вхідний та вихідний канали системи контуру охолодження НУМ, 9 — вхідний та вихідний канали системи контуру охолодження ПКЗ.

Fig. 1. Layout of the NSF 'Neutron Source' core [9]: 1—biological protection, 2—subcritical assembly tank, 3—hinged racks, 4—ring graphite reflector, 5—elements of beryllium reflector, 6—fuel assembly, 7—neutron generating target, 8—input and output channels of the neutron generating target cooling circuit, 9—input and output channels of the subcritical assembly cooling circuit.

гніздо мішені, пластини мішені, гелієва камера, хвостовик.

В активній зоні ПКЗ використовується ТВЗ типу ВВР-М2 (рис. 3), що розташовуються навколо НУМ, утворюючи щільну гексагональну структуру активної зони. Тепловидатна збірка складається з трьох тепловидатних елементів трубчастої форми: двох коаксіальних трубок циліндричної форми і однієї, зовнішньої — шестигранної. Ядерний матеріал серцевини твелів товщиною 1 мм у вигляді порошку діоксиду UO_2 (збагачення за ^{235}U — 19,7%) дисперсно розподілений в алюмінієвій матриці. Для запобігання потрапляння продуктів поділу урану в теплоносії, поверхні тепловидатних елементів покриті захисним шаром стопу САВ-1, товщиною 0,5–0,75 мм з кожного боку [10].

Відбивач нейтронів складається з двох зон. Перша зона знаходиться безпосередньо навколо активної зони ПКЗ та зібрана з декількох рядів берилійових блоків у вигляді шестиграних призм, розмір яких подібний до розміру ТВЗ. Друга, зовнішня зона представлена циліндричним блоком з реакторного графіту. Тепловідведення здійснюється за рахунок циркуляції води, яка одночасно служить сповільнювачем нейтронів [10].

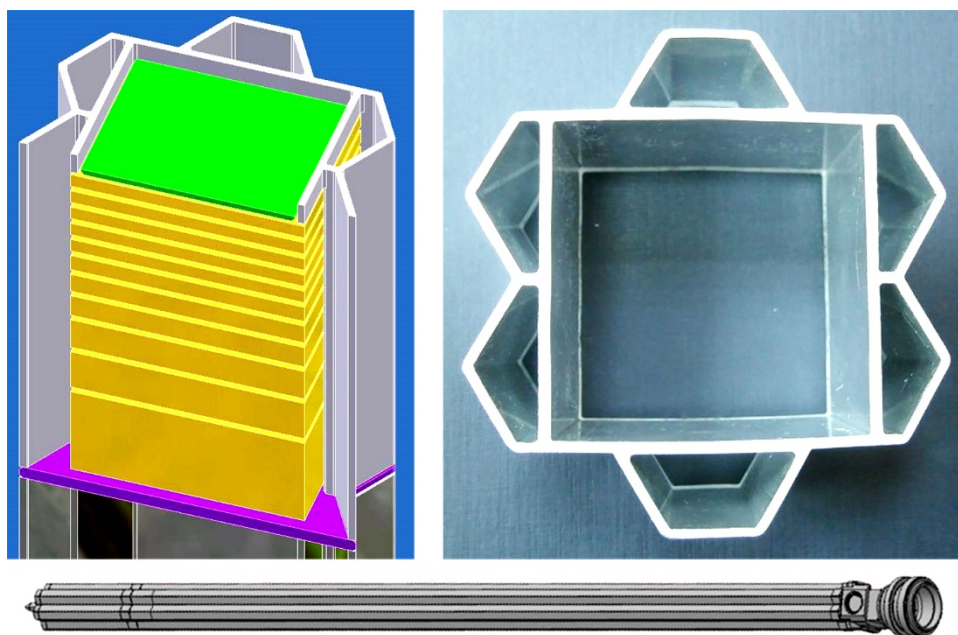


Рис. 2. НУМ ЯПУ «Джерело нейтронів» [11].

Fig. 2. Neutron generating target of NSF 'Neutron Source' [11].

3. ВИКОРИСТАННЯ СТОПУ САВ-1 В ЯДЕРНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Алюмінійовий стоп САВ-1 є основним конструкційним матеріалом елементів ЯПУ «Джерело нейтронів». САВ-1 відноситься до авіалей — алюмінієвих стопів потрібної системи Al–Mg–Si, що деформуються та термічно зміцнюються, мають високу корозійну стійкість та хорошу корозійно-механічну міцність. Для одержання максимальних механічних властивостей САВ-1 піддають загартуванню й наступному старінню при кімнатній температурі згідно ПНАЕ Г-7-022-90 [14].

Стоп САВ-1 має довгу історію використання у ядерній енергетиці. Його розробили для використання у першому промисловому уран-графітовому реакторі СРСР «А» для одержання зброярського плутонію, який був введений в експлуатацію у 1948 р. під керівництвом І. В. Курчатова [15]. В 50–60^х роках на території колишнього СРСР в рамках прийнятої у 1954 р. загальнодержавної програми по створенню мережі регіональних ядерних центрів з дослідницькими реакторами, яку ініціював академік І. В. Курчатов, було розпочато будівництво дослідницьких реакторів, серед яких були реактори ВВР-М у м. Гатчина та м. Києві [16]. У цей час розроблялись і будувались і інші типи реакторів, наприклад, ВВР-Ц, ВВР-С, ВВР-К,

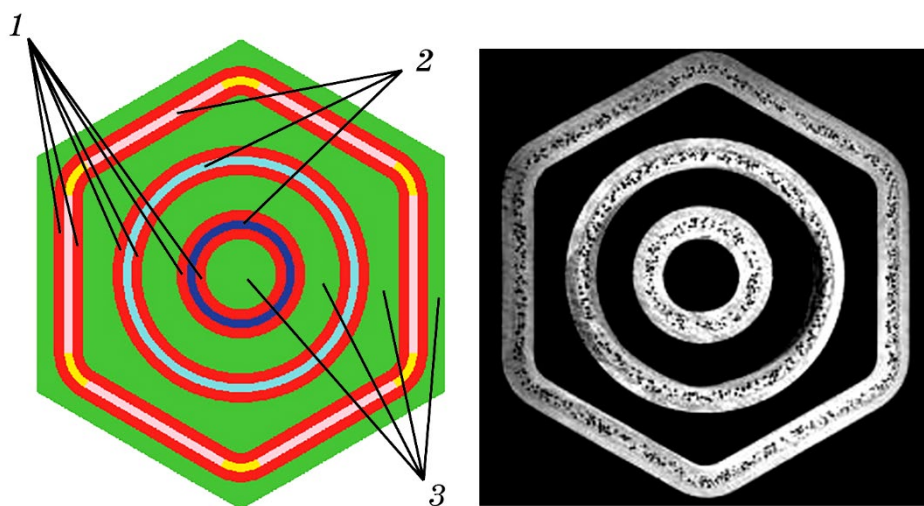


Рис. 3. Поперечний переріз моделю ТВЗ ВВР-М2 [12] та шліф перерізу [13]: 1 — оболонка твелів, 2 — паливна серцевина, 3 — теплоносій.

Fig. 3. Cross section of the fuel assembly ВВР-М2 model [12] and cross section cut [13]: 1—fuel rods cladding, 2—fuel meat, 3—coolant.

ІРТ та інші, у яких також основним конструкційним матеріалом є стоп САВ-1.

Важлива якість, завдяки якій стоп САВ-1 одержав широке застосування в атомній промисловості як конструкційний матеріал реакторної техніки, це те, що продукти активації САВ-1 мають дуже короткі періоди напіврозпаду. Найбільш довготривалим продуктом активації Алюмінію є ізотоп ^{24}Na , який має період напіврозпаду 15 годин. Продукти активації домішок, наприклад, Феруму, мають більші періоди, однак, очікується, що після піврічної витримки елементи зі стопу САВ-1 будуть відноситись до твердих низько активних радіоактивних відходів. Також, важлива властивість, яка дозволяє використовувати цей стоп для елементів активної зони — контрольований вміст Кадмію та Бору, що гарантує високі нейтронно-фізичні характеристики.

4. ЗАСТОСУВАННЯ СТОПУ САВ-1 В ПРОЄКТІ ЯПУ «ДЖЕРЕЛО НЕЙТРОНІВ»

Беручи до уваги високі експлуатаційні і ресурсні характеристики стопу САВ-1, підтверджені багаторічним практичним досвідом його експлуатації в активних зонах діючих дослідницьких реакторів, в тому числі в реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України в м. Києві, даний матеріал вибрано в якості основного конструкційного матеріалу ЯПУ «Джерело нейтронів». Стоп САВ-1 для ЯПУ «Джерело нейтронів» вибраний з урахуванням проєктних особливостей установки, зокрема: проєктних характеристик ЯПУ «Джерело нейтронів» (в тому числі параметрів робочого середовища та очікуваної інтегральної щільності нейтронного потоку), реалізованих механічних навантажень, вимог корозійної стійкості, застосовуваних дезактивувальних розчинів.

Стоп САВ-1 (ОСТ 1 90048-90 [17]) є основним конструкційним матеріалом елементів ЯПУ «Джерело нейтронів», зокрема з цього стопу виготовлено такі основні елементи установки: бак та конструкції всередині бака, навісні стелажі, корпус НУМ, облицювання басейнів витримки відпрацьованих ТВЗ та відпрацьованих НУМ, елементи ТВЗ (рис. 4).

Виробником стопу САВ-1 та елементів ЯПУ зі стопу САВ-1 для ЯПУ «Джерело нейтронів» є ТОВ Науково-виробнича фірма «Сосни» (м. Дімітровград, РФ). Згідно інформації підприємства-виробника, у зв'язку з обмеженістю і специфічністю застосування в сучасній промисловості стопу САВ-1, а також внаслідок потреби для виготовлення елементів ПКЗ широкого сортаменту прокату, було організовано виробництво цільової топки цього стопу, відновлено втрачені галуззю технології термооброблення стопу САВ-1 для забезпечення необхідних міцнісних характеристик, а також відп-

рацьовані та атестовані технології його зварювання [11].

У 50^х роках ХХ століття відзначалися випадки виходу з ладу технологічних каналів ядерних установок, виготовлених з алюмінійового стопу САВ-1. Аналіз причин відмов показав, що цьому сприяло окрихчення стопу, викликане термічним старінням при температурах вище 100°C. Проте, в цілому успішний досвід експлуатації визначив вибір стопу САВ-1 в якості основного конструкційного матеріалу дослідницьких ядерних реакторів басейнового (бакового) типу, так як температура експлуатації була нижче 70°C, що гарантувало відсутність окрихчення [19, 20]. Також було доведено, що технічний алюміній, який містить Ферум, Силіцій, Купрум і інші домішки, може успішно використовуватися в якості матриці дисперсної паливної композиції до температур 100–130°C [21].

Підтвердження відповідності проектних характеристик умовам роботи стопу САВ-1 було одержано за результатами проведення теплогідравлічних та міцнісних розрахунків при проектуванні та обґрунтуванні безпеки ЯПУ «Джерело нейтронів». У свою чергу, під час виконання державної експертизи ЯРБ у ДНТЦ ЯРБ були розроблені свої теплогідравлічні моделі сектору ПКЗ та НУМ і виконані повірочні розрахунки для умов нормальної експлуатації [22] та [23]. За результатами розрахунків максимальні температури оболонки палива та НУМ не перевищують 45°C, що значно нижче умов експлуатації стопу САВ-1 (рис. 5).

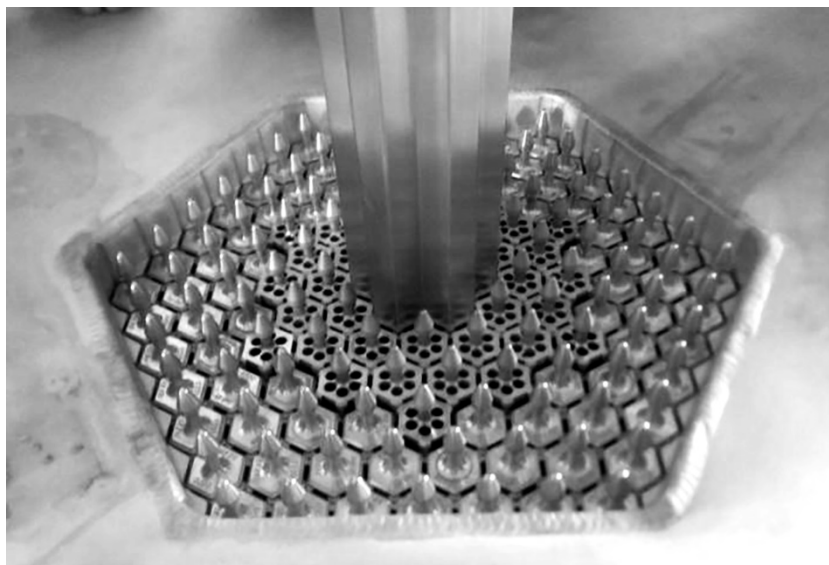


Рис. 4. Активна зона ЯПУ «Джерело нейтронів» з імітаторами ТВЗ [18].

Fig. 4. NSF 'Neutron source' core with fuel assembly imitators [18].

У 80–90^х роках минулого століття фахівці ПІЯФ (Федеральна державна бюджетна установа «Петербурзький інститут ядерної фізики ім. Б. П. Константинова Національного дослідницького центру «Курчатовський інститут», м. Гатчина, РФ) спільно з НДІАР (Акціонерне товариство «Державний науковий центр–Науково дослідний інститут атомних реакторів», м. Дімітровград, РФ) займалися вивченням впливу нейтронів на механічні властивості стопу САВ-1 і оцінку терміну служби корпусу реактора ВВР-М у м. Гатчина. Вплив нейтронного опромінення на структуру стопу не було виявлено до флюенса $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Пізніше зразки САВ-1 були опромінені до флюенса $2,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ і виміряні їх механічні властивості. Матеріал значно знизив пластичність, але залишився досить міцним для умов дослідницьких реакторів. Єдиним обмеженням стала вимога відсутності ударних навантажень [19]. Останнім часом зроблена спроба підтвердити механічні властивості стопу до флюенсу $3,48 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,8 \text{ МэВ}$) [24].

Проектні характеристики ЯПУ «Джерело нейтронів», зокрема не перевищення максимальної температури теплоносія вище 35°C та максимальної інтегральної щільності потоку нейтронів в активній зоні ЯПУ «Джерело нейтронів» $2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{с}$ (флюенс нейтронів протягом активного етапу експлуатації установки не перевищить 10^{20} см^{-2}), забезпечують проектні міцнісні характеристики елементів зі стопу САВ-1 під час всього терміну експлуатації ЯПУ «Джерело нейтронів».

Активна зона ЯПУ «Джерело нейтронів» набирається з ТВЗ типу ВВР-М2, висока надійність яких підтверджена багаторічною експлуатацією в реакторах ВВР-М. Елементи ВВР-М2 виготовляються зі стопу САВ-1 в тому числі через якості стопу при експлуатації в умовах активних зон реакторів. Тепловидатні збірки типу ВВР-М2 зі збагаченням палива 36% використовувались на дослідницьких реакторах з 1963 р. [25, 26]. Проте, модифікація ТВЗ ВВР-М2, яка

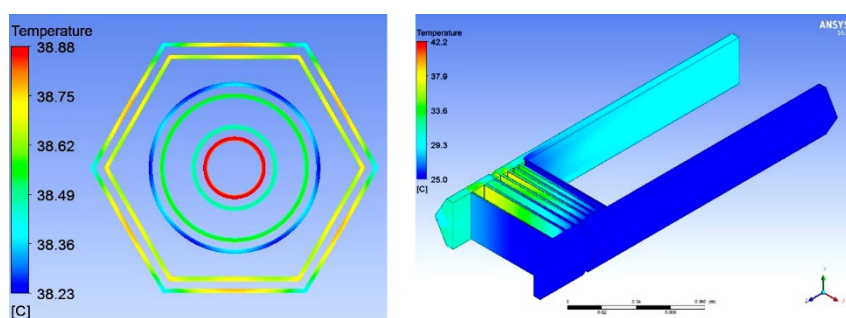


Рис. 5. Результати теплогідравлічних розрахунків.

Fig. 5. Results of thermohydraulic calculations.

використовується на ЯПУ «Джерело нейтронів», досить нова, і була спроектована наприкінці 1990-х в рамках виконання Програми зменшення збагачення ядерного палива на дослідницьких та випробувальних реакторах (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR) [27, 28]. У 1994 р. Міністерство атомної енергетики Російської Федерації розпочало програму «Створення тепло-видатних елементів (твелів) і тепловидатних збірок з паливом, збагаченим ураном-235 до 20% для активних зон дослідницьких реакторів» [29]. У 1996 р. на Новосибірському заводі хімконцентратів (НЗХК) було виготовлено п'ять тестових зразків ТВЗ [30], вони були випробувані на цілісність [31], до 2001 року опромінені у реакторі ВВР-М (м. Гатчина, РФ) до глибини вигорання $\approx 75\%$ [32], і згодом почалось серійне виробництво цього палива. На початку 2006 р. на НЗХК було розпочато серійне виробництво ТВЗ типу ВВР-М2 із збагаченням по урану-235 нижче 20% для дослідницьких реакторів [29]. Трубочасті твели виготовляються методом екструзії (видавлювання) або волочіння. Ці методи використовуються для одержання твелів з великим відношенням розмірів поперечного перерізу до довжини. Методу екструзії (спільного видавлювання) застосовують для виготовлення твелів на основі легкодеформівних металів (Al), а також жароміцних стопів (нержавіюча сталь). Трубочасті дисперсійні твели можуть бути виготовлені і методом волочіння. Основна мета цієї методи — забезпечити щільний контакт між паливним сердечником і оболонкою твела [21]. На НЗХК використовується метода екструзії [13].

В рамках Програми RERTR на низькозбагачене паливо ВВР-М2 був переведений і дослідницький реактор ВВР-М (ІЯД, м. Київ). Були розроблені обґрунтування безпеки зберігання свіжого та відпрацьованого ядерного палива [33], обґрунтування безпеки переведення та експлуатації реактора ВВР-М на низькозбагаченому паливі [34], які пройшли державну експертизу ЯРБ і у 2005 р. одержали погодження Держатомрегулювання на використання низькозбагаченого палива на реакторі ВВР-М. Саме, для реактора ВВР-М ІЯД і було виконано більшість розрахунків та обґрунтувань безпеки використання низькозбагаченого палива типу ВВР-М2. Для експлуатації в ядерних дослідницьких установках України НЗХК виробляє ТВЗ ВВР-М2 з довжиною паливної серцевини 50 см. У той час, як для дослідницьких реакторів у Європі та Азії виготовляються ТВЗ ВВР-М2 з подовженою до 60 см паливною серцевиною та дещо іншими параметрами ядерного палива. За час експлуатації ТВЗ ВВР-М2 не було зафіксовано експлуатаційних подій пов'язаних з стопом САВ-1.

5. ВИСНОВОК

У ННЦ ХФТІ НАН України наразі триває етап фізичного пуску но-

вітньої дослідницької ядерної установки, що на сьогодні не має аналогів у світі. Незважаючи на новизну ЯПУ «Джерело нейтронів» при її проектуванні та будівництві одним з основних принципів було використання накопиченого досвіду з проектування, будівництва та експлуатації дослідницьких установок з урахуванням специфіки ЯПУ «Джерело нейтронів». Зокрема, позитивний досвід застосування алюмінійового стопу САВ-1 в якості основного конструкційного матеріалу корпусу та внутрішньокорпусних пристроїв дослідницьких реакторів, які експлуатуються з 50-х років XX століття, свідчить про його високі міцнісні, теплофізичні, нейтронно-фізичні і корозійні властивості для умов експлуатації ЯПУ «Джерело нейтронів».

Технологічні процеси, матеріали, технічні та організаційні рішення, які застосовуються на ЯПУ «Джерело нейтронів», апробовані при експлуатації енергетичних або дослідницьких ядерних установок, критичних і підкритичних збірок, прискорювачів заряджених частинок та прийнятність їх використання підтверджена результатами досліджень, випробувань і одержала погодження за результатами державної експертизи ЯРБ.

Зазначені передумови забезпечують безаварійну експлуатацію ЯПУ «Джерело нейтронів» протягом проектного терміну з погляду використаних конструкційних матеріалів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. І. М. Карнаухов, *Вісник Національної академії наук України*, № 12: 15 (2015).
2. *Загальні положення безпеки ядерної підкритичної установки НП 306.2.183-2012*.
3. *Правила ядерной безопасности подкритических стенов. ПБЯ-01-75* (Москва: Госатомнадзор СССР: 1975).
4. *Общие положения обеспечения безопасности исследовательских реакторов при проектировании, сооружении и эксплуатации* (Москва: Госатомэнергонадзор СССР: 1988).
5. *Status of Accelerator Driven Systems Research and Technology Development. IAEA-TECDOC-1766* (Vienna: International Atomic Energy Agency: 2015).
6. V. Arkhipov, *IAEA Bulletin*, **39-2**: 30 (1997).
7. Y. Gohar and Donald L. Smith, *YALINA Facility A Sub-Critical Accelerator-Driven System (ADS) for Nuclear-Energy Research Facility Description and an Overview of the Research Program (1997–2008)* (Argonne: Argonne National Laboratory: 2010).
8. Y. Gohar, I. Bolshinsky, and I. Karnaukhov, *International Workshop on Technology and Components of Accelerator-Driven Systems (May 21–23, 2013)* (Le Seine Saint-Germain: 2015), p. 254.
9. О. В. Кухоцький, *Аналіз безпеки дослідницьких ядерних установок з використанням CFD технологій* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Ін-

- ститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України: 2020).
10. М. І. Айзацький, Б. В. Борц, О. М. Водін, П. О. Демченко, А. Ю. Зелінський, І. М. Карнаухов, В. А. Кушнір, В. В. Митроченко, А. О. Мициков, І. М. Неключдов, С. М. Олійник, Ф. А. Пеєв, Г. Д. Пугачов, С. А. Солдатов, І. В. Ушаков, Й. Гохар, І. Большинський, Я. Л. Чи, С. Л. Пей, С. Х. Ванг, В. Б. Ліу, *ВАНТ*, № 3 (79): 3 (2012).
 11. А. А. Иващенко, С. В. Комаров, А. Ю. Леценко, А. Ю. Зелинский, И. М. Карнаухов, А. О. Мыцыков, И. В. Ушаков, Н. Ф. Шульга, *Доклады V Международной научно-технической конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики» (МНТК НИКИЭТ-2018) (2–5 октября, 2018)* (Москва: 2018), с. 316.
 12. Yousry Gohar, *Proc. 3rd Annual Idaho ADSS Experimental Workshop (June 1–2, 2005)* (Idaho: Idaho Accelerator Center: 2005).
 13. *Ядерное топливо исследовательских реакторов. Буклет НЗХК.*
 14. ПНАЭ Г-7-022-90. *Оборудование и трубопроводы атомных энергетических установок. Дуговая сварка алюминиевых сплавов в защитных газах: основные положения* (Москва: Государственный комитет СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике: 1991).
 15. Б. А. Габараев, Г. В. Киселев, Б. В. Лысикив, В. В. Пичугин, *История создания первого в СССР уран-графитового реактора «А» комбината № 817 (в документах)* (Москва: ОАО «НИКИЭТ»: 2009).
 16. *40 років нейтронних досліджень на реакторі ВВР-М* (Київ: Інститут ядерних досліджень НАН України: 2000).
 17. *ОСТ 1 90048-90. Сплавы алюминиевые деформируемые повышенной чистоты. Марки.*
 18. Yousry Gohar, Igor Bolshinsky, and Ivan Karnaukhov, *Proc. EuCARD2-Status of Accelerator Driven Systems Research and Technology Development (February 7–9, 2016)* (CERN: 2016).
 19. В. И. Диденко, К. А. Коноплев, А. С. Полтавский, О. П. Якорев, *ПИЯФ-XXV Основные направления научной деятельности. Отделение нейтронных исследований* (Гатчина: ПИЯФ РАН: 1996), с. 144.
 20. И. А. Чусов, А. С. Шелегов, О. Ю. Кочнов, *Известия вузов. Ядерная энергетика*, № 3: 116 (2016).
 21. С. В. Алексеев, В. А. Зайцев, С. С. Толстоухов, *Дисперсионное ядерное топливо* (Москва: Техносфера: 2015).
 22. O. Kukhotskyi, I. Bilodid, A. Shepitchak, and S. Nemtsova, *Ядерна та радіаційна безпека*, № 4 (84): 18 (2019).
 23. O. V. Kukhotskyi and A. V. Nosovskyi, *Ядерна енергетика та довкілля*, № 1 (16): 31 (2020).
 24. О. В. Голубева, В. А. Петров, Е. А. Иваненко, А. М. Морозов, С. Р. Фридман, Б. С. Родченков, А. В. Васильев, *Материалы XI конференции по реакторному материаловедению, посвященная 55-летию отделения реакторного материаловедения НИИАР (27–31 мая, 2019)* (Димитровград: 2019), с. 259.
 25. *Реактору ВВР-М — 50 лет* (Гатчина: Издательство ПИЯФ РАН: 2009).
 26. A. N. Erykalov, V. S. Zvezdkin, A. S. Zakharov, K. A. Konoplev, Yu. V. Petrov, and Yu. P. Sajkov, *Proc. International Symposium on Research Reactor Safety Operations and Modifications (Oct. 23–27, 1989)* (Chalk River: 1989), p. 709.
 27. A. A. Enin, A. N. Erykalov, A. S. Zakharov, V. S. Zvezdkin, G. A. Kirsanov,

- K. A. Konoplev, V. S. L'vov, Yu. V. Petrov, and Yu. P. Saikov, *ENS RRFM '97 1st International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (February 5–7, 1997)* (Bruges: 1997), p. 168.
28. A. Travelli, *U.S.–Argentina–Brazil Conference on Peaceful Uses of Nuclear Energy and Nonproliferation (April 19–21, 1994)* (San Carlos de Bariloche: 1994), p. 12.
29. A. S. Diakov, *Science and Global Security*, **22**, Iss. 3: 166 (2014).
30. R. B. Pond, N. A. Hanan, J. E. Matos, Y. Mahlers, and A. Dyakov, *24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 3–8, 2002)* (San Carlos de Bariloche: 2002).
31. G. A. Kirsanov, K. A. Konoplev, Yu. P. Saikov, and A. S. Zakharov, *21st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (October 18–23, 1998)* (Sao Paulo: 1998).
32. K. A. Konoplev, R. G. Pikulik, A. S. Zakharov, L. V. Tedoradze, G. V. Paneva, D. V. Tchmshkian, *24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 3–8, 2002)* (San Carlos de Bariloche: 2002).
33. Y. P. Mahlers and A. G. Dyakov, *27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 6–10, 2005)* (Boston: 2005).
34. Y. P. Mahlers, V. M. Makarovskiy, I. A. Maliuk, and O. F. Rudyk, *33rd RERTR 2011 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (Oct. 23–27, 2011)* (Santiago: 2011).

REFERENCES

1. I. M. Karnaukhov, *Visnyk Natsional'noyi Akademiyi Nauk Ukrainy*, No. 12: 15 (2015) (in Ukrainian).
2. *Zahal'ni Polozhennya Bezpeky Yadernoyi Pidkrytychnoyi Ustanovky NP 306.2.183-2012* [General Safety Provisions of the Nuclear Subcritical Installation NP 306.2.183-2012] (in Ukrainian).
3. *Pravila Yadernoy Bezopasnosti Podkriticheskikh Stendov. PBYa-01-75* [Nuclear Safety Rules for Subcritical Test Facilities. PBYa-01-75] (Moscow: Gosatomnadzor SSSR: 1975) (in Russian).
4. *Obshchie Polozheniya Obespecheniya Bezopasnosti Issledovatel'skikh Reaktorov pri Proektirovanii, Sooruzhenii i Ekspluatatsii* [General Provisions for Ensuring the Safety of Research Reactors during Design, Construction and Operation] (Moscow: Gosatomenerg nadzor SSSR: 1988) (in Russian).
5. *Status of Accelerator Driven Systems Research and Technology Development. IAEA-TECDOC-1766* (Vienna: International Atomic Energy Agency: 2015).
6. V. Arkhipov, *IAEA Bulletin*, **39-2**: 30 (1997).
7. Y. Gohar and Donald L. Smith, *YALINA Facility A Sub-Critical Accelerator-Driven System (ADS) for Nuclear-Energy Research Facility Description and an Overview of the Research Program (1997 – 2008)* (Argonne: Argonne National Laboratory: 2010).
8. Y. Gohar, I. Bolshinsky, and I. Karnaukhov, *International Workshop on Technology and Components of Accelerator-Driven Systems (May 21–23, 2013)* (Le Seine Saint-Germain: 2015), p. 254.

9. O. V. Kukhots'kyi, *Analiz Bezpeky Doslidnyts'kykh Yadernykh Ustanovok z Vykorystannyam CFD Tekhnolohiy* [Safety Analysis of Nuclear Research Facilities using CFD Technologies] (Thesis of Dissert. for PhD Techn. Sci.) (Kyiv: 2020) (in Ukrainian).
10. M. I. Ayzats'kyi, B. V. Borts, O. M. Vodin, P. O. Demchenko, A. Yu. Zelins'kyi, I. M. Karnaukhov, V. A. Kushnir, V. V. Mytrochenko, A. O. Mytsykov, I. M. Neklyudov, S. M. Oliynyk, F. A. Pyeyev, H. D. Puhachov, S. A. Soldatov, I. V. Ushakov, Y. Hokhar, I. Bol'shyns'kyi, Ya. L. Chy, S. L. Pey, S. Kh. Vanh, and V. B. Liu, *VANT*, No. 3 (79): 3 (2012) (in Ukrainian).
11. A. A. Ivashchenko, S. V. Komarov, A. Yu. Leshchenko, A. Yu. Zelinskiy, I. M. Karnaukhov, A. O. Mytsykov, I. V. Ushakov, and N. F. Shul'gav, *Doklady V Mezhdunarodnoy Nauchno-Tekhnicheskoy Konferentsii «Innovatsionnye Proekty i Tekhnologii Yadernoy Energetiki» (MNTK NIKIET-2018) (Oct. 2–5, 2018)* (Moscow: 2018), p. 316 (in Russian).
12. Yousry Gohar, *Proc. 3rd Annual Idaho ADSS Experimental Workshop (June 1–2, 2005)* (Idaho: Idaho Accelerator Center: 2005).
13. *Yadernoe Topливо Issledovatel'skikh Reaktorov. Buklet NZKhK* [Nuclear Fuel for Research Reactors. Buklet NFCC] (in Russian).
14. *PNAE G-7-022-90. Oborudovanie i Truboprovody Atomnykh Energeticheskikh Ustanovok. Dugovaya Svarka Alyuminievykh Splavov v Zashchitnykh Gazakh: Osnovnye Polozheniya* [PNAE G-7-022-90. Equipment and Pipelines of Nuclear Power Plants. Gas-Shielded Arc Welding of Aluminium Alloys: Fundamentals] (Moscow: Gosudarstvennyy Komitet SSSR po Nadzoru za Bezopasnym Vedeniem Rabot v Promyshlennosti i Atomnoy Energetike: 1991) (in Russian).
15. B. A. Gabaraev, G. V. Kiselev, B. V. Lysikov, and V. V. Pichugin, *Istoriya Sozdaniya Pervogo v SSSR Uran-Grafitovogo Reaktora 'A' Kombinata No. 817 (v Dokumentakh)* [The History of the Creation of the First in the USSR Uranium-Graphite Reactor 'A' at Combine No. 817 (in Documents)] (Moscow: OAO 'NIKIET': 2009) (in Russian).
16. *40 Rokiv Neytronnykh Doslidzhen' na Reaktori VVR-M* [40 Years of Neutron Research at the VVR-M Reactor] (Kyiv: Instytut Yadernykh Doslidzhen' NAN Ukrayiny: 2000) (in Ukrainian).
17. OST 1 90048-90. *Splavy Alyuminievykh Deformiruemye Povysheynoy Chistoty. Marki* [OST 1 90048-90. High Purity Wrought Aluminium Alloys. Marks] (in Russian).
18. Yousry Gohar, Igor Bolshinsky, and Ivan Karnaukhov, *Proc. EuCARD2-Status of Accelerator Driven Systems Research and Technology Development (February 7–9, 2016)* (CERN: 2016).
19. V. I. Didenko, K. A. Konoplev, A. S. Poltavskiy, and O. P. Yakorev, *PIYaF-XXV Osnovnye Napravleniya Nauchnoy Deyatel'nosti. Otdelenie Neytronnykh Issledovaniy* [The Main Directions of Scientific Activity. Department of Neutron Research] (Gatchina: PIYaF RAN: 1996), p. 144 (in Russian).
20. I. A. Chusov, A. S. Shelegov, and O. Yu. Kochnov, *Izvestiya Vuzov. Yadernaya Energetika*, No. 3: 116 (2016) (in Russian).
21. S. V. Alekseev, V. A. Zaytsev, and S. S. Tolstoukhov, *Dispersionnoe Yadernoe Topливо* [Dispersed Nuclear Fuel] (Moscow: Tekhnosfera: 2015) (in Russian).
22. O. Kukhotskyi, I. Bilodid, A. Shepichak, and S. Nemtsova, *Yaderna ta Radiatsiyna Bezpeka*, No. 4 (84): 18 (2019).
23. O. V. Kukhotskyi and A. V. Nosovskyi, *Yaderna Enerhetyka ta Dovkillya*, No. 1

- (16): 31 (2020).
24. O. V. Golubeva, V. A. Petrov, E. A. Ivanenko, A. M. Morozov, S. R. Fridman, B. S. Rodchenkov, and A. V. Vasil'ev, *Materialy XI Konferentsii po Reaktornomu Materialovedeniyu, Posvyashchennaya 55-Letiyu Otdeleniya Reaktornogo Materialovedeniya NIIAR (May 27–31, 2019)* (Dimitrovgrad: 2019), p. 259 (in Russian).
 25. *Reaktoru VVR-M—50 Let* [Reactor VVR-M is 50] (Gatchina: Izdatel'stvo PIYaF RAN: 2009) (in Russian).
 26. A. N. Erykalov, V. S. Zvezdkin, A. S. Zakharov, K. A. Konoplev, Yu. V. Petrov, and Yu. P. Sajkov, *Proc. International Symposium on Research Reactor Safety Operations and Modifications (Oct. 23–27, 1989)* (Chalk River: 1989), p. 709.
 27. A. A. Enin, A. N. Erykalov, A. S. Zakharov, V. S. Zvezdkin, G. A. Kirsanov, K. A. Konoplev, V. S. L'vov, Yu. V. Petrov, and Yu. P. Saikov, *ENS RRFM '97 1st International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (February 5–7, 1997)* (Bruges: 1997), p. 168.
 28. A. Travelli, *U.S.–Argentina–Brazil Conference on Peaceful Uses of Nuclear Energy and Nonproliferation (April 19–21, 1994)* (San Carlos de Bariloche: 1994), p. 12.
 29. A. S. Diakov, *Science and Global Security*, **22**, Iss. 3: 166 (2014).
 30. R. B. Pond, N. A. Hanan, J. E. Matos, Y. Mahlers, and A. Dyakov, *24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 3–8, 2002)* (San Carlos de Bariloche: 2002).
 31. G. A. Kirsanov, K. A. Konoplev, Yu. P. Saikov, and A. S. Zakharov, *21st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (October 18–23, 1998)* (Sao Paulo: 1998).
 32. K. A. Konoplev, R. G. Pikulik, A. S. Zakharov, L. V. Tedoradze, G. V. Paneva, D. V. Tchmshkryan, *24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 3–8, 2002)* (San Carlos de Bariloche: 2002).
 33. Y. P. Mahlers and A. G. Dyakov, *27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) (November 6–10, 2005)* (Boston: 2005).
 34. Y. P. Mahlers, V. M. Makarovskiy, I. A. Maliuk, and O. F. Rudyk, *33rd RERTR 2011 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (Oct. 23–27, 2011)* (Santiago: 2011).

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.40.-z, 81.65.-b, 81.65.Kn, 83.10.Tv

Структурно-фазовий стан і властивості поверхні стопу АМг6 після електроіскрового легування Вольфрамом і фінішного ультразвукового оброблення

В. В. Могилко*, А. П. Бурмак*, С. М. Волошко*, С. І. Сидоренко*,
Б. М. Мордюк*,**

**Національний технічний університет України*
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

***Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Проаналізовано ефективність модифікування поверхневих шарів алюмінійового стопу АМг6 комбінованим обробленням, що включає електроіскрове легування (ЕІЛ) Вольфрамом та фінішне ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), щодо покращення мікроструктури, міцності та корозійних властивостей. Результати електронно-мікроскопічної та рентгеноструктурної фазової аналізи свідчать про формування поверхневого шару, що містить твердий розчин Al–W та інтерметалідні фази Al_4W або $Al_{12}W$, які обумовлюють зміцнення. МікродюрOMETричною аналізою показано, що за рахунок комбінованого оброблення (ЕІЛ (W) + УЗУО) мікротвердість поверхневих шарів зростає вдвічі у порівнянні із вихідним станом. Встановлено, що модифікована поверхня має підвищені антикорозійні властивості, що пов'язано із пришвидшеним формуванням пасивувальної оксидної

Corresponding author: Vladyslav Vitaliyovych Mohylko
E-mail: vlad.mohylko@gmail.com

***National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,*
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

***G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,*
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: V. V. Mohylko, A. P. Burmak, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, and B. N. Mordyuk, Structure Phase State and Properties of Al–6Mg Alloy after Electric Discharge Alloying with Tungsten and Ultrasonic Finishing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 639–657 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0639](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0639)

плівки завдяки великій кількості міжзеренних і міжфазних меж.

Ключові слова: алюмінієвий стоп, ультразвукове ударне оброблення, електроіскрове легування, мікроструктура, мікротвердість, корозія.

The efficiency of modification of the surface layers of Al–6Mg aluminium alloy by combined treatment, including electric discharge surface alloying (EDSA) with Tungsten and finishing ultrasonic impact treatment (UIT) to improve the microstructure, strength and corrosion properties is analysed. The results of electron microscopic and x-ray structural phase analyses indicate the formation of the surface layer containing Al–W solid solution and Al_4W or $Al_{12}W$ intermetallic phases, which cause hardening. Micro-durometric analysis shows that the combined (EDSA (W) + UIT) process doubled the microhardness of the surface layers as compared to the initial state. As shown, the modified surface possesses the increased anti-corrosion properties owing to the accelerated formation of the passivating oxide film due to the large number of intergranular and interfacial boundaries.

Key words: aluminium alloy, ultrasonic impact treatment, electric discharge alloying, microstructure, microhardness, corrosion.

(Отримано 7 квітня 2022 р.)

1. ВСТУП

Алюмінієві стопи є одними з найбільш широко застосовуваних конструкційних матеріалів у аерокосмічній та автомобільній галузях промисловості через високу питому міцність і здатність до формоутворення методами пластичної деформації.

Для зміцнення поверхневих шарів стопів Алюмінію наразі широко застосовуються методи поверхневої пластичної деформації [1–3], у тому числі для формування композитних шарів, зміцнених частинками оксидів/карбідів/нітридів [4–8] або чистих металів [9, 10]. Поміж них такі методи, як шротоструменеве оброблення [1], армування алюмінієвих стопів інтерметалідними частинками $TiAl$ за допомогою інтенсивної пластичної деформації рівноканальним пресуванням [11], або методом тертя з перемішуванням (friction stir processing — FSP) спеціальними насадками [4], а також високочастотне ударне оброблення поверхні за допомогою ультразвукового інструменту [3, 6, 7].

Вагомою перевагою алюмінієвих стопів у порівнянні з багатьма іншими металевими матеріалами є також і підвищена корозійна стійкість. Порівняно з алюмінієм, корозійна витривалість якого у нейтральних і неагресивних середовищах забезпечується природньо відновлюваною оксидною плівкою Al_2O_3 [12, 13], алюмінієві стопи зазвичай містять легувальні елементи для підвищення механічних і у деякій мірі антикорозійних властивостей у агресивних

середовищах, що містять аніони Хлору та/або інших галогенів [14]. Однак, позитивна дія легувальних елементів часто обмежена їх концентрацією, яка не повинна перевищувати критичної розчинності у твердому розчині на основі Алюмінію. Це пов'язано із суттєвою зміною умов корозії у випадку виділення в матричному твердому розчині частинок другої фази з відмінними електрохімічними властивостями [15]. З цієї ж причини композитам і композитним шарам також властива зменшена антикорозійна стійкість.

Вказаний вище недолік не притаманний суцільним захисним шарам, які можуть бути одержані на металевих поверхнях різними методами напилення [16, 17], оксидування [18–20] або електроіскрового легування (ЕІЛ) [21–24].

Серед найбільш витривалих у агресивних середовищах покриттів та поверхневих шарів можна виділити інтерметаліди Алюмінію з перехідними металами (ПМ: Ti, Ni, Mo, Ta, V, Nb, а також W). Вважається, що домішки перехідних металів покращують захисні властивості оксидного шару (Al_2O_3) на поверхні інтерметалідного шару Al_xPM_y , у тому числі стійкість до локалізованої (точкової) корозії [14, 25–27].

Інтерметаліди системи W–Al демонструють серед бінарних стопів суттєво покращені механічні [28–33] та антикорозійні [34–37] властивості. Формування інтерметалідного поверхневого шару може бути забезпечене із використанням методи ЕІЛ. Показано, що легування оброблюваної поверхні матеріалом електроду в комбінації з деформаційним обробленням є ефективним з огляду на зміцнення та підвищення зносостійкості, жаростійкості та антикорозійних властивостей [20–23, 38].

Метою даної роботи є аналіз мікроструктури, фазового стану, мікротвердості та корозійних властивостей поверхневого шару алюмінійового стопу АМГ6 після його комбінованого оброблення послідовним електроіскровим легуванням Вольфрамом і фінішною високочастотною ударною деформацією за допомогою ультразвукового інструменту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом даного дослідження являється конструкційний алюмінійовий стоп АМГ6 із хемічним складом, наведеним у табл. 1. Були виготовлені циліндричні зразки висотою 10 мм та діаметром 18 мм зі стопу АМГ6 та проведено додатковий відпал за температури 320°C із годинною витримкою за температури 250°C та поступове охолодження до кімнатної температури разом із піччю з метою зняття внутрішніх напружень.

Електроіскрове легування зразків проведено [21, 22] на повітрі із використанням W аноду, із питомою тривалістю обробки 1 хв./см²,

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад стопу АМг6, % ваг.

TABLE 1. Chemical composition of Al-6Mg (5056) alloy, % wt.

Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cu	Ti	Al
5,8–6,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	Решта

тривалістю, енергією та частотою прикладення електричних імпульсів, які становили 200 мкс, 1 Дж і 50 ± 3 Гц, відповідно.

Вибір Вольфраму як легувального елемента обумовлений тим, що даний метал володіє низкою високих механічних та фізичних властивостей, а саме високою жароміцністю, твердістю та зносостійкістю. Метою даного оброблення було створення легованого шару товщиною 25 мкм–50 мкм, тому було підібрано відповідні режими. Контроль шорсткості поверхні проведено на профілографі П-210, котра після легування склала R_z близько 10 мкм.

Додаткове ультразвукове ударне оброблення зразків із налегованими шарами, яке застосовувалося з метою одержання комплексу підвищених механічних властивостей, було проведено на установці УЗГ-300 за семибойковою контактною схемою. Опис даної методики детально викладено в роботах [7, 22–24]. Було емпірично підібрано режими УЗУО задля забезпечення максимальної мікротвердості та мінімальної шорсткості поверхні зразків, амплітуда складала 15 мкм, а час оброблення — 30 с.

Дослідження фазового складу проведено за допомогою методи рентгенівської фазової аналізи на дифрактометрі Rigaku Ultima IV у мідному випроміненні ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$) за наступних умов: інтервал кутів зйомки $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, крок — $0,04^\circ$, час витримки у точці — 2 с, загальна тривалість зйомки одного зразка складала 90 хв. З метою дослідження напруженого стану композитного покриття зразків на різній глибині від поверхні застосували дві схеми фокусування обладнання: у геометрії Бреґґа–Брентано ($\theta\text{--}2\theta$) та геометрії «ковзного променя» (GIXRD), за якою кут падіння рентгенівського випромінювання становив 3° [17].

МікродюрOMETрична аналіза синтезованих покриттів та поверхневих шарів стопу виконувалася на приладі ПМТ-3 методом Вікерса за навантаження 100 г, причому зміна мікротвердості за товщиною модифікованого стопу — з навантаженням 20 г.

Така відмінність величин навантаження обумовлювалася тим фактором, що на величину мікротвердості має впливати лише модифікований шар, тобто виключаючи вклад із боку матеріалу основи. За співвідношенням середнього значення мікротвердості H_μ^{sl} зміцненого шару до мікротвердості вихідного стопу АМг6 H_μ^{in} визначено ступінь зміцнення k_{hard} поверхневих шарів після комбінованого оброблення за формулою:

$$k_{\text{hard}} = H_{\mu}^{\text{sl}} / H_{\mu}^{\text{in}}. \quad (1)$$

Інтенсивність зміцнення модифікованих шарів визначено за формулою [22, 24]:

$$I_{\text{hard}} = (H_{\mu}^{\text{sl}} - H_{\mu}^{\text{in}}) / h_{\text{sl}}. \quad (2)$$

Експериментально доведено, що внаслідок УЗУО відбувається формування зон інтенсивного подрібнення структурних елементів для різних металів та сплавів (їх середня товщина — 50 мкм) [3, 6, 22–24]. Саме тому для визначення інтенсивності зміцнення I_{hard} було використано значення товщини шару h_{sl} 50 мкм.

Також було проведено дослідження мікроструктурних змін у модифікованих шарах методом електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопу TESCAN Mira 3 LMU із вбудованим енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX за прискорювальної напруги 30 кВ та збільшення до 10^4 разів.

Додатковим способом електронно-мікроскопічних досліджень структури була трансмісійна електронна мікроскопія на приладі JEM-100 CX-II при значенні прискорюючої напруги 200 кВ за методикою тонких фольг. Зразки для цих досліджень були виготовлені методом механічного шліфування до товщини ~ 30 мкм. Подальше потоншення зразків проводилося за допомогою одностороннього електrolітичного полірування в розчині універсального електроліту.

Корозійна поведінка алюмінійового стопу АМГ6 після комбінованого оброблення досліджувалася за трьохелектродною схемою у 3,5% водному розчині NaCl із застосуванням каломельного та платинових електродів [22, 27].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рисунок 1 демонструє РЕМ-зображення мікроструктури поверхні стопу АМГ6 після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО. Можна констатувати, що деформаційна складова комбінованого оброблення забезпечує незначну шерсткість рівномірно модифікованої поверхні, в певних областях якої видно напливи деформаційної природи. Поверхневий шар переважно суцільний (рис. 1, б), хоча зрідка спостерігаються області композитної природи (рис. 1, в).

Таблиця 2 містить дані щодо хемічного складу характерних областей модифікованої поверхні, що позначені на рис. 1, в. Видно, що поверхневий шар містить області/частинки алюмінідів Вольфраму і оксидів Алюмінію (спектри 2, 3) та зрідка майже чистого Вольфраму (спектер 1), розподілені у твердому розчині Al–W (спектер 4).

РЕМ-зображення поперечного перерізу дослідженого зразку модифікованого Вольфрамом методами ЕІЛ та ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), а також концентраційний розподіл елементів за глибиною представлені на рис. 2 та рис. 3.

Концентраційні профілі (рисунок 2) та концентраційні мапи рентгенівських відображень основних матричних елементів (Al, Mg) та Вольфраму (рис. 3) свідчать, що комбінація метод електроіскрового легування вольфрамовим електродом із наступним УЗУО дозволяє сформувати поверхневий шар товщиною близько 20 мкм–25 мкм із підвищеним вмістом Вольфраму із поодинокими включеннями W.

Глибина проникнення окремих атомів/кластерів Вольфраму складає близько 40 мкм від поверхні. Тобто, крім формування на поверхні суцільного шару із підвищеним вмістом Вольфраму вна-

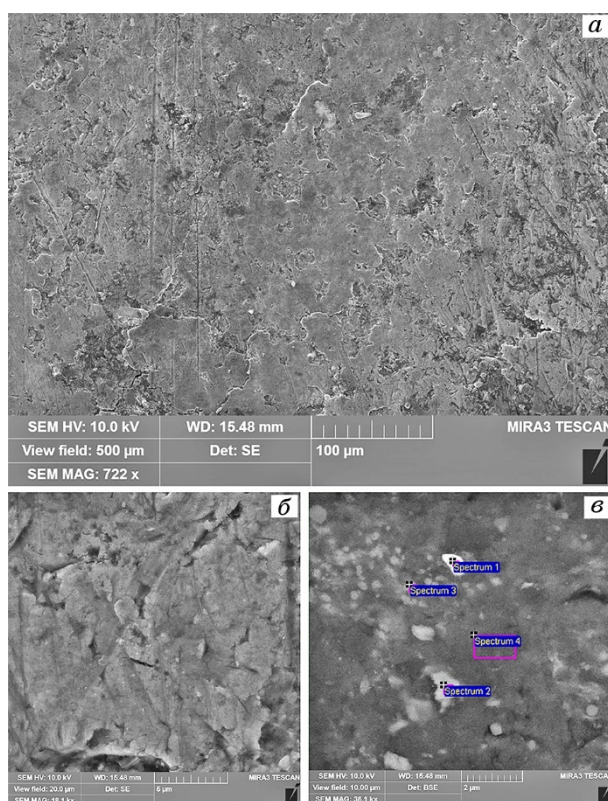


Рис. 1. РЕМ-зображення поверхні зразка АМг6 після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО за різних збільшень.

Fig. 1. SEM-images of the surface of Al-6Mg alloy specimen after combined treatment by EDSA (W) + UIT at various magnifications.

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад (% ваг.) областей модифікованої поверхні, наведених на рис.1, *в*.**TABLE 2.** Chemical composition (% wt.) of the areas of the modified surface shown in Fig. 1, *в*.

Спектер	C	O	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	W	Всього
1	1,84	5,01	0,89	5,44	0,71	0,56	0,11	76,43	100,00
2	2,32	25,79	5,96	53,51	1,32	1,53	0,18	9,39	100,00
3	2,05	26,44	5,56	51,53	1,64	2,53	0,21	9,98	100,00
4	1,02	5,72	5,45	64,07	2,17	3,78	0,13	17,66	100,00

слідок дифузійних процесів, інтенсифікованих за рахунок локального розтолення та наступного нагрівання глибших шарів матричного стопу, може відбуватися проникнення Вольфраму вглиб зразка. Наявність Fe можна пояснити високою твердістю інтерметалідного шару Al–W, що може сприяти перебігу масоперенесення Fe із залізного бойка у модифіковані поверхневі шари зразка у процесі фінішного УЗУО.

За допомогою рентгенівської фазової аналізи поверхневих шарів за схемою « θ – 2θ » встановлено, що крім рефлексів Алюмінію та слідів фази Al_3Mg_2 (з характерним кутовим розташуванням її дифракційних максимумів у околі рефлексу (111) Al) можна спостерігати лише сліди рефлексів, які за кутовими положеннями збігаються із рентгенівськими максимумами Вольфраму (рис. 4, *а*). Це свідчить про незначну кількість (< 3–5%) інтерметалідних включень у модифікованому поверхневому шарі.

Лише застосування геометрії ковзного променя (GIXRD), яка дозволяє одержувати інформацію щодо структурно-фазового стану тонкого поверхневого шару, дозволило зареєструвати наявність у модифікованому шарі досліджуваних зразків інтерметалідних фаз Al_4W та $Al_{12}W$, а також оксиду алюмінію Al_2O_3 (рис. 4, *б*). Це узгоджується з літературними даними, адже інтерметаліди системи Al–W перехідного складу (Al_3W , Al_7W_3 , Al_2W) є високотемпературними та зазнають за повільного охолодження евтектоїдного та перитектичного розпаду за температур близько 1300°C та 650°C, відповідно. Так, авторам роботи [33] вдалося зафіксувати інтерметалідні фази Al_4W та $Al_{12}W$ методами вакуумної індукційної плавки та її поєднання із плазмовим дуговим отопленням, тобто за високої температури та дуже низької швидкості охолодження. Подібні міркування щодо існування стабільних інтерметалідних фаз W та Al висловили автори роботи [32], котрі змогли зафіксувати $Al_{12}W$ внаслідок одержання порошку Al–*x*W шляхом термічного відновлення та газового розпилення. Також було встановлено, що формування

цього інтерметаліду спостерігалось лише за певних умов (концентрації, температури та середовища), адже у більшості випадків переважно одержувались оксидні сполуки Al_2O_3 та WO_3 . Формування інтерметалідної фази Al_4W зафіксовано за умов лазерного легування у роботі [35]. Встановлено, що за рахунок напилення W на Al підкладинку та подальшого отоплення поверхні за допомогою ітербійового лазера відбувається легування поверхневого шару, що містить інтерметалід Al_4W , товщина якого сягала 100–160 мкм у залежності від інтенсивності застосованого лазерного променя.

У нашому випадку за умов багатократної дії електричного розряду між вольфрамовим електродом та поверхнею зразка відбувається їх топлення та взаємне масоперенесення [21,36]. По-перше, у розтопі, що локально утворюється у місцях дії електроіскрового розряду, відбувається інтенсивне перемішування матричного стопу з продуктами ерозії вольфрамового електрода за рахунок інтенсивних вихрових течій. По-друге, після твердіння модифікованої поверхні за рахунок теплових ефектів широкого радіуса дії за рахунок високої теплопровідності алюмінійового стопу, відбуваються інтенсивні дифузійні процеси та формування твердого розчину Al–W. Про це свідчить аналіза періоду ґратниці алюмінію у вихідному стані (0,4068 нм) та після ЕІЛ (0,4078 нм). У самому поверхневому шарі період ґратниці твердого розчину ще більший (0,4091 нм), що,

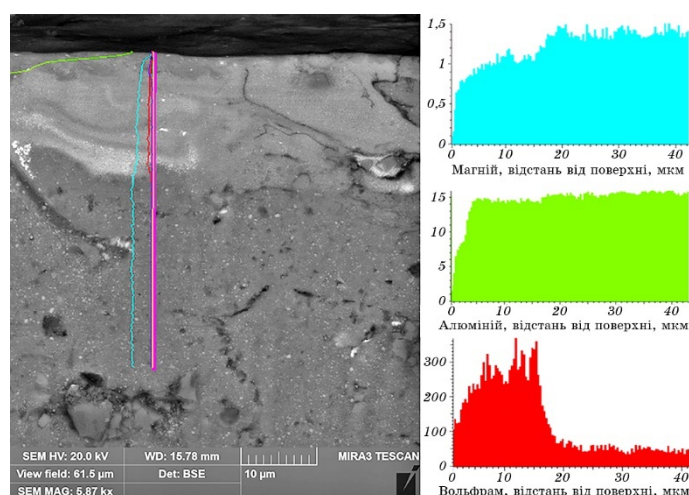


Рис. 2. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО та концентраційний розподіл складових (Al, Mg, W) за глибиною.

Fig. 2. SEM-image of the cross-section of the Al–6Mg (5056) alloy after combined EDSA (W) + UIT process and depth distribution profiles of constituent elements (Al, Mg, W).

очевидно, пов'язано із частковим заміщенням атомів Алюмінію у твердому розчині атомами Вольфраму. Крім того, багатократною дією електричного розряду та нерівномірністю процесів легування та перемішування можна пояснити спостережуване формування у твердому розчині Al–W певної кількості інтерметалідних фаз (рис. 4, б). Їх кутові положення найбільш інтенсивних додаткових рефлексів збігаються із максимумами, характерними для Al_4W [35] та Al_{12}W [28, 31].

Загалом за даними рентгенівської дифрактометрії та растрової електронної мікроскопії можна підсумувати, що процес комбінованої ЕІЛ (W) + УЗУО внаслідок локального отоплення легуючого матеріалу й механічно та термічно індукованого перемішування продуктів ерозії вольфрамового електрода із матричним стопом приводить до утворення модифікованого шару товщиною $\sim 20\text{--}25\text{ мкм}$, що має ознаки поверхневого композиту з матрицею твердого розчину атомів Вольфраму в Алюмінії та втіленими частинками інтерме-

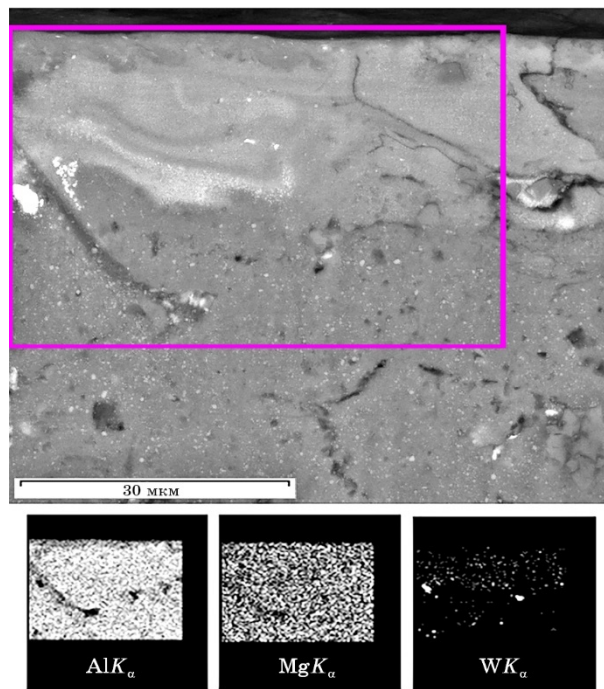


Рис. 3. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО та рентгенівські мапи розподілу елементів (Al, Mg, W).

Fig. 3. SEM-image of the cross-section of the Al–6Mg (5056) alloy and X-ray distribution maps of the constituent elements (Al, Mg, W) after EDSA (W) + UIT.

талідів Al_4W та Al_{12}W . Більш глибокі шари ($\sim 40\text{--}50\text{ мкм}$) також містять підвищену концентрацію атомів Вольфраму (рис. 2, 3) за рахунок масоперенесення, інтенсифікованого підвищеною температурою, теплопровідністю Алюмінію та високим ступенем деформації матричного алюмінійового стопу.

Відомо, що наявність зміцнювальних інтерметалідних частинок є додатковим чинником подрібнення зеренної структури поверхнього шару за умов його інтенсивної пластичної деформації під час високочастотного ударного навантаження [4, 6–9, 11, 22, 24]. У нашому випадку, УЗУО поверхні модифікованого ЕІЛ (W) стопу АМг6 також обумовлює утворення фрагментованої мікроструктури, яка містить суміш субмікроскопічних зерен ($0,3\text{--}0,7\text{ мкм}$) та ультрадисперсних субзерен ($< 100\text{ нм}$) із частинками другої фази,

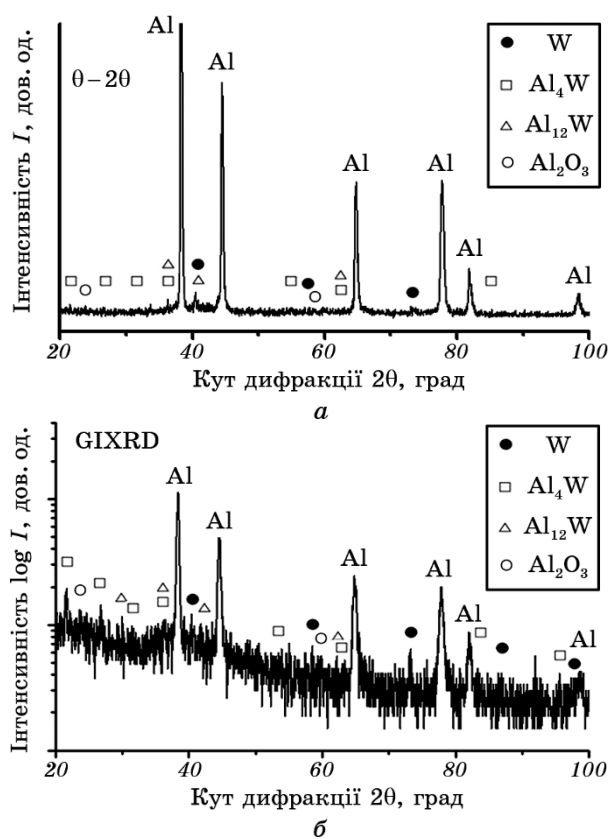


Рис. 4. Дифрактограми стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО, зареєстровані за схемою $\theta\text{--}2\theta$ (а) та за геометрії «ковзного променя» (б).

Fig. 4. The diffraction patterns of the Al–6Mg alloy after EDSA (W) + UIT registered using the ' $\theta\text{--}2\theta$ ' scheme (a) and GIXRD (b).

які формують міжзеренні прошарки (рис. 5, *в*). Про це свідчить порівняння ТЕМ-зображень мікроструктури та електронної дифракції ступу АМг6 після УЗУО (рис. 5, *а*) та після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО (рис. 5, *б, в*). Наявність у поверхневому шару частинок другої фази (інтерметалідів Al_4W та/або $Al_{12}W$) підтверджується і світлопольними ТЕМ зображеннями, а також появою додаткових рефлексів на картині електронної дифракції (рис. 5, *б*).

Зареєстровані рентгенівською дифрактометриєю, растровою та трансмісійною електронною мікроскопією особливості мікроструктурного та фазового стану модифікованого комбінованим обробленням ЕІЛ (W) + УЗУО поверхневого шару пояснюють зростання мікротвердості у порівнянні з окремо обробленою УЗУО поверхнею. Дійсно, крім суто дислокаційних механізмів деформаційного зміцнення ступу АМг6 пластична деформація композитного шару, сформованого впродовж ЕІЛ (W), спричиняє додаткове зміцнення через наявність додаткових перешкод руху дислокацій у вигляді атомів Вольфраму або їх кластерів, а також частинок інтерметалідів. Відомо, що зміцнення нанорозмірними (< 50 нм) частинками другої фази може бути описане механізмом Орована [39].

Значне підвищення мікротвердості поверхневих шарів промислового ступу АМг6, виявлене мікродюрOMETричною аналізою після модифікації комбінованим обробленням, показане на рис. 6. Можна бачити, що послідовне застосування комбінації метод ЕІЛ та УЗУО для модифікації поверхневих шарів дозволяє підвищити мікротвердість поверхні приблизно у чотири рази порівняно із вихід-

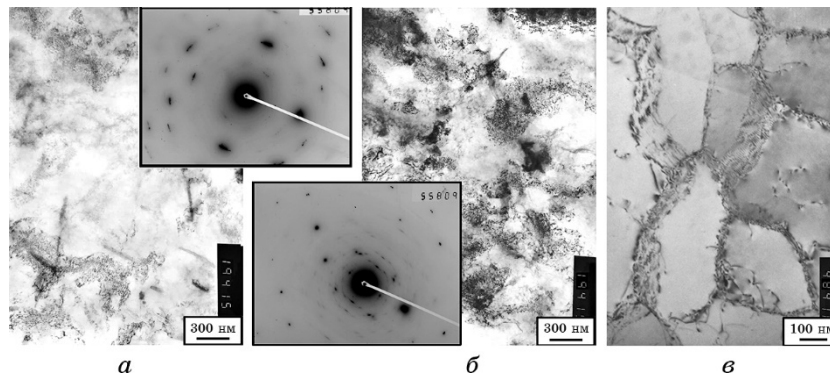


Рис. 5. ТЕМ-зображення та картини електронної дифракції мікроструктури поверхневого шару зразка АМг6 до (*а*) та після (*б, в*) комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО.

Fig. 5. TEM-images and selective area diffraction patterns of the microstructure in the surface layer of Al-6Mg alloy specimens before (*a*) and after (*б, в*) combined treatment by EDSA (W) + UIT.

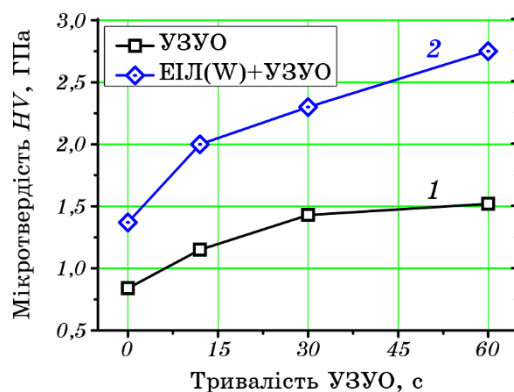


Рис. 6. Залежність мікротвердості від часу УЗУО вихідного зразка і зразка, модифікованого попередньо ЕІЛ (W).

Fig. 6. Dependences of the surface microhardness of samples on the duration of UIT (1) an initial sample and after EDSA (W) pre-treatment (2).

ним зразком (рис. 6, крива 2) та у два рази порівняно із зразком, який піддавався виключно УЗУО (рис. 6, крива 1).

Ступінь зміцнення k_{hard} модифікованих шарів стопу АМг6 та інтенсивність зміцнення I_{hard} після ультразвукового ударного та комбінованого оброблення показано у табл. 3. Встановлено, що k_{hard} та I_{hard} значно підвищуються внаслідок модифікації поверхні стопу АМг6 обома способами. А попереднє електроіскрове легування W позитивно впливає на ефективність подальшого УЗУО, адже вищезгадані параметри підвищуються майже вдвічі. Як зазначено вище, зміцнення поверхневих шарів стопу АМг6 впродовж послідовної дії ЕІЛW та фінішного УЗУО відбуваються за сприяння дифузійних процесів між матричним матеріалом та продуктами ерозії вольфрамового аноду, збільшення ступеню дефектності структури, подрібнення зерен та, відповідно, збільшення кількості меж зерен, утворення бімодальної структури, а також появи великокутових меж.

ТАБЛИЦЯ 3. Властивості стопу АМг6 після різних обробок.

TABLE 3. Properties of Al–6Mg (5056) alloy after different treatments.

Матеріал (оброблення)	Мікротвердість HV, ГПа	Ступінь зміцнення k_{hard}	Інтенсивність зміцнення I_{hard} , МПа/мкм
АМг6 (вихідний стоп)	0,84	1	0
АМг6 (УЗУО 30 с)	1,43	1,70	11,8
АМг6 (ЕІЛ (W) + УЗУО 30 с)	2,31	2,75	29,4

Перелічені фактори також впливають на корозійну поведінку та захисні властивості поверхневого шару стопу. На рисунку 7 наведені залежності поляризації у відкритій комірці від часу перебування у розчині NaCl зразків після вихідного термічного оброблення, УЗУО, а також після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) та УЗУО. Рисунок 8 демонструє криві циклічної поляризації після різних режимів деформаційного та комбінованого оброблення.

Аналіза результатів поляризації у відкритій комірці підтверджує підвищення рівня корозійних властивостей поверхні стопу АМГ6 після УЗУО порівняно із відпаленим та необробленим зразком (рис. 7). Це проявляється у більш електропозитивному значенні потенціалу корозії обох модифікованих зразків у порівнянні із вихідним станом.

Криві циклічної поляризації та критичні точки на них (рис. 8) дозволяють більш детально проаналізувати перебіг електрохімічних процесів на досліджуваних поверхнях. Додатково до потенціалу корозії E_k , визначеному за потенціалом насичення на часових залежностях потенціалу у відкритій комірці (рис. 7), за положенням перегину на анодній гілці кривої поляризації (рис. 8) може бути визначений потенціал пітингу E_{pit} (локальної корозії). Електрохімічні характеристики, визначені за критичними точками на поляризаційних кривих, наведені у табл. 4. Видно, що після деформаційного оброблення відповідні потенціали набувають менш негативних значень. Комбінована дія ЕІЛ (W) та фінішне УЗУО сприяє подальшому зміщенню E_k у бік менш негативних потенціалів на 30 мВ порівняно із окремо проведеним УЗУО (табл. 3). Що стосується потенціалу то-

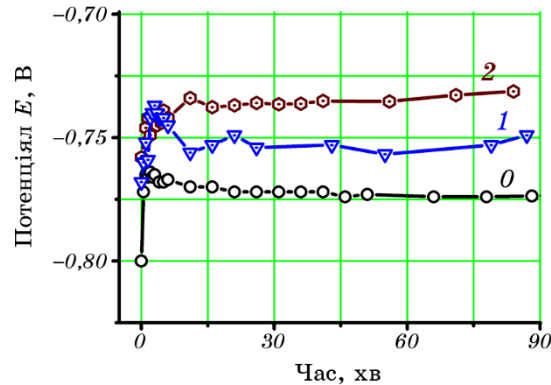


Рис. 7. Поляризаційні криві залежності потенціалу відкритої комірки від часу витримки у розчині NaCl зразків стопу АМГ6 у вихідному стані (0), після УЗУО (1), а також після ЕІЛ (W) + УЗУО (2).

Fig. 7. Time dependences of the open circuit potential of the Al-6Mg alloy specimens in the initial state (0), after UIT (1), and EDSA (W) + UIT (2).

чкової корозії $E_{\text{піт}}$, то він дещо знижується ймовірно через вищу дефектність поверхні та наявність частинок інтерметалідних фаз. Оскільки електрохімічні характеристики фаз і матриці різняться, то сегрегації вольфрамових включень у поверхневих шарах матеріалу можуть утворювати гальванічні мікроелементи із Al чи Mg на обробленій поверхні досліджуваного зразка, у результаті електрохімічних реакцій на яких формуються локальні заглиблення корозійної природи. Дійсно, атоми Алюмінію та Магнію мають подібний електродний потенціал ($-1,66$ В), тоді як електродний потенціал W значно вищий ($+0,68$ В), тобто існує висока ймовірність утворення гальванічних пар, які стануть аналогами центрів корозії. Тобто, включення Вольфраму та інтерметалідів WAl_4 та/або WAl_{12} будуть відігравати роль катодів [34–36], тоді як метал-матриця виступатиме у ролі аноду, як наслідок — корозійні процеси будуть проходити значно інтенсивніше. Додатковими факторами можуть також бути шорсткість поверхні, велика кількість границь зерен та висока густина дислокацій внаслідок інтенсивного деформаційного впливу.

Відомо, що матеріали, котрим властиві менш негативні значення потенціалу корозії, зазвичай, є більш корозійно стійкими, ніж матеріали із більш негативним потенціалом [10, 14, 15, 19]. Іншим фактором, котрий вказує на корозійну стійкість є величина густини струму корозії (вона характеризує величину деградації матеріалу безпосередньо під час корозійної реакції), отже, менший струм — вища корозійна стійкість.

Одержані результати дозволяють судити, що величина корозійного струму для зразку після ЕІЛ (W) + УЗУО зростає порівняно із зразком після УЗУО, тобто модифікована комбінованим оброблен-

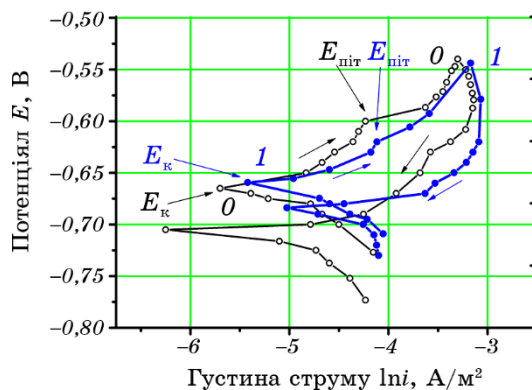


Рис. 8. Залежності потенціалу корозії від густини струму корозії при циклічних корозійних випробуваннях після УЗУО (0) та ЕІЛ (W) + УЗУО (1).

Fig. 8. Cyclic polarization curves of the Al-6Mg alloy after UIT (0) and after EDSA (W) + UIT (1).

ТАБЛИЦЯ 4. Електрохімічні характеристики твердих розчинів і фаз, наявних у стопах АМГ6 у 3,5% водному розчині NaCl.**TABLE 4.** Electrochemical characteristics of solid solutions and phases in Al–6Mg alloy.

Матеріал	E_k , мВ (<i>vs.</i> SCE)	E_{pit} , мВ (<i>vs.</i> SCE)	Джерело
АМГ6	–775	–695	Дана робота
АМГ6 + УЗУО	–730	–605	
АМГ6 + ЕІЛW	–755	–	
АМГ6 + ЕІЛ (W) + УЗУО	–700	–630	
Al–3,6W	–700	–	[34]
Al–W + лазер	–730	–730	[35]

ням поверхня кородує швидше, ніж інші. Така ж тенденція спостерігається і для характеристик точкової корозії: потенціал точкової корозії E_{pit} після ЕІЛ (W) + УЗУО більш негативний, а струм точкової корозії I_{pit} дещо зростає у порівнянні з характеристиками деформованої поверхні без ЕІЛ. Позитивним наслідком швидшої корозії є пришвидшене формування оксидної плівки, яка надалі виконує захисну функцію. Це узгоджується з літературними даними щодо корозійної поведінки та формування окисних плівок у стопах системи Al–W, які показують, що збагачені Вольфрамом шари у системі стопів Al–W діють як бар'єр для окиснення та розчинення Алюмінію, в результаті чого стійкість до точкової корозії значно зростає [34–36]. Поясненням підвищеної корозійної стійкості є явище репасивації, за якого зруйнована під впливом корозії оксидна плівка заліковується дуже швидко за рахунок наявності розчиненого елемента, і це заліковування відбувається швидше, ніж утворена корозійна западина досягне певного критичного розміру, обумовленого швидкістю корозії.

Варто також обговорити роботу [34], де вказано, що магнетронно осаджені покриття системи Al–W демонструють підвищену стійкість до точкової корозії, що було обумовлено ефектами інгібування та репасивації ямок (pits) у середовищах із низьким рН. Проте, за магнетронного осадження поверхневі шари стопу не зазнавали деформаційного впливу. Напилення шару W та подальше оброблення лазерним променем також сприяли суттєвому підвищенню корозійної стабільності стопів Al–W [35]. Вказано, що «флюктуаційний» характер залежності потенціалу відкритої комірки від часу обумовлений саме періодичним утворенням мікрогальванічних комірок та їх зникненням в результаті подальшої репасивації. Дослідження корозійної поведінки напилених покриттів [37] Al–W із різною концентрацією останнього (0,6, 3,5 та 11 ат.%) показало сут-

теве підвищення корозійної стійкості. Ступінь підвищення антикорозійних властивостей залежний від вмісту W та морфології поверхні. Встановлено, що пасивувальна оксидна плівка збагачена окисненням Al та неокисненням W. Однак в агресивному середовищі відбувається гальванічна корозія за рахунок локальної композиційної (Al–W пари) та структурної неоднорідності, при чому даний ефект посилюється з підвищенням вмісту W.

Варто вказати, що утворення ультрадисперсної структури внаслідок інтенсивного ударного деформаційного впливу впродовж УЗУО позитивно впливає на корозійну стійкість поверхневих шарів завдяки подрібненню зерен, а отже й високій об'ємній частці меж зерен, які разом із міжфазними межами модифікованого Вольфрамом шару та інтерметалідними включеннями сприяють пришвидшеному утворенню пасивувальних оксидних плівок із підвищеною корозійною стійкістю.

4. ВИСНОВКИ

Проведена аналіза морфології поверхні, мікроструктури, фазового і хемічного стану, мікротвердості та корозійних властивостей комплексно модифікованого поверхневого шару алюмінійового стопу АМг6 послідовним застосуванням електроіскрового легування Вольфрамом та фінішною високочастотною ударною деформацією дали можливість зробити наступні висновки:

1. Доведено, що модифікований комбінованим обробленням ЕІЛ (W) + УЗУО поверхневий шар товщиною ~ 20 мкм стопу АМг6 характеризується суттєво (від 2 до 4 разів) підвищеною порівняно із зразками у вихідному та деформованому УЗУО станах мікротвердістю, що обумовлено формуванням твердого розчину AlW та суміші субмікроскопічних (~ 0,7 мкм) зерен і ультрадисперсних міжзеренних прошарків із дисперсними частинками інтерметалідних фаз Al_4W та/або $Al_{12}W$.

2. Встановлено, що комбіноване оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО сприяє додатковому підвищенню корозійної стійкості алюмінійового стопу АМг6 за рахунок пришвидшеного формування пасивувальної оксидної плівки, яка за подальшого перебування в агресивному хлорвмісному середовищі (у водному розчині 3,5% NaCl) відіграє захисну роль. Це проявляється у підвищенні потенціалу корозії E_k на 50–80 мВ та стабілізації залежності потенціалу відкритої комірки від часу порівняно із вихідним зразком.

Роботу виконано за підтримки МОН України у межах держбюджетної теми Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2405ф (0121U109752) та НАН України (0119U001167).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, and L. Shaw, *Acta Mater.*, **52**: 5771 (2004).
2. U. Trdan, M. Skarba, and J. Grum, *Mater. Characterization*, **97**: 57 (2014).
3. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).
4. R. S. Mishra, Z. Y. Ma, and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 307 (2003).
5. В. Г. Ефременко, К. Шимизу, Т. В. Пастухова, Ю. Г. Чабак, К. Кусумото, А. В. Ефременко, *Трение и износ*, **38**, № 1: 24 (2017).
6. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, М. В. Кіндрачук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 4: 545 (2016).
7. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
8. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
9. B. N. Mordyuk, V. V. Silberschmidt, G. I. Prokopenko, Y. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
10. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**: 324 (2018).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D. G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. M. Reboul and B. Baroux, *Mater. Corrosion*, **62**: 215 (2011).
13. J. Skrovan, A. Alfantazi, and T. Troczynski, *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1695 (2009).
14. Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **41**: 1743 (1999).
15. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys* (ASM International (OH): 1999).
16. O. V. Maksakova, O. D. Pogrebnjak, and V. M. Beresnev, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 25 (2018).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
18. І. П. Шацький, Л. Я. Роп'як, М. М. Маковійчук, *Проблеми міцності*, № 5: 163 (2016).
19. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
20. Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, В. В. Могилко, М. М. Ворон, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 8: 1067 (2019).
21. В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, С. А. Бобырь, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 2014).
22. Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Д. С. Малахов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 7: 997 (2020).
23. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevez, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**, No. 1: 1 (2020).
24. В. В. Могилко, А. П. Бурмак, С. М. Волошко, С. І. Сидоренко, Б. М. Мордюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 223 (2022).
25. N. Stoloff, C. Liu, and S. Deevi, *Intermetallics*, **8**: 1313 (2000).
26. E. Principe, B. Shaw, and G. Davis, *Corrosion*, **59**: 295 (2003).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and

- T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
28. H. Zhang, P. Feng, and F. Akhtar, *Sci. Rep.*, **7**: 12391 (2017).
29. D. Chen, Z. Chen, J. Cai, and Z. Chen, *J. Alloy. Compd.*, **461**: L23 (2008).
30. C. Unuvar, D. Fredrick, U. Anselmi-Tamburini, B. Shaw, A. Manerbino, J. Guigné, and Z. Munir, *Intermetallics*, **15**: 294 (2007).
31. S. Varam, P. V. S. L. Narayana, M. D. Prasad, D. Chakravarty, K. V. Rajulapati, and K. B. S. Rao, *Phil. Mag. Lett.*, **94**: 582 (2014).
32. A. Hu and S. Cai, *J. Mater. Res. Technol.*, **13**: 311 (2021).
33. T. Cegan, D. Petlak, K. Skotnicova, J. Jurica, B. Smetana, and S. Zla, *Molecules*, **25**: 2001 (2020).
34. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, and M. Ferry, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 951 (1993).
35. R. S. Rajamure, H. D. Vora, S. G. Srinivasan, and N. B. Dahotre, *Appl. Surf. Sci.*, **328**: 205 (2015).
36. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Phil. Mag. A*, **81**: 1579 (2001).
37. D. K. Merl, P. Panjan, and J. Kovač, *Corros. Sci.*, **69**: 359 (2013).
38. Н. И. Лазаренко, *Электроискровое легирование металлических поверхностей* (Москва: Машиностроение: 1976).
39. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scripta Mater.*, **54**: 1321 (2006).

REFERENCES

1. K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, and L. Shaw, *Acta Mater.*, **52**: 5771 (2004).
2. U. Trdan, M. Skarba, and J. Grum, *Mater. Characterization*, **97**: 57 (2014).
3. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
4. R. S. Mishra, Z. Y. Ma, and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 307 (2003).
5. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *Trenie i Iznos*, **38**, No. 1: 24 (2017) (in Russian).
6. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016) (in Ukrainian).
7. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
8. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
9. B. N. Mordyuk, V. V. Silberschmidt, G. I. Prokopenko, Y. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
10. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**: 324 (2018).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D. G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. M. Reboul and B. Baroux, *Mater. Corrosion*, **62**: 215 (2011).
13. J. Skrovan, A. Alfantazi, and T. Troczynski, *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1695 (2009).
14. Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **41**: 1743 (1999).

15. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys* (ASM International (OH): 1999).
16. O. V. Maksakova, O. D. Pogrebnjak, and V. M. Beresnev, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 25 (2018).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
18. I. P. Shats'kyi, L. Ya. Rop'yak, and M. M. Makoviychuk, *Problemy Mitsnosti*, No. 5: 163 (2016) (in Ukrainian).
19. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
20. B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, V. V. Mohylko, M. M. Voron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 1067 (2019) (in Ukrainian).
21. V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, S. A. Bobyr', V. M. Mironov, and D. V. Mironov, *Iskrovoy Razryad i Diffuzionnye Protsessy v Metallakh* [Spark Discharge and Diffusion Processes in Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
22. B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and D. S. Malakhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 997 (2020) (in Ukrainian).
23. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiyuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**, No. 1: 1 (2020).
24. V. V. Mohylko, A. P. Burmak, S. M. Voloshko, C. I. Sydorenko, and B. M. Mordyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 223 (2022) (in Ukrainian).
25. N. Stoloff, C. Liu, and S. Deevi, *Intermetallics*, **8**: 1313 (2000).
26. E. Principe, B. Shaw, and G. Davis, *Corrosion*, **59**: 295 (2003).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
28. H. Zhang, P. Feng, and F. Akhtar, *Sci. Rep.*, **7**: 12391 (2017).
29. D. Chen, Z. Chen, J. Cai, and Z. Chen, *J. Alloy. Compd.*, **461**: L23 (2008).
30. C. Unuvar, D. Fredrick, U. Anselmi-Tamburini, B. Shaw, A. Manerbino, J. Guigné, and Z. Munir, *Intermetallics*, **15**: 294 (2007).
31. S. Varam, P. V. S. L. Narayana, M. D. Prasad, D. Chakravarty, K. V. Rajulapati, and K. B. S. Rao, *Phil. Mag. Lett.*, **94**: 582 (2014).
32. A. Hu and S. Cai, *J. Mater. Res. Technol.*, **13**: 311 (2021).
33. T. Cegan, D. Petlak, K. Skotnicova, J. Jurica, B. Smetana, and S. Zla, *Molecules*, **25**: 2001 (2020).
34. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, and M. Ferry, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 951 (1993).
35. R. S. Rajamure, H. D. Vora, S. G. Srinivasan, and N. B. Dahotre, *Appl. Surf. Sci.*, **328**: 205 (2015).
36. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Phil. Mag. A*, **81**: 1579 (2001).
37. D. K. Merl, P. Panjan, and J. Kovač, *Corros. Sci.*, **69**: 359 (2013).
38. N. I. Lazarenko, *Elektroiskrovoe Legirovanie Metallicheskih Poverkhnostey* [Electric Spark Alloying of Metallic Surfaces] (Moscow: Mashinostroenie: 1976) (in Russian).
39. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scripta Mater.*, **54**: 1321 (2006).

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 61.72.U–, 81.05.–t, 81.05.Bx, 81.10.–h, 81.20.–n

Influence of Fly Ash on Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium (Al/7Si) Alloy Composite

Chirav Shah, Denish Raiyani, Hem Dave, K. Santhy,
and J. Muthukumar*

*Indus University, Institute of Technology and Engineering,
Department of Materials and Metallurgical Engineering,
Rancharda, Ahmedabad-382115, India*

**CARE Group of Institutions,
Department of Mechanical Engineering,
27 Thayanur, Tiruchirappalli-620009, Tamil Nadu, India*

Metal matrix composites (MMC) have a wide range of applications in today's world, due to their high strength to weight ratio. In the present work, aluminium alloy LM25 and fly ash are selected as matrix and reinforced materials, respectively. Fly ash is a waste product in thermal power plants. Its ease availability in low cost can be converted into useful product. MMC of aluminium alloy LM25—with 5 and 7.5% wt. fly ash composite is made by stir casting. The composite mechanical properties are compared with aluminium alloy. The chemical composition of aluminium alloy and its composite are studied by optical emission spectroscopy. The mechanical properties such as tensile strength, elongation and hardness are obtained by employing UTM and Brinell hardness tester. The specimens' microstructure and phase analysis are studied using an optical microscope and XRD. A segregation of fly ash is found in the grain boundaries in the microstructure. The mechanical properties show significant enhancement from the base metal. The various defects present in the casting are studied with the help of radiography technique.

Key words: fly ash composite, stir casting, mechanical properties, microstructure analysis, radiographic testing.

Металоматричні композити завдяки високому значенню відношення мі-

Corresponding author: Kathirvel Santhy
E-mail: k_santhy@rediffmail.com

Citation: Chirav Shah, Denish Raiyani, Hem Dave, K. Santhy, and J. Muthukumar, Influence of Fly Ash on Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium (Al/7Si) Alloy Composite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 659–669 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0659](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0659)

цности до ваги мають широкий спектр застосувань в сучасному світі. У даній роботі в якості матричного і посилювального матеріалів обрано алюмінієвий стоп LM25 і золю виносу. Зола виносу є відходом теплових електростанцій. Її легка доступність та низька вартість дозволяє перетворити її у корисний продукт. Металоматричні композити алюмінієвого стопу LM25 із 5 і 7,5% мас. золи виносу виготовлялися методом лиття із перемішуванням. Механічні властивості композиту близькі до властивостей алюмінієвого стопу. Хімічний склад алюмінієвого стопу та композиту досліджено методами оптико-емісійної спектроскопії. Механічні властивості, а саме міцність на розрив, подовження та твердість, визначено методом Брінелля. Дослідження мікроструктури та фазова аналіза зразків проведено за допомогою оптичного мікроскопа та рентгенівської аналізи. Виявлено сегрегацію золи виносу у межах зерен. Механічні властивості суттєво поліпшуються у порівнянні з базовим металом. Дефекти, наявні у виливку, вивчено за допомогою рентгенографії.

Ключові слова: зольний композит, лиття з перемішуванням, механічні властивості, мікроструктурна аналіза, рентгенографічні дослідження.

(Received December 31, 2020; in final version, January 4, 2022)

1. INTRODUCTION

Macroscopic combination of two or more materials is called as composite. One of the major materials being metal and the other one, usually a non-metal, is called metal matrix composite (MMC). In the past few years, MMCs have gained more famous because of their low density, high strength, high stiffness, damping capacity, good wear resistance, better fatigue resistance and lower creep rate compared to conventional alloys [1, 2]. Aluminium matrix ceramic reinforcement composites have attracted increasing attention due to their combined properties such as high specific strength, high stiffness, low thermal expansion coefficient and superior dimensional stability at elevated temperatures as compared to the monolithic materials. This has led to it being an important material for the automotive and aerospace industries [3–5]. There are many ways to fabricate metal composite including powder metallurgy, pressure infiltration, casting, diffusion bonding and spray co-deposition. After considering cost and ease of fabrication, stir casting method was chosen. Stir casting is a process in which dispersed phases like ceramics are incorporated in the molten metal matrix of metal (Fig. 1). They are then mechanically stirred, followed by solidification. The stirring action leads to improvement in the distribution of fly ash and its wettability. Content of dispersed phase in MMC via stir casting is limited to 30% [6]. The distribution of the dispersed phase in the matrix must be homogeneous. There might be segregation because of the difference in density which might lead to the formation of clusters.

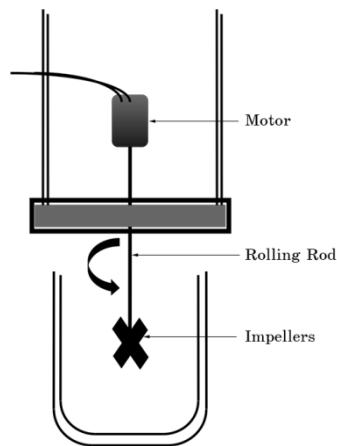


Fig. 1. Schematic diagram of the stirrer.

Fly ash is a by-product of thermal power plants which is not used conventionally and thought of as a waste by-product. It is used as a reinforcement material in this study. In India, 110 million tons of fly ash is generated every year [7]. In general, fly ash consists of silicon oxide, alumina, and iron oxide as major constituents and oxides of Mg, Ca, Na, K, *etc.* as minor constituents. Fly ash particles are mostly spherical in shape and range from less than 1 to 100 μm . Due to fly ash being a waste by-product, they are available for very low cost. In addition, fly ash is a non-shrink material. They have great workability, high stiffness and low thermal expansion coefficient.

Aluminium matrix is strengthened by the addition of hard and brittle fly ash particles. Due to fly ash being low cost and abundantly available, it helps in overcoming the cost barrier in the widespread application of aluminium in automotive and small engine applications. Additionally, greenhouse gases are minimized using fly ash which substitutes aluminium in the production of aluminium alloys. Aluminium alloy fly ash composites are a potential material for highway and runway signs, sliding tracks for windows and doors, automotive parts, industrial furniture, machine cover, frames and ducts and similar places [8].

TABLE 1. Chemical composition of fly ash [18].

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Loss of ignition
% wt.	57.1	27.1	7.4	2.1	1.2	1.2	0.22	2.2	0.1	1.3

The fly ash reinforced composite has been studied for different systems, such as Al–fly ash [6, 9–11], Al–4.5% Cu–fly ash [1], AA6063–fly ash [2], AA6061–fly ash [12], A535–fly ash [13], Al6061–fly ash [14], AA6061–Al₂O₃–fly ash [15], Al–3Cu–8.5Si–fly ash [16], Al–12Si–fly ash [10] and A535–SiC–fly ash [13]. With an increase in fly ash hardness, tensile and compressive strength of MMC is improved [1, 7, 17]. However, these mechanical properties decrease when fly ash becomes more than 20% wt. [7]. The commercial LM25 alloy of aluminium is used in chemical and automobile industries. The effect of fly ash in LM25 is not studied much. Present work concentrates on the influence of fly ash in LM25 Al alloy. In addition, the sound casting was inspected through radiographic testing.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Aluminium LM25 alloy was melted in graphite crucible. In induction furnace, 16 kW of power was supplied to melt LM25. After LM25 was melted completely and converted to a liquid state, fly ash was added with 3 different compositions such as 0, 5 and 7.5% wt. More content of fly ash was not chosen in order to maintain the corrosion resistance [10] of the composite. A three-bladed impeller made of mild steel driven by an electrical motor acts as a stirrer which is dipped into the melt. During the stirring process, the fly ash was added in batches to ensure homogeneous mixing. The schematic diagram of a mechanical impeller dipped in molten metal is shown in Fig. 2. After enough mixing, the melt was poured into the cleaned cylindrical-shaped mild steel die. Its chemical composition is mentioned in Table 1. In Optical Emission Spectrometer (OES), the specimen is vaporized with the testing probe by a spark of an arc discharge to determine its composition. Shimadzu OES-5500 spectrometer was used to find out the composition of LM25 alloy and its composites. An optical microscope was used to study the

TABLE 2. Chemical analysis of commercial and fly ash reinforced LM25 Al alloy (in % wt.).

Fly ash	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Ti	Sn	Al
0	0.14	0.60	7.33	0.50	0.15	0.03	0.08	0.05	0.02	0.02	90.18
5	0.14	0.58	8.12	0.62	0.15	0.04	0.09	0.05	0.08	0.04	90.20
7.5	0.15	0.32	8.30	1.00	0.17	0.09	0.09	0.04	0.02	0.01	89.58

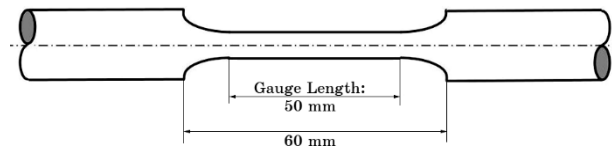


Fig. 2. Tensile specimen's dimensions.

microstructure of the base metal and its composite materials. Hydrofluoric acid was used as etchant with 0.5% concentration. The microstructures of all these samples were taken at 200X magnifications.

As shown in Figure 2, the tensile specimen was prepared with 50 mm gauge length and 11.28 mm diameter. The tensile test was conducted using a computerized tensile testing machine. Hardness measurements were carried out on the base metal and composite samples by using a Brinell Hardness Machine with ball indenter. The average value of three measurements was reported. Radiography test (Dandong Zhong Yi NDT Co., Ltd., China) was performed to detect and determine the distribution of pores inside the tensile sample.

Tescan SBH VEGA3 model SEM was employed to measure the particle size of fly ash. Presence of various phases of fly ash, LM25 alloy and fly ash reinforced Al alloy composite was identified with the help of XRD (MiniFlex Rigaku, Japan).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition of LM25 and fly ash reinforced LM25 composite determined by OES is shown in Table 2. The Si and Fe content increases with the addition of fly ash content. That implies, fly ash was getting indeed incorporated in the matrix.

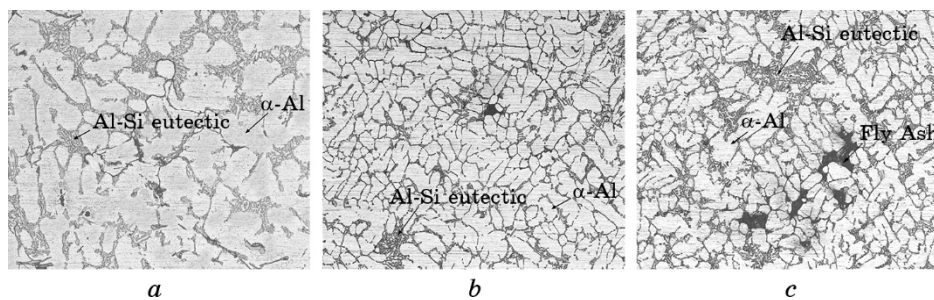


Fig. 3. Optical microstructures of LM25 Al alloy (a), 5% fly ash reinforced LM25 Al Alloy composite (b), 7.5 wt.% fly ash reinforced LM25 Al alloy composite using HF as the etchant (c).

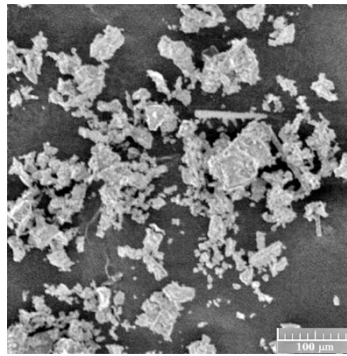


Fig. 4. SEM image of fly ash.

Figure 3 shows the microstructure of commercial LM25 Al alloy and fly ash reinforced composites using hydrofluoric acid as an etchant. The microstructure reveals the presence of α -Al and Al-Si eutectic phases as per hypoeutectic Al-Si system. In addition to porosity, non-uniform distribution of fly ash is observed in MMC. The agglomerated fly ash particles are seen at the grain boundaries of 5–7.5% wt. fly ash reinforced composites. Gikunoo *et al.* [13] reported a similar finding that non-uniform distribution of fly ash likes to segregate in grain boundaries and promotes porosity. Rajan *et al.* [19] mentioned that for uniform distribution fly ash, it must be surface treated in acid solution by employing ultrasonic vibration and heat-treated before adding in liquid metal.

As per intercept method, the grain sizes of the microstructure (Fig. 3) are 6.7, 8.4, and 8.6 for LM 25 alloy, 5 and 7.5% wt. reinforced fly ash composite, respectively. The fly ash acts as a grain refiner and does

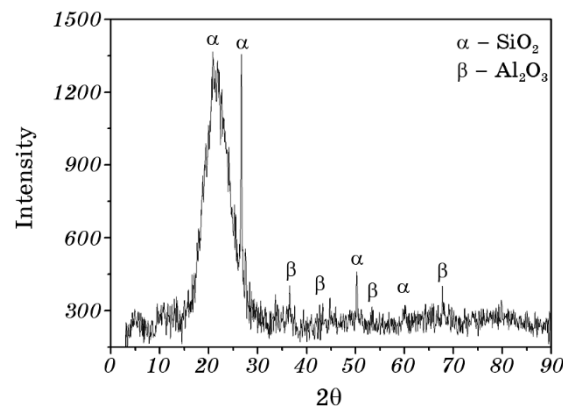


Fig. 5. XRD pattern of fly ash.

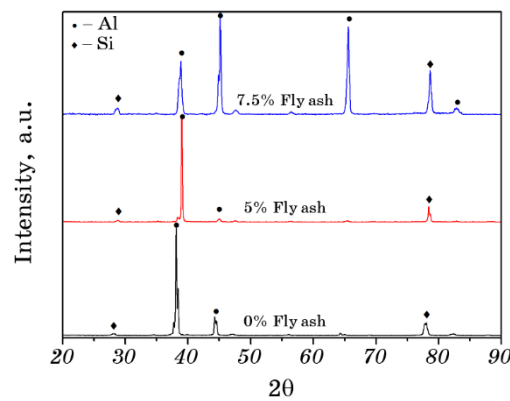


Fig. 6. XRD pattern of 0, 5 and 7.5% wt. of fly ash reinforced LM25 Al alloy.

not show much difference in grain size between 5 and 7.5% wt. fly ash reinforced composite. This might be one of the reasons for better mechanical properties.

Figure 4 shows the SEM image of fly ash particles. It indicates that fly ash has a wide range size distribution (6–80 μm) in irregular shapes and agglomeration. These agglomerates promote porosity in MMC.

The XRD pattern of as-received fly ash and cast fly ash reinforced LM25 Al alloy are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The major content of fly ash is SiO_2 and Al_2O_3 which is revealed in the XRD pattern. Presence of Fe_2O_3 peaks suppressed with low phase fraction and noises due to impurities. As mentioned by Al–Fe–Mg–Si phase diagram [19], $\text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_5\text{FeSi} + \text{Al}_5\text{FeMg}_3\text{Si}_8$ phases are expected in the XRD pattern of LM25 alloy and MMC. Due to low phase fraction, ternary and qua-

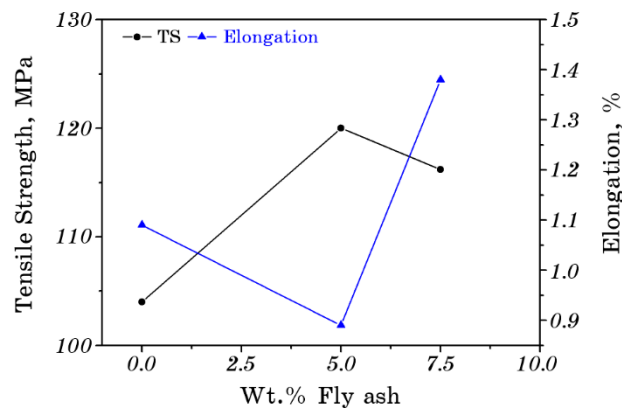


Fig. 7. Tensile strength and elongation with respect to fly ash content in LM25 alloy.

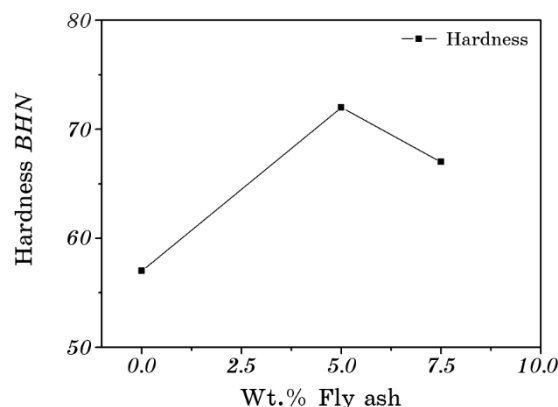
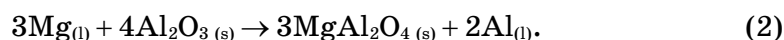


Fig. 8. Hardness of the specimens with respect to the increase in the fly ash content.

ternary intermediate phases are not observed in XRD and also in the microstructure. Figure 6 shows that the intensity of Si peak is increased with the addition of the fly ash content in Al alloy. It may be due to the interfacial reaction between fly ash and aluminium matrix as mentioned by Rajan *et al.* [20] and Zahi and Daud [21]. Hence, the probability for the formation of iron intermetallic is very low in MMC. As mentioned by Rajan *et al.* [20], the possible interfacial reactions of fly ash with the matrix are



The XRD pattern did not reveal the presence of MgAl_2O_4 due to poor quantity. Tensile strength and elongation trend of specimens are shown in Fig. 7. The tensile strength of MMC is higher than LM25 al-



Fig. 9. Tensile specimens after testing.

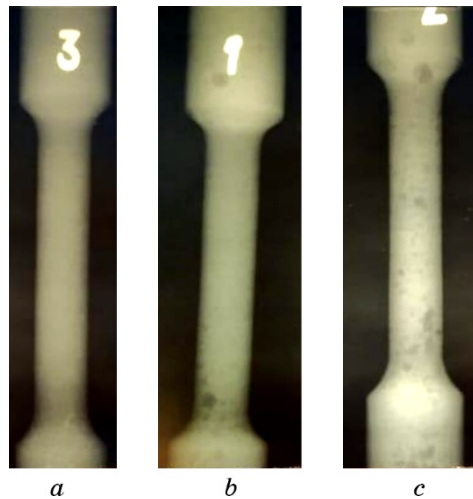


Fig. 10. Radiography image of LM25 Al alloy (a), 5% wt. fly ash reinforced MMC (b), 7.5% wt. fly ash reinforced MMC (c).

loy and it also increases with fly ash content. The tensile strength decreases after 5% wt. because of loss in interfacial bonding between the reinforced particles (fly ash) and matrix phase (LM25). It should be noted that the tensile strength is still higher in 7.5% wt. than in pure LM25. It is mainly due to the interaction of dislocations and fly ash. It can be inferred from the graph that the above phenomenon occurs because of the agglomeration of particles in the grain boundary.

In addition, the strength of fly ash reinforced composite is increased due to reduction in grain size as per the Hall–Petch equation [22]

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (3)$$

where σ is the strength of the alloy, σ_0 is a material constant which gives resistance to dislocation movement, K is strengthening coefficient and d is grain size. The broken-up tensile pieces are shown in Fig. 9. The controversial tensile test result of 7.5% wt. fly ash composite further analysed using radiography test.

Hardness of each phase is different. Figure 8 shows the hardness of base materials and its composites. The trend of the hardness is very similar to tensile strength of the specimens. It shows that the addition of fly ash increases the hardness when compared to Al alloy. The decrease in hardness and tensile strength of 7.5% wt. fly ash reinforced composite must be cross verified with defects.

Figure 10, *a* shows the LM25 alloy (0% wt. fly ash) radiography image which is free from defects. Figure 10, *b*, *c* shows radiography images of 5 and 7.5% wt. fly ash reinforced Al alloy composites, respec-

tively. The spherical and irregular spots are observed throughout the sample. A dark spherical spot indicates the presence of gas porosity. Normally, the gas porosity in casting is formed due to insufficient size of sprue or and poor mould preparation, *i.e.*, too fine, too wet or low permeability sand usage. However, LM25 alloy, *i.e.*, absence of fly ash does not have gas porosity which is clearly seen in Fig. 10, *a*. It indicates that fly ash introduces the gas porosity in the composite. An irregular dark spot in radiography images indicates the agglomeration of fly ash, which is not observed uniformly. It is mainly due to untreated fly ash and low RPM of stirrers. In the x-ray radiography images, it can be seen that the irregularly shaped black spots multiply with an increase in fly ash content. This leads to a conclusion that porosity distribution and an agglomerated fly ash particle reduces the mechanical properties such as tensile and hardness of 7.5% wt. fly ash reinforced MMC.

4. CONCLUSIONS

Fly ash can turn industrial waste into industrial wealth. Its usage in the composite can solve the problem of storing and disposal of fly ash. Influence of fly ash in LM25 was studied in terms of its mechanical and metallurgical analysis in addition to radiography testing. Increase in fly ash content in LM25 alloy increases in tensile strength and hardness compared to the base metal. The untreated fly ash in MMC agglomerates and adversely promotes porosity. Present work indicates that

- surface treatment of fly ash is necessary to avoid agglomeration in MMC,
- sound casting must be verified by NDT Co. before optimizing fly ash content *vs.* properties,
- the mechanical properties of LM25 Al alloy improved by addition of fly ash.

REFERENCES

1. K. Mahendra and K. Radhakrishna, *Mater. Sci. Pol.*, **25**: 57 (2007).
2. A. Mohammed Razzaq, D. L. Majid, M. R. Ishak, and U. M. Basheer, *Metals*, **7**: 477 (2017).
3. D. J. Lloyd, *Int. Mater. Rev.*, **39**: 1 (1994).
4. M. Fujine, T. Kaneko, and J. Okijima, *Adv. Mate. Process.*, **143**, No. 6: 20 (1993).
5. J. Goni, I. Mitxelena, and J. Coletto, *Mater. Sci. Techno.*, **16**: 743 (2000).
6. D. Mohana Rao and M. E. Bapi Raju Bandam, *IJISME*, **13**, No. 1: 1 (2014).
7. P. Shanmughasundaram, S. Ramanathan, and G. Prabhu, *Eur. J. Sci. Res.*, **63**, No. 2: 204 (2011).

8. P. K. Rohatgi, R. K. Guo, H. Iksan, E. J. Borchelt, and R. Asthana, *Mater. Sci. Eng. A*, **244**, No. 1: 22 (1998).
9. S. Sarkar, S. Sen, S. Mishra, M. K. Kudelwar, and S. Mohan, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **29**: 144 (2010).
10. K. Radhakrishna and M. Ramachandra, *Wear*, **262**: 1450 (2007).
11. M. Raja Kumar, M. Shunmuga Priyana, and A. Mani, *IJSER*, **5**, No. 5: 1261 (2014).
12. J. David Raja Selvam, D. S. Robinson Smart, and I. Dinaharan, *Mater. Des.*, **49**: 28 (2013).
13. E. Gikunoo, O. Omotoso, and I. Oguocha, *Mater. Sci. Technol.*, **21**: 143 (2005).
14. H. C. Anilkumar, H. S. Hebbar, and K. S. Ravishankar, *IJMME*, **6**, No. 1: 41 (2011).
15. Yashpal, Narender Panwar, M. M. Goud, and Suman Kant, *Mater. Today: Proc.*, **5**, No. 14: 28413 (2018).
16. Krishnan Ravi Kumar, Kothavady Mylsamy Mohanasundaram, and Ramathan Subramanian, *De Gruyter*, **21**, No. 2: 181 (2014).
17. S. M. Russel Kabir Roomey, *AJER*, **6**, No. 12: 334 (2017).
18. Deepa A Sinha, *Int. J. Emerging Technol. Adv. Eng.*, **4**: 5 (2014).
19. Vadim S. Zolotarevsky, Nikolai A. Belov, and Michael V. Glazoff, *Casting of Aluminum Alloys* (Amsterdam: Elsevier: 2007), p. 327.
20. T. P. D. Rajan, R. M. Pillai, B. C. Pai, K. G. Satyanarayana, and P. K. Rohatgi, *Compos. Sci. Technol.*, **67**: 3369 (2007).
21. S. Zahi and A. R. Daud, *Mater. Des.*, **32**, Iss. 3: 1337 (2011).
22. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**: 747 (1951).

PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 05.70-a, 61.66.Dk, 64.70.K-, 64.70.kd, 81.30.Bx, 81.70.Pg

Термодинамічне моделювання та термічна аналіза стопу AK5M2 із 0,8–3,3% Феруму

А. Г. Пригунова, О. А. Щерецький, М. В. Кошелєв, В. Д. Бабук,
Є. А. Жидков

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

Наведено результати теоретичних і експериментальних досліджень особливостей фазових перетворень у складнолегованому стопі AK5M2, що виготовляється з брухту та відходів при зміні вмісту Феруму від 0,83 до 3,3%. З використанням програмного забезпечення фірми «Thermo-Calc» (Швеція) і бази термодинамічних даних «COST2» здійснено моделювання фазових перетворень, розраховано температури виділення фаз та їх масові частки при рівноважному та нерівноважному (модуль Scheil–Gulliver) твердненні. Для визначення переохолодження на початку тверднення та температур фазових перетворень використано різні термоаналітичні методи: комп'ютерна аналіза кривої охолодження (КТА), диференціальна термічна аналіза (ДТА) та диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК). Показано, що термодинамічне моделювання фазових діаграм є ефективним інструментом прогнозування фазового складу складнолегованих стопів, сприяє ідентифікації результатів термічної аналізи, забезпечує одержання більш достовірної інформації. Спільне використання цих метод дало змогу встановити, що збільшення вмісту Феруму приводить до зменшення переохолодження зародження і збільшення інтервалу температур солідус–ліквідус для досліджуваних стопів і збільшення кількості залізовмісних фаз, а також до зміни порядку і механізму їх утворення. Формування стопу AK5M2 з 0,83% Fe починається з виділення з розтопу

Corresponding author: Adel Georgievna Prigunova
E-mail: adel_nayka@ukr.net

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. G. Prigunova, O. A. Shcheretskiy, M. V. Koshelev, V. D. Babuk, and E. A. Zhidkov, Thermodynamic Modelling and Thermal Analysis of AK5M2 Alloy with 0.8–3.3% Iron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 671–689 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0671](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0671)

первинних кристалів твердого розчину алюмінію (Al). При підвищенні вмісту Феруму до 1,46% — з фази $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α). У стопі з 2,0% Fe до цієї фази додається ще одна — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, яка виділяється з розтопу першою. Проте, при обох концентраціях Феруму (1,46% і 2,0%) об'ємна частка цих первинних фаз досить незначна. З підвищенням концентрації Феруму до 3,3%, подібно до стопу з 2% Fe, з розтопу також виділяється дві залізовмісні фази — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ і $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), перша з них утворюється з досить помітним тепловим ефектом. Незалежно від вмісту Феруму в стопі, максимальна кількість залізовмісних фаз Al_5FeSi (β), $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ або AlMnSi (α), $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) виділяється при евтектичних реакціях, які реалізуються після утворення первинних кристалів (Al). Процеси формування інтерметалідів Mg_2Si і $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$, що відбуваються на останніх етапах тверднення, практично не залежать від концентрації Феруму в стопі.

Ключові слова: фазові діаграми, термічна аналіза, термодинамічне моделювання, стоп АК5М2, залізовмісні фази, фазові перетворення.

The results of theoretical and experimental studies of the phase transformations features in the multicomponent aluminium casting alloy AK5M2 with iron content from 0.83 to 3.3% are presented. The Thermo-Calc software and database COST2 are used to simulate the phase transformations, and to calculate the phase precipitations and their mass fraction during the equilibrium and non-equilibrium (Scheil–Gulliver module) solidification interval of the alloys at the defined compositions. Different thermo-analytical techniques are used to determine the undercooling at the beginning of the solidification and phase transformations temperatures: Computer Aided Cooling Curve Analysis (CA-CCA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). As shown, that computer thermodynamic simulation of phase transformations is an effective tool to predict the phase composition of the casting alloys and to interpretate the results of thermal analysis and ensures the accuracy of the obtained information. The combined usage of these methods makes it possible to establish that the increase of iron content leads to the decrease of nucleation undercooling and to increase of the solidus–liquidus temperature range for studied alloys and an increase in the amount of an iron-bearing inter-metallic compound, as well as to a change in the order and mechanism of their formation. The phase precipitations of the AK5M2 alloy with 0.83% Fe begin with formation of the primary (Al) phase in the melt. Iron content increase in the alloy up to 1.46% Fe leads to the precipitation $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) phase. In the 2.0% Fe alloy, there is primary phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. However, at both concentrations of iron (1.46% and 2.0%), the volume fraction of these primary phases is insignificant. Increase of iron content up to 3.3% Fe, the same as for the alloy with 2% Fe, two iron-bearing intermetallic $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) precipitate primarily from the melt, the first is formed with significant thermal effect. Regardless of iron content in the alloy, the maximum amount of Fe-bearing intermetallics Al_5FeSi (β), $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) are precipitate during eutectic reactions after the primary crystals of aluminium (Al). The processes of intermetallic compounds Mg_2Si and Al_2Cu (θ) formation occurs at the last stages of solidification, and practically not depend from the concentration of iron in the alloy.

Key words: phase diagrams, thermal analysis, thermodynamic modelling, AK5M2 alloy iron-bearing phases, phase transformations.

(Отримано 11 вересня 2021 р.; остаточн. варіант — 12 березня 2022 р.)

1. ВСТУП

Промислові алюмінійово-кремнієві стопи — це багатокомпонентні композиції, кожен з хемічних елементів яких впливає на структуру, фазовий склад і морфологію структурних складових, у тому числі залізовмісних фаз, і обумовлюють особливості їх тверднення та властивості. Виробництво алюмінієвих стопів із вторинної сировини з підвищеним вмістом Феруму, що негативно впливає на механічні властивості, потребує постійного контролю не тільки хемічного, але й фазового складу.

Оцінити фазовий склад стопів за заданої температури та концентрації компонентів можливо, аналізуючи діаграми рівноважного стану відповідних систем. Для повного розуміння процесів, які відбуваються при формуванні структури промислових силумінів, використання цих діаграм є досить проблематично. Перш за все, це пов'язано з великою кількістю контрольованих і неконтрольованих домішок, з нерівноважністю процесу тверднення в умовах реального виробництва. Тому встановити фазовий склад багатокомпонентних стопів, користуючись традиційними діаграмами стану, практично неможливо.

Термодинамічне моделювання, яке широко використовується в якості інструменту вивчення процесів фазоутворення [1–3], істотно доповнює інформацію, одержану експериментальними методами, які підтверджують або спростовують результати розрахунків. Тому роботи, присвячені теоретичному та експериментальному вивченню високотемпературних фазових рівноваг в складних металевих системах, не втрачають своєї актуальності [1–4], що доводить необхідність проведення досліджень в цьому напрямі.

Для розрахунку фазового складу багатокомпонентних металевих систем О. А. Щерецьким введено поняття технологічної фазової діаграми [3], яка показує зміну фазового складу від температури і фактично є рівноважною діаграмою стану складнолегованого промислового стопу. Їх основною перевагою є простота та наочність, можливість бути побудованою для будь-якої багатокомпонентної композиції, знаючи лише її хемічний склад. У поєднанні з експериментальними методами термічної аналізи це дає можливість визначити фазовий склад і особливості формування виливків з промислового стопу при зміні його хемічного складу, зокрема вмісту Феруму, що є метою даної роботи.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Закономірності впливу Феруму на фазовий склад досліджено на прикладі стопу АК5М2 (аналог стопу А319 США), який виготовляється з брухту та відходів і широко використовується у загальному машинобудуванні. Його частка в загальному обсязі виробництва ливарних стопів складає 15%. Він має досить невисокі механічні характеристики, задовільні ливарні властивості та корозійну стійкість [5].

Ферум негативно впливає на механічні властивості алюмінієвих стопів. Згідно з ДСТУ 2839-94 гранично допустима концентрація Феруму в стопі АК5М2 складає 1,3% (тут і далі масові відсотки), вміст Мангану, який є основним елементом-компенсатором Феруму, знаходиться в межах 0,2–0,8%. За даними [1] при низькому вмісті марганцю в цьому стопі Ферум в основному входить до складу крихкої пластинчастої фази Al_5FeSi (β), по якій зазвичай відбувається руйнування, насамперед, в напруженому стані. При концентрації Мангану ближче до верхньої межі (0,8%), фаза β практично не утворюється. Весь Ферум зв'язується в інтерметалід $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. Крім того, при невеликих швидкостях охолодження, зокрема, при литті у піщані форми, можливе утворення первинних кристалів цієї фази [1].

Хімічний склад дослідних стопів наведено в табл. 1. Для посилення ефектів, обумовлених впливом Феруму на процеси структуроутворення, вміст Мангану підтримували на нижній межі згідно з ДСТУ 2839-94.

Технологічні фазові діаграми розраховано з використанням програмного забезпечення фірми «Thermo-Calc» (Швеція) і бази термодинамічних даних «COST2» [6]. Температури та особливості фазових перетворень при нагріванні і охолодженні визначали методами комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження (КТА) [7, 8], диференційної термічної аналізи (ДТА) [9] і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) [10].

Комп'ютерна термічна аналіза кривих охолодження розтопу (Computer-Aided Cooling Curve Analysis) [7, 8], що заснований на реєстрації змін температури зразка в часі при його охолодженні, застосовано для дослідження формування виливків в умовах близьких до реальних. Криві КТА одержано з використанням пробовідбірника з хромель-алюмелевою термопарою (ГОСТ 492-73) діаметром $0,3 \pm 0,022$ мм, аналого-цифрового перетворювача і персонального комп'ютера для оброблення і візуалізації одержаних даних за допомогою спеціалізованих програм (MS Excel, Origin). При малому питомому тепловому ефекті на одиницю маси або при невеликій кількості фази, яка перетворюється, перегини на реєстрованих кривих охолодження стають ледь помітними і не завжди виявляються. Тому при аналізі використовували температурні криві КТА спільно з диференційною кривою $dT/d\tau$ — похідною першого порядку кривої

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад дослідних стопів.

TABLE 1. Chemical composition of the studied alloys.

Масова частка хемічних елементів, %						
Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Zn	Al
5,34	1,592	0,17	0,302	0,83	0,25	основа
5,10	1,616	0,20	0,304	1,46	0,47	теж саме
5,22	1,593	0,21	0,301	2,0	0,51	–
5,12	1,618	0,24	0,346	3,3	0,55	–

оохолодження. Разом з тим, більш чутливими до фіксації фазових перетворень при нагріванні і оохолодженні є методи ДТА і ДСК.

Диференційно-термічна аналіза зразків алюмінієвих стопів здійснено на приладі Derivatograph Q-1500-D (Угорщина). Криві ДТА знімали за лінійної швидкості нагріву і оохолодження 5°C/хв з перегрівом розтопу до 730°C. Маса зразків складала 200 мг. Як еталон використано прожарений оксид алюмінію ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Зразок і еталон розміщували в закритих тиглях з жароміцної сталі. Прилад ґрадували за еталонними зразками температур [11], в якості яких використано метали: цинк, алюміній, кобальт, що характеризуються фазовими перетвореннями в усьому діяпазоні температур, який цікавить. Усі вимірювання на еталонних і експериментальних зразках здійснено в ідентичних умовах (швидкість нагріву/оохолодження, температура, конструкція і матеріал тиглів).

Дослідження за методом ДСК проводили на приладі STA 449F1 фірми NETZSCH в автоматичному режимі, з точністю вимірювання температури $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Всі поточні параметри експерименту фіксували і зберігали в цифровому вигляді. Для усунення наслідків нерівноважних умов тверднення ДСК-криві одержано при циклічному нагріванні та оохолодженні зразків, за однакової швидкості нагріву/оохолодження 10°C/хв та в умовах високого перегріву зразків до температури 90°C. Маса зразків не перевищувала 40 мг. Чутливість реєстрації сигналу ДСК — <1 мкВт. Параметри фазових перетворень уточнювали диференціюванням сигналу ДСК.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Технологічні фазові діаграми стопу АК5М2 з різним вмістом Феруму, одержані методом термодинамічного моделювання, наведено на рис. 1–4. Одержані дані щодо фазового складу, послідовности та температур утворення фаз у стопах типу АК5М2 з різним вмістом Фе-

риму свідчать про їх суттєву залежність від концентрації Феруму (табл. 2 та 3). Крім того, для випадку нерівноважного тверднення розраховано криві «сумарна масова частка твердої фази–температура», що представлено на рис. 5. Для цього використано методу Петрова–Шейла, в якій прийнято, що коефіцієнт дифузії в розтопі близький до нескінченності ($D_p \rightarrow \infty$), тоді як в твердій фазі він дорівнює нулю ($D_{тв} \rightarrow 0$). Методу реалізовано в програмі Thermo-Calc як модель «Scheil–Gulliver». Розраховані залежності близькі до експериментальних кривих охолодження і дають можливість визначити інтервал кристалізації і температури початку і кінця виділення всіх фаз.

Так, при 0,83% Fe залізовмісні фази формуються після виділення з розтопу кристалів твердого розчину алюмінію (табл. 2, рис. 5, а). Це фази Al_5FeSi (β) і $AlMnSi$ (α). Відповідно до рис. 5, а та за літературними даними щодо стопу АК5М2 з 0,8% Fe [12] їх утворення відбувається за евтектичними реакціями розпаду рідини, при досить великій об'ємній частці фази Al_5FeSi (β).

За технологічною фазовою діаграмою стопу АК5М2 з 1,46% Fe (рис. 2) процес тверднення починається з фази Al_8Fe_2Si (α) (табл. 2, рис. 5, б). З підвищенням вмісту Феруму до 2 і 3,3% — з послідовного утворення первинних залізовмісних фаз $Al_{13}Fe_4$ і Al_8Fe_2Si (α) (табл. 2). Але в стопі з 2% Fe об'ємна частка фази $Al_{13}Fe_4$ є меншою

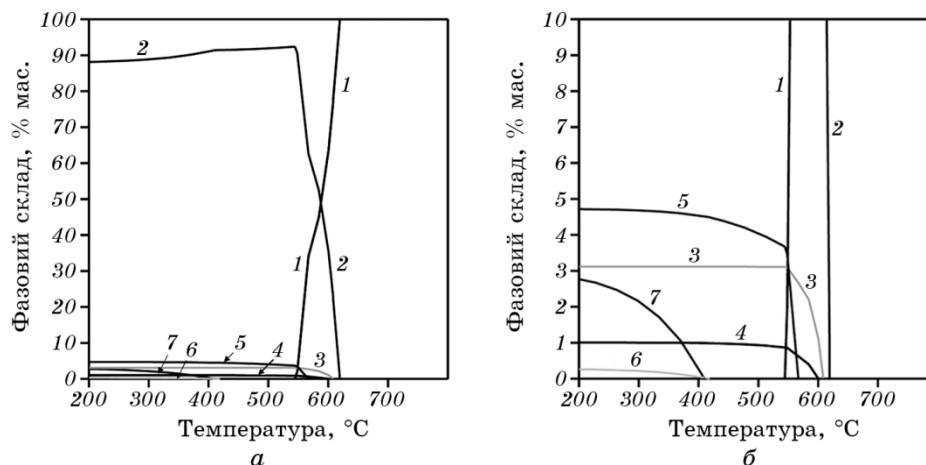


Рис. 1. Технологічна фазова діаграма стопу АК5М2 з 0,83% Fe: а — загальний вигляд діаграми; б — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — твердий розчин на основі алюмінію (Al), 3 — Al_5FeSi (β), 4 — $AlMnSi$ (α), 5 — кремній, 6 — Mg_2Si , 7 — $AlCu_2$ (θ).

Fig. 1. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 0.83% Fe: а — general view of the diagram; б — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — α (Al) solid solution solid, 3 — Al_5FeSi (β), 4 — $AlMnSi$ (α), 5 — silicon, 6 — Mg_2Si , 7 — $AlCu_2$ (θ).

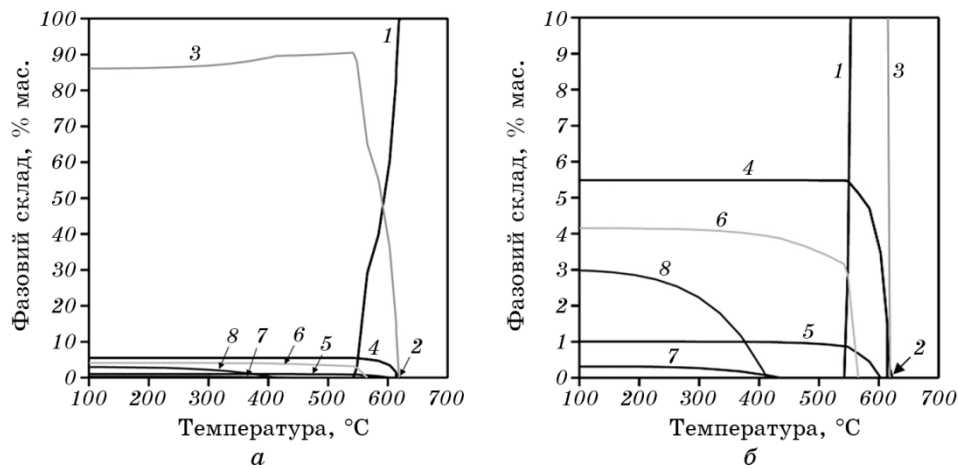


Рис. 2. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 1,46% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 3 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 4 — Al_5FeSi (β), 5 — AlMnSi (α), 6 — кремній, 7 — Mg_2Si , 8 — Al_2Cu (θ).

Fig. 2. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 1.46% Fe: *a* — general view of the diagram; *б* — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 3 — α (Al) solid solution, 4 — Al_5FeSi (β), 5 — AlMnSi (α), 6 — silicon, 7 — Mg_2Si , 8 — Al_2Cu (θ).

за соті відсотка (рис. 3). З підвищенням вмісту Феруму збільшується загальна кількість залізовмісних фаз (рис. 1–4, табл. 3, рис. 5). І у залежності від концентрації Феруму змінюється порядок і механізм їх виділення з розтопу в процесі тверднення (рис. 5).

Треба думати, що саме з різним впливом Феруму пов'язана відмінність одержаних результатів від літературних джерел як щодо сплаву АК5М2, вміст Феруму у якому може змінюватися в досить широких межах ДСТУ 2839-94, так і його аналогів — АЗ19 (США), АК5М, АК6М2 [2, 4, 13] (табл. 4). Зокрема, з табл. 4 видно, що фазовий склад і послідовність утворення фаз у сполі АК5М2 з 0,83% Fe відрізняється від сплаву АК6М2, який виготовляється з первинних матеріалів, а концентрація Феруму в ньому згідно з вище вказаним державним стандартом не перевищує 0,6%.

Реальні процеси тверднення зазвичай значною мірою відрізняються від розрахованих. Експрес-методом комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження одержано інформацію щодо впливу Феруму на температурні параметри тверднення та переохолодження розтопу в умовах нерівноважного стану (рис. 6). Встановлено, що при швидкості охолодження розтопу $4,3^\circ\text{C}/\text{с}$ підвищення концентрації Феруму приводить до зменшення переохолодження, яке складає: 0,83% Fe — $3,3^\circ\text{C}$; 1,46% Fe — $2,6^\circ\text{C}$; 2,0% Fe — $2,4^\circ\text{C}$; 3,3% Fe

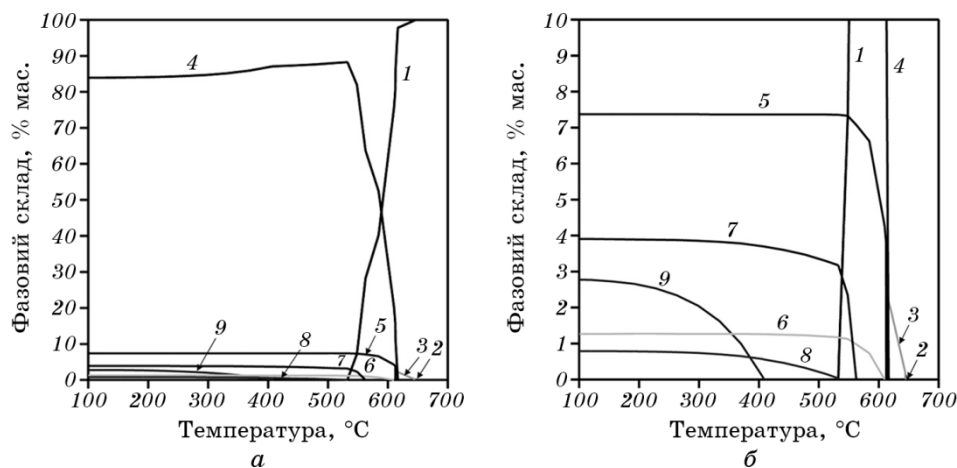


Рис. 3. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 2,01% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — кремній, 8 — Mg_2Si , 9 — Al_2Cu (θ).

Fig. 3. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 2.01% Fe: *a* — general view of the diagram; *б* — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — $\alpha(\text{Al})$ solid solution, 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — silicon, 8 — Mg_2Si , 9 — AlCu_2 (θ).

— 1,7°C.

Про складний характер впливу Феруму на фазові перетворення при твердненні свідчать результати ДТА і ДСК, що наведені на рис. 7, 8.

Порівняно з теоретичними фазовими діаграмами вони відображають процеси деякого нерівноважного стану системи, що обумовлено доволі високими швидкостями нагріву/охолодження (ДСК — 10°C/хв, ДТА — 5°C/хв). Крім того, для усереднення хемічного складу зразки сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму одержували в умовах швидкісного охолодження — 70°C/с. Через низьку дифузій Феруму в рідкому алюмінії: $D_{\text{Fe}}^{\text{L-Al}} = 2,34 \cdot 10^{-7} \exp(-4210/T)$ [14], нерівноважність фазового складу може зберігатися навіть після високотемпературного перегріву розтопу (рис. 9), який при ДСК складав 900°C, при ДТА — 730°C.

Найбільш ймовірно, разом з впливом неконтрольованих домішок, які зазвичай присутні в промислових сплавах, вище описані фактори обумовлюють деякі розходження в температурних параметрах тверднення сплаву АК5М2 з 0,83–3,3%, що визначені за програмою Thermo-Calc та експериментальними методами ДСК і ДТА (табл. 5).

Якісно результати моделювання та експериментальних дослі-

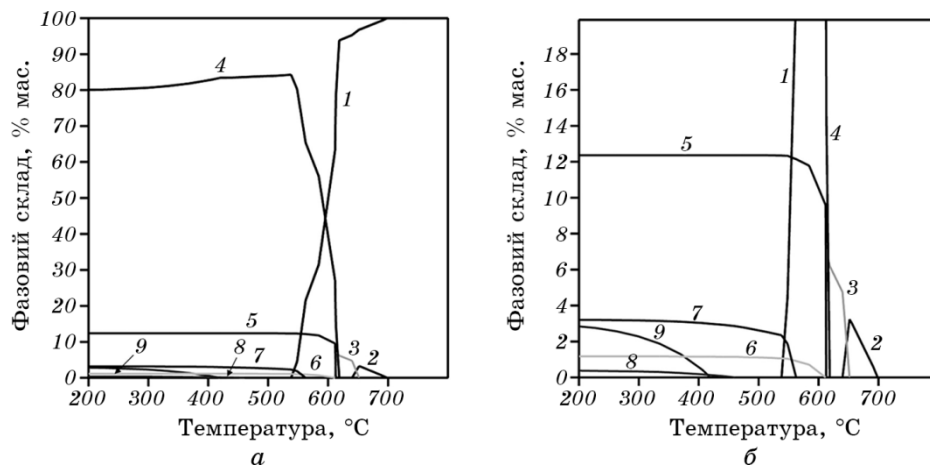


Рис. 4. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 3,3% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — кремній, 8 — Mg_2Si , 9 — Al_2Cu (θ).

Fig. 4. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 3.3% Fe: *a*—general view of the diagram; *б*—fragment of the diagram. 1—melt, 2— $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3— $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4— $\alpha(\text{Al})$ solid solution, 5— Al_5FeSi (β), 6— AlMnSi (α), 7—silicon, 8— Mg_2Si , 9— Al_2Cu (θ).

джень корелюють. Простежується тенденція підвищення температури ліквідус, зниження температури солідус, при загальному збільшенні інтервалу тверднення з підвищенням концентрації Феруму в стопі АК5М2. Разом з тим, розрахункові температури початку тверднення більш високі порівняно з експериментальними: при 0,83% Fe на 1,5–2%, при вмісті Феруму 2,0–3,3% — на 2,5–8%. Останнє може свідчити про збільшення ступеня нерівноважності з підвищенням вмісту Феруму у стопі при інших рівнозначних умовах проведення експерименту.

Дані ДСК і ДТА узгоджуються. Деякі розбіжності можна пояснити похибками виміру температури, відмінностями в швидкостях нагріву/охолодження ($5^\circ\text{C}/\text{хв}$ і $10^\circ\text{C}/\text{хв}$) та різними масами зразків: 200 мг — ДТА, 40 мг — ДСК. У залежності від вмісту Феруму в стопі АК5М2 характер кривих ДТА (рис. 7) і ДСК (рис. 8) суттєво змінюється. Особливо наочно це простежується на серії ДТА-кривих (рис. 7), на яких проявляється яскраво виражений перегин на низькотемпературній гілці першого максимуму при збільшенні вмісту Феруму.

ТАБЛИЦЯ 2. Послідовність виділення фаз у стопі АК5М2 з різним вмістом Феруму за термодинамічними розрахунками.**TABLE 2.** The sequence of phase formation in АК5М2 alloy with various iron content according to thermodynamic calculations.

Послідовність утворення фаз	Вміст Феруму в стопі типу АК5М2, % мас.			
	0,83	1,46	2,01	3,3
1	(Al)	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
2	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	(Al)	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$
3	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	(Al)	(Al)
4	Si	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$
5	Mg_2Si	Si	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{AlMnSi} (\alpha)$
6	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	Mg_2Si	Si	Si
7	—	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	Mg_2Si	Mg_2Si
8	—	—	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахункові температури виділення фаз у стопі АК5М2 в залежності від концентрації Феруму.**TABLE 3.** Calculated temperatures of phases precipitation in АК5М2 alloy with various iron content.

Вміст Феруму	$T_{\text{в}}\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, °C	$T_{\text{в}}(\text{Al})$, °C	$T_{\text{в}}\alpha$, °C	$T_{\text{в}}\beta$, °C	$T_{\text{в}}\text{AlMnSi}$ (α) , °C	$T_{\text{в}}\text{Si}$, °C	$T_{\text{в}}\text{Mg}_2\text{Si}$, °C	$T_{\text{в}}\text{Al}_2\text{Cu}$, °C
0,83	—	620	—	609	601	567	419	410
1,46	—	619	623	614	603	566	435	414
2,0	649	617	645	613	610	564	534	410
3,3	699	619	652	613	612	563	460	421

Примітка: $T_{\text{в}}$ — температура початку виділення фази; (Al) — твердий розчин алюмінію; α -фаза — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$; β -фаза — Al_5FeSi ; фаза $\text{AlMnSi} (\alpha)$ — $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$.

Загальною ознакою кривих ДСК і ДТА, незалежно від концентрації Феруму в стопі, є наявність двох великих за площею максимумів. За даними термодинамічного моделюванням (з урахуванням

більш високих теоретичних температур фазових перетворень) в інтервалі температур першого максимуму ДСК і ДТА формуються первинні кристали (Al) і залізовмісні фази — Al_5FeSi (β), AlMnSi (α), $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) (табл. 3, рис. 5).

Останні на початку тверднення зазвичай виділяються з розтопу разом з Алюмінієм у складі евтектик (рис. 5) [2, 5, 12]. Під другий максимум підпадають перетворення, в процесі яких з'являється кремній. Разом з алюмінієм і залізовмісними фазами він організовує евтектики або перитектики [2]. Для виявлення прихованих нечітко виражених теплових ефектів на ДСК-кривих було здійснено

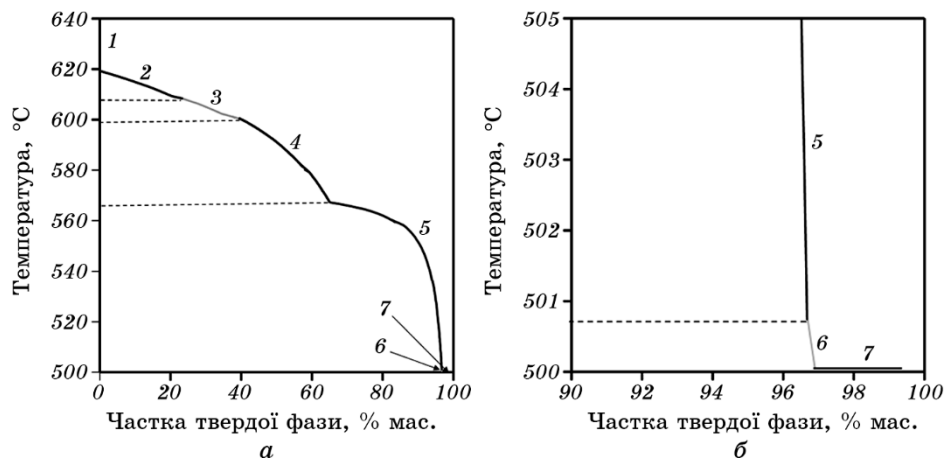
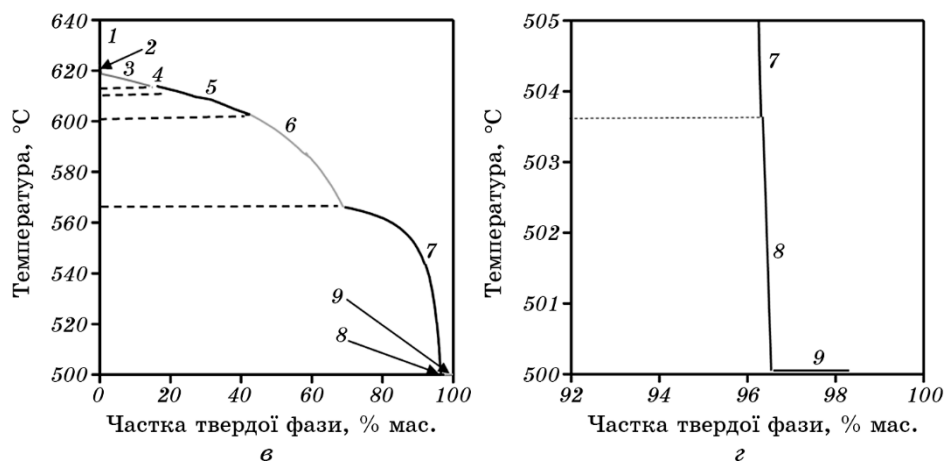


Рис. 5. Розрахункова залежність масової частки твердих фаз від температури. *а, б* — АК5М2 з 0,83% Fe: 1 — L (розтоп); 2 — L + (Al); 3 — L + Al_5FeSi (β) + (Al); 4 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 6 — L + AlCu_2 (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 7 — L + Mg_2Si + Al_2Cu (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); *в, г* — АК5М2 з 1,46% Fe: 1 — L; 2 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α); 3 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + (Al); 4 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + Al_5FeSi (β) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + (Al), 6 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 7 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 8 — L + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 9 — L + Al_2Cu (θ) + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al).

Fig. 5. Calculated dependence of solid phases' mass fraction versus temperature. *a, б* — AK5M2 with 0.83% Fe: 1 — L (melt); 2 — L + (Al); 3 — L + Al_5FeSi (β) + (Al); 4 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 6 — L + AlCu_2 (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 7 — L + Mg_2Si + Al_2Cu (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); *в, г* — AK5M2 with 1.46% Fe: 1 — L; 2 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α); 3 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + (Al); 4 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + Al_5FeSi (β) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + (Al), 6 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 7 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 8 — L + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 9 — L + Al_2Cu (θ) + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al).



Продовження рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

їх диференціювання за часом з одержанням кривих ДДСК (рис. 8).

На ДДСК-кривій стопу АК5М2 з 0,83% Fe (рис. 8, а) в температурному інтервалі 611–562°C за зміною швидкості виділення тепла

ТАБЛИЦЯ 4. Послідовність утворення фаз у стопі АК5М2 за термодинамічним моделюванням та його аналогів за даними літературних джерел.

TABLE 4. Sequence of phase formation calculated by thermodynamic modeling for АК5М2 alloy and data for their analogues from literature sources.

Послідовність утворення фаз	Вміст Феруму в стопі типу АК5М2, % мас.			
	0,83	1,46	2,01	3,3
1	(Al)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₁₃ Fe ₄
2	Al ₅ FeSi (β)	(Al)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)
3	AlMnSi (α)	Al ₅ FeSi (β)	(Al)	(Al)
4	Si	AlMnSi (α)	Al ₅ FeSi(β)	Al ₅ FeSi (β)
5	Mg ₂ Si	Si	AlMnSi (α)	AlMnSi (α)
6	Al ₂ Cu (θ)	Mg ₂ Si	Si	Si
7	–	Al ₂ Cu (θ)	Mg ₂ Si	Mg ₂ Si
8	–	–	Al ₂ Cu (θ)	Al ₂ Cu (θ)

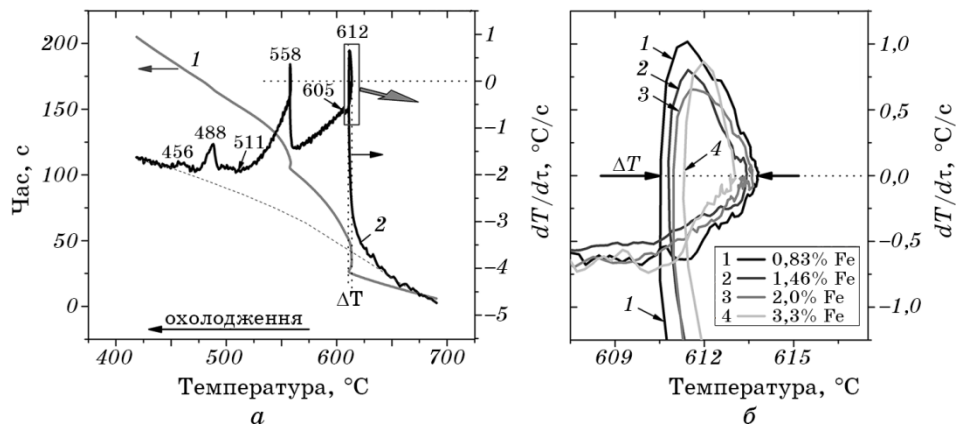


Рис. 6. Результати комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження. *a* — загальний вид кривих КТА сплаву АК5М2 з 2,0% Fe: 1 — крива охолодження; 2 — перша похідна (швидкість охолодження) як функція температури; *б* — метода визначення та криві переохолодження сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму.

Fig. 6. Results of computer aided cooling curve thermal analysis. *a*—general view of CTA curves for AK5M2 alloy with 2.0% Fe: 1—cooling curve; 2—first derivative (cooling rate) as a function of temperature; *б*—determination method and undercooling curves of AK5M2 alloy with different iron content.

можна виявити явний перегин в області температури 598°C, який вказує на наявність певного перетворення. Керуючись розрахунковими даними (табл. 3, рис. 5, *a*), найбільш ймовірно, воно пов'язане з формуванням фази Al_5FeSi (β), а слабо виражене перетворення в області температури 574°C, що відбувається зі швидкістю, яка повільно змінюється (крива повільно повертається до нульової лінії), — з появленням фази AlMnSi (α).

При вмісті Феруму 1,46% на ДДСК-кривій (рис. 8, *б*) виявлено тепловий ефект за температури 628°C, який слабо проявляється на кривій ДСК, але чітко зафіксований при ДТА (рис. 7). За термодинамічним моделюванням він пов'язаний з утворенням первинних кристалів інтерметаліду $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) (табл. 2, рис. 5). Судячи з величини теплового ефекту (рис. 7, 8, *б*), об'ємна частка цієї фази вельми незначна. Очевидних ознак перетворень на спадаючій гілці першого максимуму ДДСК-кривої в інтервалі температур 609–586°C не виявлено. Але можна припустити про наявність повільного перетворення в області температур 573–559°C, яке добре проявляється на ДТА-кривій за температури 558°C (рис 7). Треба думати, що воно пов'язане з формуванням фаз $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) або AlMnSi (α). Згідно з [12], ці фази мають однакову кристалографічну структуру, але різний ступінь легування Манганом.

ДДСК-криві стопу АК5М2 з 2,0 і 3,3% Fe (рис. 8, в, г) істотно відрізняються від аналогічних кривих стопів із вмістом Феруму 0,83 і 1,46%. Так, при 2% Fe (рис. 8, в) у температурному інтервалі 609–573°C кривої ДДСК за зміною швидкості виділення тепла проглядається слабкий перегин (замість належного плавного виходу на нульову лінію), який вказує на наявність певного перетворення. Ураховуючи результати термодинамічного моделювання, можна припустити, що воно пов'язане з практично одночасним виділенням з розтопу фаз Al_3FeSi (β) і $AlMnSi$ (α) (табл. 3). Також на ДДСК-кривій є явний пік в температурному інтервалі 573–559°C (рис. 8, в). З підвищенням вмісту Феруму до 3,3% величина його площі збільшується (рис. 8, г), що свідчить про збільшення теплового ефекту від реакцій розпаду рідини в цій області температур і відповідно про збільшення об'ємної частки фаз, що утворилися. Особливо наглядно тенденція до збільшення об'ємної частки цих фаз з підвищенням концентрації Феруму простежується на кривих ДТА (рис. 7). Оскільки усі досліджені стопи мають практично однаковий вміст марганцю (табл. 1), то з підвищенням концентрації Феруму в стопі АК5М2 від 0,83% до 3,3% зменшується як відношення Mn/Fe з 0,36 до 0,1, так і відповідно ймовірність утворення фази $AlMnSi$ (α). Тому можна припустити, що виявлена закономірність збільшення

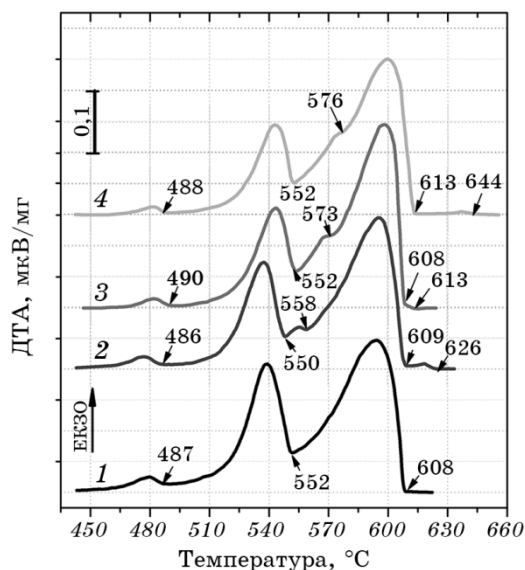


Рис. 7. ДТА-криві тверднення стопу АК5М2 з різним вмістом Феруму, %: 1 — 0,83; 2 — 1,46; 3 — 2,0; 4 — 3,3.

Fig. 7. DTA solidification curves of AK5M2 alloy with various iron content, %: 1—0.83; 2—1.46; 3—2.0; 4—3.3.

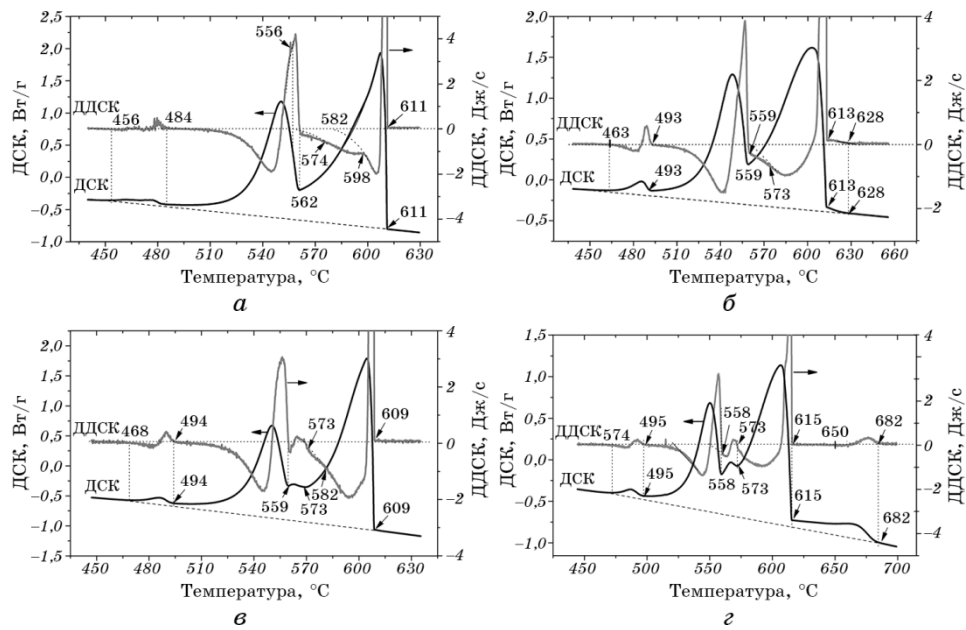


Рис. 8. Криві ДСК і ДДСК сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму, %: а — 0,83; б — 1,46; в — 2,0; г — 3,3.

Fig. 8. DSC and DDSC curves of AK5M2 alloy with various iron content, %: а—0.83; б—1.46; в—2.0; г—3.3.

теплового ефекту на ДДСК і спадній гілці першого максимуму ДТА з підвищенням концентрації Феруму в ступі АК5М2 (рис. 7) обумовлена зростанням об'ємної частки фази $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α).

Найбільш ймовірно, вона є продуктом евтектичної реакції, температура реалізації якої залежить від концентрації Феруму — підвищується при збільшенні вмісту Феруму в ступі. Крім того, за даними термодинамічного моделювання в ступах з 2,0% і 3,3% Феруму також утворюються первинні кристали цієї фази і $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (табл. 3). Але через незначну їх кількість в ступі з 2,0% Fe, теплові ефекти, пов'язані з їх утворенням, на кривих ДДСК і ДТА не зафіксовано, втім підтверджено утворення первинної фази $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ в ступі з 3,3% Fe (рис. 7, 8, г).

На останніх етапах тверднення всіх досліджених ступів відбуваються перетворення, в процесі яких формуються інтерметаліди Mg_2Si і Al_2Cu (θ). Їх об'ємна частка майже не залежать від концентрації Феруму.

4. ВИСНОВКИ

На підставі теоретичних і експериментальних досліджень ступу

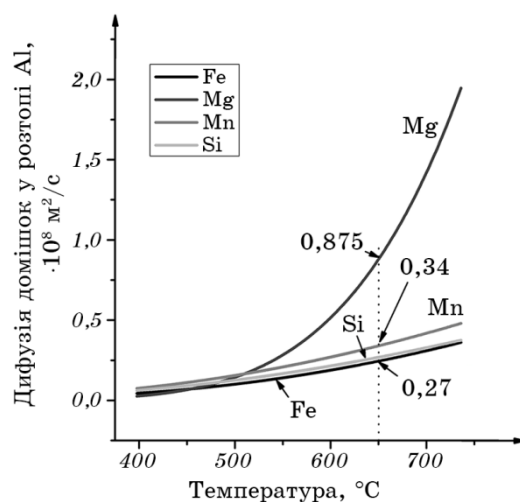


Рис. 9. Розраховані за даними [14] температурні залежності дифузії Fe, Si, Mn, Mg у розтопі Алюмінію.

Fig. 9. The temperature dependence of the diffusion of Fe, Si, Mn, Mg in the aluminium melt calculated from [14].

ТАБЛИЦЯ 5. Температурні параметри тверднення ступу АК5М2 з різним вмістом Феруму за результатами термодинамічного моделювання, ДСК і ДТА.

TABLE 5. Temperature parameters of solidification of the AK5M2 alloy with different iron content according to the results of thermodynamic modelling, DSC and DTA.

Вміст Феруму, %	$T_L, ^\circ\text{C}$			$T_s, ^\circ\text{C}$			$\Delta T, ^\circ\text{C}$		
	Розрахунок	ДСК	ДТА	Розрахунок	ДСК	ДТА	Розрахунок	ДСК	ДТА
0,83	620	611	608	545	543	540	75	68	68
1,46	623	628	626	542	540	541	81	88	85
2,0	649	609	613	533	535	534	116	74	79
3,3	699	682	644	538	538	537	161	144	107

АК5М2 з вмістом Феруму 0,83–3,3% встановлено:

1. Термодинамічне моделювання фазових діаграм складнолегованого ступу АК5М2 з різним вмістом Феруму є ефективним інструментом прогнозування його фазового складу, сприяє ідентифікації результатів термічної аналізи, а спільне використання цих методів, які доповнюють одна одну, забезпечує одержання більш достовірної інформації.

2. З підвищенням концентрації Феруму зменшується переохолодження розтопу, збільшується інтервал тверднення, кількість залізовмісних фаз, змінюється їх склад, порядок і механізм формування:

– при 0,83% Fe ($Mn/Fe = 0,36$) тверднення стопу починається з утворення первинних кристалів твердого розчину алюмінію, після чого послідовно за евтектичним розпадом рідини виділяються залізовмісні фази Al_5FeSi (β) і $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$;

– зі збільшенням вмісту Феруму до 1,46% Fe ($Mn/Fe = 0,21$) тверднення розпочинається з інтерметаліду Al_8Fe_2Si (α), проте, виходячи з величини теплового ефекту на кривих ДДСК і ДТА, його частка досить незначна, а подальше виділення залізовмісних фаз Al_5FeSi (β), Al_8Fe_2Si (α), $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ здійснюється за евтектичними реакціями після утворення первинних кристалів (Al);

– при 2% Fe ($Mn/Fe = 0,15$) за даними термодинамічного моделювання процес структуроутворення починається з фаз $Al_{13}Fe_4$ і Al_8Fe_2Si (α), але через їх незначну об'ємну частку термічною аналізою вони практично не виявляються, а наступні перетворення подібні до стопу з 1,46% Fe;

– підвищення концентрації Феруму до 3,3% Fe ($Mn/Fe = 0,1$) супроводжується значним збільшенням загальної кількості залізовмісних фаз у стопі, тверднення яких починається з утворення первинних кристалів фази $Al_{13}Fe_4$, потім — Al_8Fe_2Si (α), а подальші етапи формування залізовмісних фаз подібні до стопів з 1,46% Fe і 2% Fe;

– змінення вмісту Феруму від 0,83% Fe до 3,3% Fe та відповідне зменшення співвідношення Mn/Fe з 0,36 до 0,1 приводить до зменшення об'ємної частки фази $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, при суттєвому збільшенні кількості та температури утворення фази Al_8Fe_2Si (α).

3. Завершальні етапи тверднення стопу АК5М2 пов'язані з фазами Mg_2Si і Al_2Cu (θ), на процеси утворення яких вміст Феруму практично не впливає.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. С. Золоторевский, А. Н. Белов, *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* (Москва: МИСИС: 2005).
2. Н. А. Белов, С. В. Савченко, А. В. Хван, *Фазовый состав и структура силуминов. Справочник* (Москва: МИСИС: 2008).
3. О. А. Щерецький, *Металознавство та обробка металів*, № 2: 40 (2009).
4. А. А. Кур, *Разработка методик количественной оценки микроструктуры для прогнозирования механических свойств промышленных доэвтектических силуминов* (Автореф. дис. канд. техн. наук) (Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО «СПбПУ»: 2017).
5. А. Г. Пригунова, Н. А. Белов, Ю. Н. Таран, В. С. Золоторевский,

- В. И. Напалков, С. С. Петров, *Силумины. Атлас микроструктур и фактограмм промышленных сплавов. Справочник* (Москва: МИСИС: 1996).
6. COST 507. *Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys* (Eds. I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand) (European Commission. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research: 1998), vol. 2.
7. А. А. Смульский, А. И. Семенченко, С. М. Елов, *Процессы литья*, № 1: 10 (2002).
8. D. M. Stefanescu, *International Journal of Metalcasting*, **9**: 7 (2015).
9. W. J. Boettinger and U. R. Kattner, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**: 1779 (2002).
10. C. Garcia-Cordovilla and E. Louis, *Thermochim. Acta*, **93**: 653 (1985).
11. ASTM E967-97: *Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Thermal Analyzers*.
12. А. Г. Пригунова, Г. М. Зелинская, М. В. Кошелев, *Процессы литья*, **136**, № 4: 20 (2019).
13. Mousa Javidani, *Effect of Cu, Mg and Fe on Solidification Processing and Microstructure Evolution of Al-7Si Based Foundry Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (Canada, Quebec: Laval University: 2015).
14. Yong Du, Y. A. Chang, Shuhong Liu, Baiyun Huang, F.-Y. Xie, Ying Yang, and S.-L. Chen, *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, No. 12: 1351 (2005).

REFERENCES

1. V. S. Zolotorevsky and A. N. Belov, *Metallovedeniye Liteynykh Alyuminiyevykh Splavov* [Metallurgy of Foundry Aluminium Alloys] (Moscow: MISIS: 2005) (in Russian).
2. A. N. Byelov, S. V. Savchenko, and A. V. Khvan, *Fazovyy Sostav i Struktura Siluminov. Spravochnik* [Phase Composition and Structure of Silumins. Handbook] (Moscow: MISIS: 2008) (in Russian).
3. A. A. Shcheretskiy, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 40 (2009) (in Ukrainian).
4. A. A. Kur, *Razrabotka Metodik Kolichestvennoy Otsenki Mikrostruktury dlya Prognozirovaniya Mekhanicheskikh Svoystv Promyshlennykh Doevtekticheskikh Siluminov* (Thesis of Disser. for Cand. Tech. Sci.) (Sankt-Peterburg: FGAOU PO «SPbPU»: 2017) (in Russian).
5. A. G. Prigunova, N. A. Belov, Yu. N. Taran, V. S. Zolotorevsky, V. I. Napalkov, and S. S. Petrov, *Siluminy. Atlas Mikrostruktur i Fraktogramm Promyshlennykh Splavov. Spravochnik* [Silumins. Atlas of Microstructures and Fractograms of Industrial Alloys. Handbook] (Moscow: MISIS: 1996) (in Russian).
6. COST 507. *Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys* (Eds. I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand) (European Commission. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research: 1998), vol. 2.
7. А. А. Smulsky, А. И. Semenchenko, and S. M. Elov, *Protsessy Lit'ya*, No. 1: 10 (2002) (in Russian).
8. D. M. Stefanescu, *International Journal of Metalcasting*, **9**: 7 (2015).

9. W. J. Boettinger and U. R. Kattner, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**: 1779 (2002).
10. C. Garcia-Cordovilla and E. Louis, *Thermochim. Acta*, **93**: 653 (1985).
11. *ASTM E967-97: Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Thermal Analyzers*.
12. A. G. Prigunova, G. M. Zelinskaya, and M. V. Koshelev, *Protsessy Lit'ya*, **136**, No. 4: 20 (2019) (in Russian).
13. Mousa Javidani, *Effect of Cu, Mg and Fe on Solidification Processing and Microstructure Evolution of Al-7Si Based Foundry Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (Canada, Quebec: Laval University: 2015).
14. Yong Du, Y. A. Chang, Shuhong Liu, Baiyun Huang, F.-Y. Xie, Ying Yang, and S.-L. Chen, *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, No. 12: 1351 (2005).

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Редакція журналу МНТ повідомляє читачів про передплату (що починається з будь-якого місяця випуску). Журнал МНТ входить за індексом **74312** до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРІВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua або
2) через Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-noveishie-tehnologii.html?__SID=U

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням від **170 грн.** за один випуск до **2040 грн.** за один том (12 випусків на рік):

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Monthly Research Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (transliteration: 'Metallofizika i Noveishie Tekhnologii') (CODEN: MNTEEU; ISSN: 1024-1809) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2^a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-noveishie-tehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our journal, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The journal frequency is 12 issues per year. The annual subscription rate for 'Metallophysics and Advanced Technologies' is 156 USD (or 132 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other-currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^б Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4249042.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the journal for a corresponding term.

The Editorial Board of this journal hopes for effective co-operation with its present and future readers and requests to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.