

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Вісник*  
*Харківського*  
*Національного*  
*Університету*  
*імені В. Н. Каразіна*

---

---

**Серія “Фізика”**

Випуск 36

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2022

УДК 530.1/539.8

Вісник містить статті, присвячені сучасному стану теоретичних та експериментальних досліджень у галузі фізики. Видання призначене для науковців, викладачів, аспірантів та студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів та наукових установ.

Видання є фаховим у галузі фіз.-мат. наук (104 Фізика та астрономія) наказ МОН України № 409 від 17.03.2020.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 8 від 27 квітня 2022 р.)

### **Головний редактор**

**Вовк Р.В.** - член-кор. НАН України, академік ТАНУ, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Заступник головного редактора

Пойда В.П. - доктор тех. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Відповідальний секретар

Коршак В.Ф. - канд. фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Технічний редактор

Лебедев С.В. - канд. фіз. - мат. наук, старший викладач, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редакційна колегія**

Бойко Ю.І. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Гуревич Ю.Г. - доктор фіз. - мат. наук, професор, Дослідницький центр, Мексика

Зиман З.З. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Лазоренко О.В. - доктор фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Пархоменко О.О. - доктор фіз. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТІ НАНУ, Україна

Петченко О.М. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ МГ ім. О.М. Бекетова МОН України

Портной М.Ю. - доктор фізики, професор, університет Ексетеру, Великобританія

Рошко С.М. - доктор фізики, професор, Лондонський центр нанотехнологій, Великобританія

Соколенко В.І. - доктор фіз. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТІ НАНУ, Україна

Хронеос Олександр - доктор фізики, професор, Імперіал коледж, Великобританія

Фегер Олександр - доктор фіз. - мат. наук, професор, інститут фізики університету імені Шафарика,

Кошице, Словачія

Федоров П.М. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Шкловський В.А. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Шкуратов Ю.Г. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Ямпольський В.О. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакції:

Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет, 057-707-53-83, physics.journal@karazin.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21573-11473Р від 20.08.2015

© Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2022

ISSN 2222-5617

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

*The journal of V.N. Karazin*

*Kharkiv*

*National*

*University*

---

---

**Series “Physics”**

**Volume 36**

The series has started 1998.

Kharkiv 2022

UDC 530.1/539.8

The journal contains articles on the current state of theoretical and experimental research in the field of physics. The publication is intended for researchers, teachers and students of physical specialties of higher education and research institutions.

The publication is a professional Edition in the field of physics and mathematics science (104 Physics and astronomy) ordered MES of Ukraine № 409 from 17.03.2020.

Approved for publication by the decision of the Academic Council of Kharkiv Karazin National University. (Minutes № 8 dated April 27, 2022 p.)

#### **Editor-in-Chief**

**Vovk R.V.** - Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Academic TAU, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Deputy Editor-in-Chief

Poida V.P. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Assistant Editor

Korshak V.F. – Ph.D., Assoc. Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Technical Editor

Lebediev S.V. – Ph.D., Senior lecturer, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

#### **Editorial Board**

Boiko Yu.I. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Gurevich Yu.G. - Dr. Sci., Prof., Center for Research and Advanced, Mexico

Zyman Z.Z. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Lazorenko O.V. - Dr. Sci., Assoc. Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Parhomenko O.O. - Dr. Sci., Prof., NSC "Kharkiv Institute of Physics & Technology", Ukraine

Petchenko O.M. - Dr. Sci., Prof., O.M. Beketov National University of Urban Economy, Ukraine

Portnoi M. Yu. - Dr. Sci., Prof., University of Exeter, UK

Rozhko S.M. - Dr. Sci., Prof., London Centre for Nanotechnology, UK

Chroneos A. - Dr. Sci., Prof., Imperial Colledge, UK

Feher A. - Dr. Sci., Prof., Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Kosice, Slovakia

Fedorov P.M. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Shklovskij V. A. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Shkuratov J.G.- Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Sokolenko V.I. - Dr. Sci., Senior Researcher, NSC KIPT, Ukraine

Yampol'skii V. A. - Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial address:

Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, Department of Physics, 057-707-53-83, [physics.journal@karazin.ua](mailto:physics.journal@karazin.ua)

Certificate of registration KB number 21573-11473P on 20.08.2015

© V.N. Karazin Kharkiv National University,  
design, 2022



## Content

<i>M.V. Kirichenko, A.M. Drozdov, R.V. Zaitsev, V.O. Nikitin, G.S. Khrypunov, K.O. Minakova, D.S. Shkoda</i> Investigation of the influence of contact metallization geometry on the processes of rapid switching in structures with a base layer of cadmium telluride	7
<i>V.P. Poyda, A.V. Poyda</i> Formation of grain structure and its change during the superplastic deformation of samples of alloys Al-4,1 wt.% Cu-0,5 wt.% Zr, 1450 and 1460, doped with zirconium and scandium	14
<i>K.I. Sokol, R.V. Vovk, D.V. Rokhmistrov, Yu.I. Boyko, E.S. Gevorkyan, D. I. Sherban, S.I. Petrushenko</i> Composition and structure of calcium-phosphate coatings on $Ti_3AlC_2$ produced by sol-gel synthesis	25
<i>V. S. Tinkova, I. A. Tupitsyna, A. G. Yakubovskaya, L. Yu. Sidelnikova, S. O. Tretiyak, O. D. Opolonin</i> Composite scintillators based on $ZnWO_4:Me^+$ micropowders obtained by solid-state synthesis	31
<i>M.V. Lebedieva, D. Terentyev, A. Linkova, S.V. Lebediev</i> Study of mechanisms of crack formation on tungsten composites using the three-point method	41
<i>S.V. Lebediev, A.O. Paputsja, D. Terentyev</i> Mechanisms of destruction of monocoresh tungsten wire and tungsten harness plastically deformed under uniaxial loading	49

## Зміст

<i>М.В. Кіріченко, А.М. Дроздов, Р.В. Зайцев, В.О. Нікітін, Г.С. Хрипунов, К.О. Мінакова, Д.С. Шкода</i> Дослідження впливу геометрії контактної металізації на процеси швидкого перемикавання у структурах з базовим шаром телуриду кадмію	7
<i>В.П. Пойда, А.В. Пойда</i> Формування зеренної структури та її зміна у ході надпластичної деформації зразків сплавів Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 та 1460, легованих цирконієм та скандієм	14
<i>К.І. Сокол, Р.В. Вовк, Д.В. Рохмістров, Ю.І. Бойко, Е.С. Геворкян, Д. І. Щербань, С.І. Петрушенко</i> Склад та структура кальцій-фосфатних покриттів на $Ti_3AlC_2$ , отриманих методом золь-гелю	25
<i>В.С. Тінькова, І.А. Тупіцина, Г.Г. Якубовська, Л.Ю. Сідельнікова, С.О. Третьак, О.Д. Ополонін</i> Композиційні сцинтилятори на основі мікропорошків $ZnWO_4:Me^+$ , отриманих методом твердофазного синтезу	31
<i>М.В. Лебедєва, Д. Терентєв, А. Лінкова, С.В. Лебедєв</i> Вивчення механізмів тріщиноутворення на композитах вольфраму за трьохточковою методикою	41
<i>С. В. Лебедєв, А.О. Папуця, Д. Терентєв</i> Механізми руйнування моножильного вольфрамового дроту та вольфрамового джгута, пластично деформованих при одновісному навантаженні	49

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-01>

UDC 538.9 +537.5

PACS numbers: 73.40.Sx, 73.50.Fq

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГЕОМЕТРІЇ КОНТАКТНОЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ НА ПРОЦЕСИ ШВИДКОГО ПЕРЕМИКАННЯ У СТРУКТУРАХ З БАЗОВИМ ШАРОМ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ

**М.В. Кіріченко**

[kirichenko.mv@gmail.com](mailto:kirichenko.mv@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0002-4847-506X>

**А.М. Дроздов**

<https://orcid.org/0000-0002-0818-1809>

**Р.В. Зайцев**

<https://orcid.org/0000-0003-2286-8452>

**В.О. Нікітін**

<https://orcid.org/0000-0003-1640-8986>

**Г.С. Хрипунов**

<https://orcid.org/0000-0002-6448-5938>

**К.О. Мінакова**

<https://orcid.org/0000-0002-8869-1082>

**Д.С. Шкода**

<https://orcid.org/0000-0002-3592-9755>

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна*

Надійшла до редакції 15 лютого 2022 р. Переглянуто 27 березня 2022 р.

Прийнято до друку 30 березня 2022 р.

Забезпечення електромагнітної стійкості сучасного радіоелектронного обладнання тобто здатності підтримувати робочі параметри під час і після дії імпульсного електромагнітного випромінювання різного походження є важливим питанням електронної техніки та фізики. Причиною нестабільної роботи електроніки під впливом ЕМ-імпульсів є те, що у ланцюгах виникають імпульси перенапруги, що призводять до руйнування електронних приладів на основі напівпровідникових матеріалів зазвичай внаслідок теплового пробою р-п переходу, або перегріву базових шарів напівпровідникових матеріалів. В наш час відомими є ефекти резистивного перемикавання які активно використовуються в сучасній електроніці, та можуть бути використані для створення елементів захисту електронної техніки від електромагнітних імпульсів із швидким наростанням фронту. Ефект резистивного перемикавання у телуриді кадмію був знайдений як у товстих (понад 100 мкм) монокристалічних шарах, так і спостерігається в тонких полікристалічних плівках. Дана робота спрямована на вивчення залежностей процесів перемикавання між станами з низькою і високою провідністю в плівках CdTe залежать від різних факторів, таких як товщина плівки, її початкова структура, потужність імпульсу перемикавання, властивості контактної металізації. Було виготовлено вакуумними методами серію тонкопліткових структур на основі CdTe які відрізнялись геометричними параметрами молібденової контактної металізації. Для дослідження можливого впливу геометрії контактної металізації на процеси швидкого перемикавання в структурах Мо - телурид кадмію – Мо було застосовано метод вимірювання та подальшої аналітичної обробки їх амплітудно-часових характеристик із використанням спеціально розробленого генератора на основі зарядової лінії, здатного генерувати електромагнітні імпульси наносекундної тривалості із тривалістю фронту наростання не більше 2 нс. Встановлено, що для експериментальних зразків які мали діаметр металізації 0,5 мм і 6 мм, спостерігались

подібні параметри - час перемикавання на рівні 1-2 нс, ідентичні значення напруги відсікання та характер його залежності від амплітуди імпульсу. Визначено, що геометрія контактної металізації не впливає на параметри перемикавання в структурах Мо - телурид кадмію – Мо, а значить в ході розробки елементів захисту від електромагнітних імпульсів на їх основі можна використовувати існуючу промислову технологію формування металевих шарів.

**Ключові слова:** імпульс, контактна металізація, телурид кадмію.

**Як цитувати:** Кіріченко М.В., Дроздов А.М., Зайцев Р.В., Нікітін В.О., Хрипунов Г.С., Мінакова К.О., Шкода Д.С. Дослідження впливу геометрії контактної металізації на процеси швидкого перемикавання у структурах з базовим шаром телуриду кадмію. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 7-13. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-01>

**In cites:** Kirichenko M.V., Drozdov A.M., Zaitsev R.V., Nikitin V.O., Khrypunov G.S., Minakova K.O., Shkoda D.S. Investigation of the influence of contact metallization geometry on the processes of rapid switching in structures with a base layer of cadmium telluride. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 7-13. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-01> (in Ukrainian).

## ВСТУП

Однією з основних вимог, що пред'являються до сучасної радіоелектронної апаратури (РЕА) є висока надійність її функціонування в умовах впливу зовнішніх факторів. При цьому останнім часом все більша увага приділяється питанню електромагнітної стійкості, під якою мається на увазі властивість зберігати робочі параметри під час і після дії імпульсного електромагнітного випромінювання (ЕМВ) різного походження [1]. Проблема забезпечення електромагнітної стійкості РЕА обумовлена тим, що під впливом імпульсного ЕМВ в ланцюгах схем наводяться імпульси перенапруги, амплітудні значення, часи наростання і тривалість яких можуть змінюватися в широких межах, обумовлених багатьма факторами. Індуковані ЕМВ імпульсні перенапруги здатні чинити серйозну негативну дію на елементи апаратури (перш за все вхідних пристроїв) причому особливо схильні до руйнування під впливом ЕМВ напівпровідникові пристрої [2,3]. Це пов'язано як з властивостями р-п переходу так і зі специфікою теплопровідності напівпровідникових матеріалів. Коли напруга зворотнього зміщення переходу виявляється достатньою для реалізації лавинного пробою, в переході може виділитися велика кількість теплової енергії через прогресуюче накопичення якої температура може досягати значень, рівних точці плавлення напівпровідникового матеріалу, що викликає шунтування р-п переходу [4,5]. Зі зменшенням розмірів напівпровідникових приладових структур рівень енергії, необхідний для їх руйнування знижується і для інтегральних мікросхем становить від  $10^{-3}$  Дж до  $10^{-7}$  Дж.

В той же час в сучасній електроніці [6,7] активно застосовуються ефекти резистивного перемикавання, зокрема, на основі резистивного перемикавання в оксидах перехідних металів заснована робота мемристорів. Саме такий ефект резистивного перемикавання досить давно спостерігався також в CdTe, як на товстих (більше 100 мкм) монокристалічних шарах, так і в тонких полікристалічних плівках. В роботі [8] пропонується використання ефекту перемикавання під впливом оптичної

високочастотної генерації. Це дозволяє сподіватися на розробку на основі цих плівок оптично керованих над швидких ТГц пристроїв, таких як ТГц перемикач та ТГц модулятор для мікрохвильової фотоніки [9,10]. Іншим важливим застосуванням приладових структур з ефектами перемикавання є перспектива створення на їх основі елементів захисту РЕА від імпульсного електромагнітного випромінювання. В роботі [11,12] було досліджено ефекти перемикавання в плівках CdTe під дією електромагнітних імпульсів і експериментально встановлено, що шари CdTe товщиною від 3 до 7 мкм можуть бути використані для створення елементів захисту з часом перемикавання на рівні кількох наносекунд. На відміну від існуючих елементів захисту, заснованих переважно на використанні діодів, структури з плівкою CdTe не мають р-п переходу, тому вони є більш надійними та більш дешевими при виготовленні. Структури з плівкою CdTe можуть бути легко реалізовані на гнучких підкладках. Крім того, технологія одержання якісних плівок CdTe відпрацьована на високому промисловому рівні при виробництві сонячних елементів на основі CdS/CdTe [13], що дозволяє сподіватися на швидке впровадження нових приладових структур на основі цих плівок.

Процеси перемикавання між станами з низькою та високою електропровідністю в плівках CdTe залежать від різних факторів, таких як товщина плівки, її вихідний структурний стан, потужність імпульсу, який викликає перемикавання а також від властивостей контактів. Встановлення закономірностей цих залежностей дозволить доповнити теорію перемикавання та бістабільних станів в плівках CdTe. Додаткового інтересу питанню впливу саме властивостей (зокрема геометричних) контактів додає перехід у сучасній електроніці [14] від корпусного виконання деталей до планарної технології, коли всі прилади, що входять до складу елементу РЕА виконуються на друкованій платі. В цьому випадку можливість виконання контактної металізації за добре відпрацьованими промисловими технологіями буде додатковою перевагою.

У зв'язку з цим, метою даної роботи було дослідження впливу геометрії контактної металізації

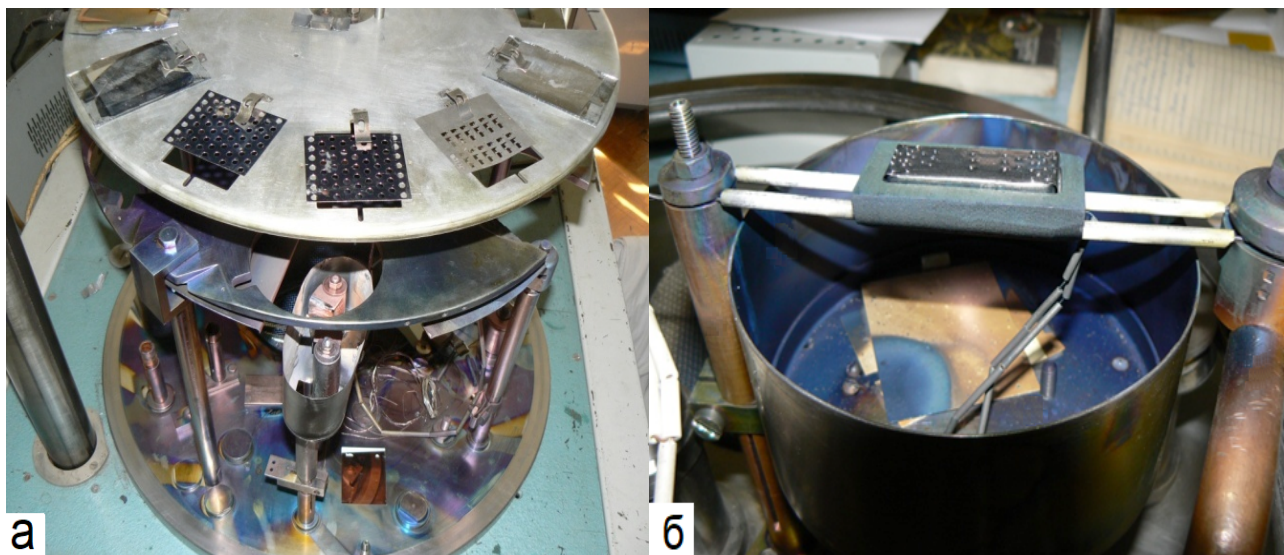


Рис. 1 Загальний вигляд вакуумної камери (а) та графітового тигля для осадження плівок телуриду кадмію (б).

Fig. 1 General view of the vacuum chamber (a) and the graphite crucible for the deposition of cadmium telluride films (b).

на амплітудно-часові характеристики перемикання тонкоплівкових структур на основі базових шарів телуриду кадмію.

#### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі були досліджені дві групи тонкоплівкових зразків. Загальним етапом виготовлення було формування базових шарів телуриду кадмію. Для осадження базових шарів телуриду кадмію на підкладки з електролітично відполірованої молібденової фольги розміром 10 см × 10 см використовувався промислова вакуумна установка (рис.1а) та метод термічного вакуумного осадження (рис. 1б) з порошку чистоти 99,999% з розміром частинок 10 нм. Початковий вакуум становив  $6 \cdot 10^{-6}$  мм. рт.ст., робочий тиск у вакуумній камері під час осадження підтримувався на рівні  $1 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. Для термічного випаровування телуриду кадмію використано графітовий тигель з непрямым нагріванням від двох нагрівачів з електричною ізоляцією (рис. 1б).

Температуру осадження телуриду кадмію контролювали за допомогою термопари, встановленої в об'ємі нагрівача, час нагрівання тигля до робочої температури ( $700 \pm 750$ ) °С становив від 260 до 275 сек. Точність контролю робочої температури тигля була не менше 5 °С.

Товщина осаджених шарів телуриду кадмію, визначена часом осадження, становила 3-10 нм. Для контролю товщини плівок телуриду кадмію використано кварцовий вимірювач товщини ККТ-40.

Контроль початкового електричного опору плівки телуриду кадмію здійснювали при температурі 20 °С за допомогою цифрового ампер-вольтметра MS8040.

Поряд із початковим електричним опором зразків на постійному струмі, також було досліджено їх електричну ємність за допомогою приладу вимірювання ємності L2-28 на частоті  $10^7$  Гц і при температурі 20 °С.

Зразки серій 1 та 2 представляли перехідний тип від корпусної конструкції попередньо досліджених у [11,12] зразків до спроби реалізувати планарну технологію, яка дозволить розміщувати елементи захисту РЕА безпосередньо на друкованих платах. Для зразків серії 1 та 2 після формування шару телуриду кадмію здійснювалося напилення магнетронним методом шарів контактної металізації товщиною 2 мкм. Металізація формувалася крізь металеву маску із отворами такого розміру, що діаметр електродів складав 6 мм (серія 1) та 0,5 мм (серія 2). Зовнішній вигляд зразків серії 1 та 2 наведено на рисунку 2.

Для мінімізації паразитної ємності та індуктивності було спеціально виготовлено контактний пристрій притискного типу с довжиною провідників не більше 1-2 см.

Характеристики перемикання зразків вивчали на випробувальному стенді із генератором наносекундних імпульсів [15-19] з наступними параметрами імпульсів напруги: амплітуда від 100 В до 1400 В з коефіцієнтом дії  $2 \cdot 10^7$ , час зростання імпульсу до амплітудної величини становив 2,5 наносекунди, імпульс напруги спадав експоненціально до 0,5 за час 100 наносекунд.

Для формування імпульсів із вказаними параметрами на основі схеми роботи генератора із зарядової лінією [20-22], виготовлено генератор наносекундних імпульсів.

Для дослідження процесів перемикання у тестових зразках було скомпоновано дослідницький стенд у



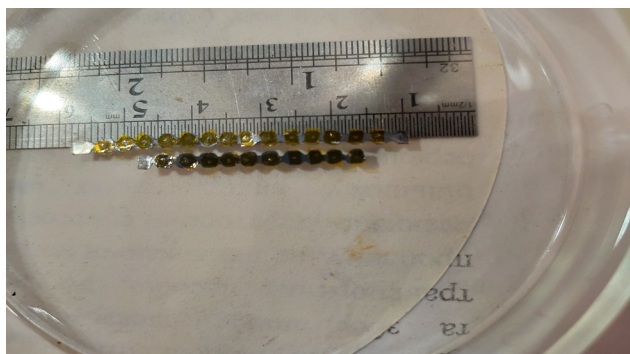


Рис. 2 Досліджувані зразки серій 1 та 2.

Fig. 2 Research samples of series 1 and 2.

складі генератора наносекундних імпульсів, цифрового осцилографу Siglent SDS 1202X-E та ноутбука, як це наведено на рисунку 3.

Приклад імпульсу котрий має параметри: тривалість імпульсу близько 30 нс, що обумовлено довжиною зарядової лінії (5 м, близько 5-6 нс на метр) та фронт зростання імпульсу складає близько 2,2-2,4 нс, що є достатнім для проведення цільових досліджень, наведено на рисунку 4.

Вольт-секундні характеристики процесу перемикавання зразків визначалися з експериментальних осцилограм, отриманих на цифровому осцилографі Siglent SDS 1202X-E. Експериментальні вольт-секундні характеристики одержані за вказаною методикою передавалися у вигляді таблиць на підключений до осцилографу ноутбук, після чого на здійснювалося їх аналітичне опрацювання за допомогою пакету Microsoft Excel.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження процесів перемикавання у плівках телуриду кадмію

Типовий вигляд осцилограми – вольт-секундні характеристики, зафіксованої після проходження крізь досліджувані зразки електромагнітного імпульсу, форма якого показана на рисунку 5.

Такі вольт-секундні характеристики, переведені у цифрову форму були вихідними масивами даних для



Рис. 3 Компонівка дослідницького стенду.

Fig. 3 Layout of the research stand.

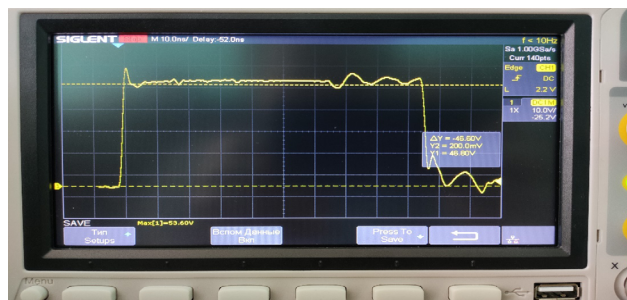


Рис. 4. Приклад одиночного імпульсу сформованого генератором наносекундних імпульсів.

Fig. 4 An example of a single pulse generated by a nanosecond pulse generator.

аналітичного дослідження особливостей проходження процесів перемикавання у тонких плівках телуриду кадмію.

Узагальнені результати аналітичного опрацювання експериментальних даних для досліджуваних зразків наведено на рисунку 6.

За результатами аналізу експериментальних амплітудно-часових характеристик, наведених у на рисунку 6 можна бачити, що для досліджуваних зразків величина напруги перемикавання, що не залежить від величини імпульсу, довільно змінювалося зі збільшенням амплітуди імпульсу, причому напруга спрацьовування знаходилася приблизно на половині амплітуди імпульсу і при цьому спостерігалось суттєве зменшення залишкової напруги до рівня 1,5-4 В.

Судячи з усього, зростання напруги спрацьовування обумовлено часом протікання інжекційних процесів [11,12] в телуриді кадмію і її зростання з ростом амплітуди імпульсу викликано тим, що під час експерименту реалізовано імпульс з дуже крутим фронтом на рівні 1-2 нс. При цьому крутизна імпульсу залишається незмінною з ростом амплітуди і тому ми спостерігаємо зростання напруги спрацьовування оскільки за один і той же час близько 2 нс імпульс з більшою амплітудою встигає зрости до більшої величини.

Для дослідженої серії зразків виготовлених у



Рис. 5. Вольт-секундна характеристика процесу перемикавання у плівці телуриду кадмію.

Fig. 5 Volt-second characteristics of the switching process in a cadmium telluride film.

планарній технології при якій електричний контакт із шаром телуриду кадмію реалізовано за рахунок наплення шару молібдену товщиною на рівні 2 мкм діаметром кілька міліметрів, контакт до якого здійснювався у спеціально виготовленому контактному пристрої притискного типу, що має мінімальну довжину з'єднувального провідника близько 1,5 см для усунення паразитного впливу ємності та індуктивності у провіднику.

Дослідження зразків з діаметром контакту 6 мм із застосуванням подібного контактної пристрою показали зменшення часу перемикання до значень близько 1,8 нс і значне зниження амплітуди імпульсу, який встигає пройти в ланцюг до перемикання.

Проведеними детальними дослідженнями на зразках серії 1 з електродом великої площі, встановлено що вони мають вельми малий час перемикання порядку 1 нс, а напруга відсічення, після якої відбувається спрацьовування досить невелика і змінюється від 5В при подачі 25 В імпульсу до 33-34 В при подачі імпульсу в 200 В.

Так само виявлено, що залежність відсічення від величини імпульсу носить лінійний характер.

Всі зразки за величиною напруги відсічення

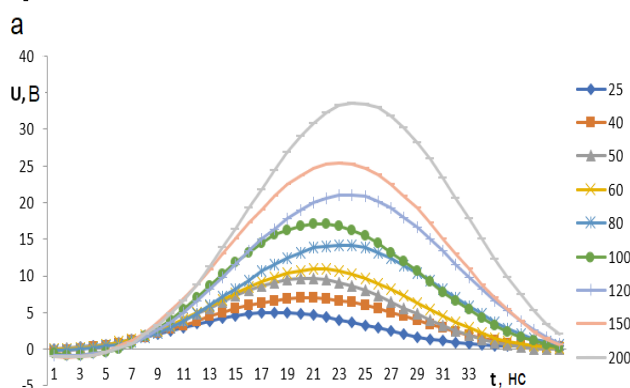
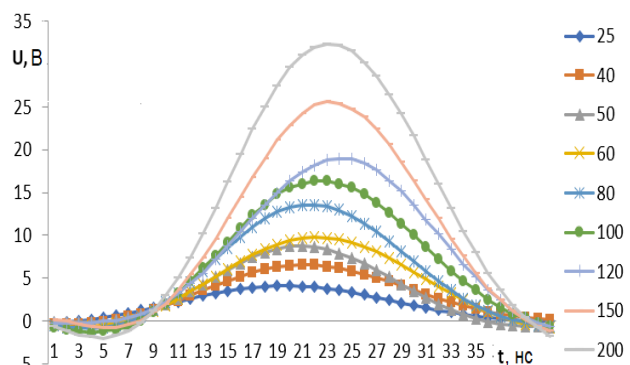


Рис. 6. Типові амплітудно-часові характеристики перемикання зразків серій 1(а) та 2 (б) при зміні максимальної амплітуди імпульсу від 25 до 200В.

Fig. 6 Typical amplitude-time switching characteristics of samples of series 1(a) and 2(b) when changing the maximum pulse amplitude from 25 to 200V.

дуже близькі один до іншого і демонструють хорошу стабільність за цим параметром а також за часом спрацьовування (перемикання).

Також для цих прикладів характерна дуже мала (1-2 В) залишкова напруга після перемикання, яке до того ж практично не залежить від величини поданого імпульсу.

Досліджені зразки виготовлені на єдиній підкладці (рис. 2) і для досліджень не розділялися на окремі елементи при цьому будь-якого взаємного впливу зразків виявлено не було. Також неодноразові перестановки зонда контактної пристрою з одного зразка на інший, їх переміщення, надання додаткового тиску на зонд не завдали деструктивного впливу на їх властивості та помітною деградації зразків виявлено не було.

На наступному етапі були досліджені зразки серії 2 з контактним електродом діаметром 0,5 мм в іншому аналогічній раніше дослідженим з електродом діаметром 6 мм для точного встановлення факту наявності або відсутності впливу величини контактної електроду на властивості потенційного елемента захисту.

За результатами дослідження зразків серії 2 встановлено, що за властивостями вони аналогічні зразкам з електродом великої площі - час перемикання на рівні 1-2 нс, аналогічні величини напруги відсічення і хід залежності напруги відсічення від амплітуди імпульсу.

Таким чином показано, що принципово розмір площадки контактної металізації не впливає на параметри перемикання приладів, що є дуже важливим висновком як з точки зору фізики так і для майбутньої адаптації подібних елементів захисту РЕА у наявну технологію виготовлення сучасних електронних пристроїв.

Наступним кроком у розвитку досліджуваних зразків має стати перехід від молібденового електроду, який внаслідок особливостей матеріалу важко піддається паянню або зварюванню до двошарової металізації молібден/мідь, що дозволить здійснювати комутацію елементів захисту у складі приладів РЕА за допомогою пайки або приварювання контактних провідників до електродів елемента захисту.

## ВИСНОВКИ

1. У статті досліджено дві групи тонкоплівкових структур Мо – телурид кадмію – Мо під дією електромагнітних імпульсів наносекундної тривалості які вирізнялися геометричними параметрами контактної металізації.

2. За результатами аналітичного опрацювання експериментальних даних було встановлено, що

дослідні зразки із діаметром металізації 0,5 мм та 6 мм виконані за планарною технологією мають близькі параметри - час перемикавання на рівні 1-2 нс, аналогічні величини напруги відсічення і хід залежності напруги відсічення від амплітуди імпульсу.

3. Геометрія контактної металізації не справляє визначального впливу на параметри перемикавання досліджених структур та при виготовленні на їх основі

елементів захисту від електромагнітних імпульсів може бути використана промислова технологія формування металізації без необхідності її надмірної мініатюризації.

#### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. C.N. Ghosh. Strategic Analysis, 2008, 24(7), 1333-1350(2008). <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2017.5.02>
2. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, et al. Low Temp. Phys. 43(11), 1323 (2017).
3. R.V. Zaitsev, V.R. Kopach, M.V. Kirichenko, et. al. Functional Materials, 17(4), 554(2010).
4. O. Rezinkin, M. Rezinkina, A. Danyluk, et al. 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, (Ukraine, Kharkiv, 2019). <https://doi.org/10.1109/UKRCON.2019.8880015>
5. N. H. Halim, A. Azmi, Y. Yahya, et al. 5th International Power Engineering and Optimization Conference (PEOCO), (Shah Alam, Selangor, 2011). <https://doi.org/10.1109/PEOCO.2011.5970422>
6. E.V. Manzhelii, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, et. al. Low Temp. Phys., 41(7), 557(2015).
7. E.V. Manzhelii, V.I. Grishaev, Feodosyev, I.A. Gospodarev, et. al. Fiz. Nizk. Temp., 43(2), 322(2017).
8. Jiajia Guo, Peng Suo, Liping Liu, et al. Applied Optics, 58(30), 8200(2019). <https://doi.org/10.1364/AO.58.008200>
9. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, et. al. Fiz. Nizk. Temp., 42(2), 134(2016). <https://doi.org/10.1063/1.4941004>
10. V. Eremenko, V. Sirenko, A. Dolbin, et. al. Solid State Phenomena, 257, 81(2017).
11. G.S. Khrypunov, V.O. Nikitin, O.L. Rezinkin, et al., Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 3855(2020).
12. M.G. Khrypunov, R.V. Zaitsev, D.A. Kudii, et al. Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(1), 01016(2018). [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(1\).01016](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01016)
13. M.V. Kirichenko, R.V. Zaitsev, A.I. Dobrozhan, et. al. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering, 108(Ukraine,2017).
14. T. Zhan, R. Yamato, S. Hashimoto, et al. Sci. Technol. Adv. Mater., 19(1), 443(2018). <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1460177>
15. T. Haryono, K. T. Sirait, T.H. Berahim International Conference on High Voltage Engineering and Application, 339(2008). doi: 10.1109/ICHVE.2008.4773942
16. W. Nunnally. IEEE Trans. Electron Devices, 37(2), 2439(1990). <https://doi.org/10.1109/16.64516>
17. E. M. Abdel-Salam, M. Khalifa. High Voltage Engineering, New York:Marcel Dekker, 519(2000). <https://doi.org/10.1201/9781482290035>
18. M. Lin, H. Liao, M. Liu, et al. Journal of Instrumentation, 13, 258(2018). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/04/P04004>

#### REFERENCES

1. C.N. Ghosh. Strategic Analysis, 2008, 24(7), 1333-1350(2008). <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2017.5.02>
2. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, et al. Low Temp. Phys. 43(11), 1323 (2017).
3. R.V. Zaitsev, V.R. Kopach, M.V. Kirichenko, et. al. Functional Materials, 17(4), 554(2010).
4. O. Rezinkin, M. Rezinkina, A. Danyluk, et al., 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, (Ukraine, Kharkiv, 2019). <https://doi.org/10.1109/UKRCON.2019.8880015>
5. N. H. Halim, A. Azmi, Y. Yahya, et al. 5th International Power Engineering and Optimization Conference (PEOCO), (Shah Alam, Selangor, 2011). <https://doi.org/10.1109/PEOCO.2011.5970422>
6. E.V. Manzhelii, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, et. al. Low Temp. Phys., 41(7), 557(2015).
7. E.V. Manzhelii, V.I. Grishaev, Feodosyev, I.A. Gospodarev, et. al. Fiz. Nizk. Temp., 43(2), 322(2017).
8. Jiajia Guo, Peng Suo, Liping Liu, et al. Applied Optics, 58(30), 8200(2019). <https://doi.org/10.1364/AO.58.008200>
9. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, et. al., Fiz. Nizk. Temp., 42(2), 134(2016). <https://doi.org/10.1063/1.4941004>
10. V. Eremenko, V. Sirenko, A. Dolbin, et. al. Solid State Phenomena, 257, 81(2017).
11. G.S. Khrypunov, V.O. Nikitin, O.L. Rezinkin, et al., Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 3855(2020).
12. M.G. Khrypunov, R.V. Zaitsev, D.A. Kudii, et al. Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(1), 01016(2018). [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(1\).01016](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01016)
13. M.V. Kirichenko, R.V. Zaitsev, A.I. Dobrozhan, et. al. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering, 108(Ukraine,2017).
14. T. Zhan, R. Yamato, S. Hashimoto, et al. Sci. Technol. Adv. Mater., 19(1), 443(2018). <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1460177>
15. T. Haryono, K. T. Sirait, T.H. Berahim International Conference on High Voltage Engineering and Application, 339(2008). doi: 10.1109/ICHVE.2008.4773942
16. W. Nunnally. IEEE Trans. Electron Devices, 37(2), 2439(1990). <https://doi.org/10.1109/16.64516>
17. E. M. Abdel-Salam, M. Khalifa. High Voltage Engineering, New York:Marcel Dekker, 519(2000). <https://doi.org/10.1201/9781482290035>
18. M. Lin, H. Liao, M. Liu, et al. Journal of Instrumentation, 13, 258(2018). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/04/P04004>



19. S.K. Rai, A.K. Dhakar. U.N.Pal, Rev Sci Instrum., 89(3), 033505(2018). <https://doi.org/10.1063/1.5017564>
20. M.V. Kirichenko, A.N. Drozdov, R.V. Zaitsev, et. al. 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, 38(Ukraine, Kharkiv, 2020). <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek51551.2020.9250146>
21. N. K. Nishore, P. Bhakta, R. K. Sharan, Electromagnetic Interference and Compatibility Proceedings of the International Conference, (1997). <https://doi.org/10.1109/ICEMIC.1997.669839>
22. S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd edn., 832(2007).
19. S.K. Rai, A.K. Dhakar. U.N.Pal, Rev Sci Instrum., 89(3), 033505(2018). <https://doi.org/10.1063/1.5017564>
20. M.V. Kirichenko, A.N. Drozdov, R.V. Zaitsev, et. al. 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, 38(Ukraine, Kharkiv, 2020). <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek51551.2020.9250146>
21. N. K. Nishore, P. Bhakta, R. K. Sharan, Electromagnetic Interference and Compatibility Proceedings of the International Conference, (1997). <https://doi.org/10.1109/ICEMIC.1997.669839>
22. S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd edn., 832(2007).

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CONTACT METALLIZATION GEOMETRY ON THE PROCESSES OF RAPID SWITCHING IN STRUCTURES WITH A BASE LAYER OF CADMIUM TELLURIDE

**M.V. Kirichenko, A.M. Drozdov, R.V. Zaitsev, V.O. Nikitin, G.S. Khrypunov,  
K.O. Minakova, D.S. Shkoda**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",  
Ukraine, 61002, Kharkiv, Kyrpychova str., 2  
kirichenko.mv@gmail.com*

Submitted February 15, 2022; Revised March 27, 2022; Accepted March 30, 2022

Ensuring the electromagnetic stability of modern electronic equipment, ie the ability to maintain operating parameters during and after the action of pulsed electromagnetic radiation of various origins is an important issue of electronic engineering and physics. The reason for the unstable operation of electronics under the influence of EM pulses is that overvoltage pulses occur in the circuits, which lead to the destruction of electronic devices based on semiconductor materials usually due to thermal breakdown of the p-n junction or overheating of base layers of semiconductor materials. Nowadays, the effects of resistive switching are known, which are actively used in modern electronics, and can be used to create elements to protect electronic equipment from electromagnetic pulses with a rapid increase in the front. The effect of resistive switching in cadmium telluride was found both in thick (over 100  $\mu\text{m}$ ) monocrystalline layers and observed in thin polycrystalline films. This work is aimed at studying the dependences of switching processes between states with low and high conductivity in CdTe films depend on various factors, such as film thickness, its initial structure, switching pulse power, contact metallization properties. A series of CdTe-based thin-film structures that differed in the geometric parameters of molybdenum contact metallization were fabricated by vacuum methods. To study the possible influence of contact metallization geometry on the processes of rapid switching in the structures Mo - cadmium telluride - Mo, the method of measuring and further analytical processing of their amplitude-time characteristics was used using a specially developed generator based on a charge line capable of generating three growth front not more than 2 ns. It was found that for experimental samples with a metallization diameter of 0.5 mm and 6 mm, similar parameters were observed - switching time at the level of 1-2 ns, identical values of the cut-off voltage and the nature of its dependence on the pulse amplitude. It is determined that the geometry of contact metallization does not affect the switching parameters in the structures Mo - cadmium telluride - Mo, so in the development of protection elements against electromagnetic pulses based on them can use existing industrial technology for forming metal layers.

**Keywords:** pulse, contact metallization, cadmium telluride.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-02>

UDC 539.374+669.715

PACS numbers: 62.20.Fe, 62.20.Hg

## ФОРМУВАННЯ ЗЕРЕННОЇ СТРУКТУРИ ТА ЇЇ ЗМІНА У ХОДІ НАДПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ЗРАЗКІВ СПЛАВІВ Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 ТА 1460, ЛЕГОВАНИХ ЦИРКОНІЄМ ТА СКАНДІЄМ

В.П. Пойда

[volodymyr.poyda@karazin.ua](mailto:volodymyr.poyda@karazin.ua)

<https://orcid.org/0000-0001-7970-7145>

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, площа Свободи, 4, 61102 Харків, Україна*

А.В. Пойда

<https://orcid.org/0000-0002-0558-5939>

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна*

Надійшла до редакції 25 березня 2022 р. Переглянуто 10 квітня 2022 р.

Прийнято до друку 13 квітня 2022 р.

У статті викладені результати досліджень, спрямованих на встановлення механізмів формування ультрадрібнозернистої структури у зразках сплавів Supral Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 та 1460, що мають у своєму складі дисперсні частинки алюмінідів цирконію та скандію, які є ефективними стабілізаторами мікроструктури, а також на встановлення особливостей її зміни у ході надпластичного плинину. Встановлено що статична рекристалізація відіграє важливу роль у формуванні ультрадрібнозернистої зеренної структури із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5$  мкм в зразках сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr. Вона здійснюється у ході їх нагрівання на повітрі до температури випробувань  $T = 773$  К. Остаточне формування зеренної структури у зразках завершується на початкових етапах їх надпластичного плинину внаслідок проходження неперервної динамічної рекристалізації.

Встановлено, що мікроструктура в робочих частинах зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, надпластично продеформованих до зруйнування на сотні відсотків, є ультрадрібнозернистою ( $\bar{d} \approx 10$  мкм) та рівнісною. Встановлено що рекристалізаційний відпал зразків сплаву 1450 не приводить до формування в них однорідної дрібнозернистої структури.

Показано що майже однорідна мікроструктура із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 3-6$  мкм створюється безпосередньо в ході їх надпластичної деформації при температурах 753, 763, 773, 778К і напруженнях плинину  $\sigma = 2,0, 8,0$  МПа до ступенів відносної деформації  $\epsilon_{ум}$ , що складають 20-50%, завдяки здійсненню неперервної динамічної рекристалізації. У ході подальших етапів надпластичного плинину середній розмір зерен у робочій частині зразків сплаву 1450 зростає. Показано, що в зразках сплаву 1450, які були надпластично продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах, зерна зберігають рівнісну форму, а їх середній розмір становить 10 – 15 мкм. Встановлено, що ультрадрібнозерниста зернова структура в робочих частинах зразків сплаву 1460 із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5$  мкм зростає в ході їх надпластичної деформації, яка здійснюється при температурах, що лежать у інтервалі  $T = 753 - 853$  К та при напруженнях плинину  $\sigma$ , рівних 3,0 – 6,0 МПа. Показано що у зразків сплаву 1460, які були продеформовані до зруйнування на 1000% при  $T = 823$  К і  $\sigma = 3,5$  МПа, середній розмір зерна  $\bar{d} \approx 15$  мкм.

**Ключові слова:** ультрадрібнозерниста структура, надпластична деформація, статична рекристалізація, динамічна рекристалізація.

**Як цитувати:** Пойда В.П., Пойда А.В. Формування зеренної структури та її зміна у ході надпластичної деформації зразків сплавів Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 та 1460, легованих цирконієм та скандієм. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 14-24. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-02>

**In cites:** Poyda V.P., Poyda A.V. Formation of grain structure and its change during the superplastic deformation of samples of alloys Al-4,1 wt.% Cu-0,5 wt.% Zr, 1450 and 1460, doped with zirconium and scandium. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 14-24. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-02> (in Ukrainian)

## ВСТУП

Наявність у зразків багатокомпонентних алюмінієвих сплавів ультрадрібнозернистої структури, стійкої до огрубіння при високих гомологічних температурах, є, як відомо [1-7], однією із необхідних умов для прояву ними ефекту структурної надпластичності (СНП) та здійснення надпластичної формовки. Відомо, що ультрадрібнозерниста структура у алюмінієвих сплавах може бути сформована двома способами [1-7]. Перший спосіб полягає у тому що вона формується в зразках у результаті проходження в них статичної рекристалізації. Нові зерна зароджуються у місцях локалізації деформації, що утворилися у результаті попередньої термомеханічної обробки сплаву. Вона, зазвичай, включає в себе гетерогенізаційний відпал, у ході якого із пересиченого твердого розчину на основі алюмінію виділяються частинки надлишкової фази. У праці [3] показано що для того, щоб ці частинки сприяли зародженню нових зерен їх розмір повинен бути більшим 0,7 мкм. Унаслідок проходження наступної теплої, або ж холодної прокатки заготовок сплаву, в отриманих листових напівфабрикатах навколо твердих частинок інтерметалідів утворюються зони інтенсивної деформації. Нові зерна зароджуються під час рекристалізаційного відпалу в місцях локалізації деформації поблизу частинок, що виділились у ході гетерогенізації сплаву. Другий спосіб застосовують до сплавів, легованих перехідними металами – цирконієм та скандієм [1-10]. Ці елементи у склад багатокомпонентних алюмінієвих сплавів вводять тому, що в них вони ефективно проявляють свої модифікуючі та антирекристалізаційні властивості.

Встановлено, що цирконій і скандій, які перебувають у твердому розчині на основі алюмінію, забезпечують подрібнення його зерен, що утворюються у злитку при кристалізації багатокомпонентних алюмінієвих сплавів, а когерентні з матрицею дисперсні частинки алюмініду цирконію  $ZrAl_3$ , алюмініду скандію  $ScAl_3$ , або ж композитної фази  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ , є ефективними стабілізаторами мікроструктури [1-10] оскільки вони ефективно протидіють проходженню статичної рекристалізації під час нагрівання зразків сплавів до високих гомологічних температур. Відомо, що безпосередньо в ході надпластичної деформації (НПД) у зразках багатокомпонентних алюмінієвих сплавів проходить неперервна динамічна рекристалізація, завдяки якій у них утворюється ультрадрібнозерниста структура. На практиці при створенні ультрадрібнозернистої структури в деяких багатокомпонентних алюмінієвих сплавах обидва ці способи поєднують між собою.

У працях [11-16] були встановлені температурно-швидкісні умови деформування та оптимальні напруження плину, за яких зразки модельного сплаву типу Supral Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr та промислових сплавів 1450 і 1460 проявили ефект СНП. Було вивчено їх структурний стан і фазовий склад, досліджено механізми НПД, а також особливості пороутворення та руйнування зразків у її ході.

Метою досліджень, результати яких описані в статті, було вивчення механізмів формування дрібнозернистої структури у зразках сплавів Supral Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 та 1460 і встановлення особливостей її зміни у ході надпластичного плину.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для механічних випробувань та структурних досліджень були виготовлені із листових напівфабрикатів таких сплавів: модельного сплаву типу Supral Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr; промислового сплаву 1450 (Al-2,64 мас.% Cu-2,2 мас.% Li-0,12 мас.% Zr, малі домішки Ti, Fe, Si, Na, Be); промислового сплаву 1460 (Al-2,64 мас.% Cu-2,2 мас.% Li-0,12 мас.% Zr-0,12 мас.% Sc, малі домішки Ti, Fe, Si, Na) [4,5].

Довжина робочої частини зразків всіх досліджених сплавів дорівнювала 10 мм. Поперечний переріз зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr становив  $2,5 \times 5,00$  мм<sup>2</sup>, а зразків сплавів 1450 та 1460 –  $3,0 \times 5,00$  мм<sup>2</sup>. Механічні випробування зразків, як і в працях [11-16], були проведені на повітрі в режимі повзучості при постійному напруженні плину. Вони були здійснені в тих температурно-швидкісних умовах, в яких сплави проявляють ефект СНП [11-16].

Поверхню робочої частини зразків шліфували та механічно полірували. Остаточне полірування поверхні зразків здійснювали з використанням алмазної пасти, зернистість якої була 1/0. Для того щоб виявити границі зерен використовували універсальний хімічний травник, який мав такий склад: 17 мл  $HNO_3$ , 5 мл HF, 78 мл  $H_2O$ .

Мікроструктуру зразків досліджували з використанням світлового мікроскопа MIM 6, оснащеного цифровою фотокамерою Pro-MicroScan, Середній розмір зерна  $\bar{d}$  визначали методом випадкових січних [17] за даними, які були одержані шляхом опрацювання світлин мікроструктури сплаву. Розрахунок середнього розміру зерна  $\bar{d}$ , середнього поздовжнього (по відношенню до напрямку осі розтягування зразка) розміру зерна  $\bar{d}_{\parallel}$  та середнього перпендикулярного (по відношенню до напрямку осі

розтягування зразка) розміру зерна  $\bar{d}_\perp$  здійснювали за даними, одержаними із 100 вимірювань. Це забезпечило при довірчій вірогідності 0,95 відносно похибку при визначенні середнього розміру зерна  $\bar{d}$  не більшу ніж 10%. Величину середнього розміру зерна  $\bar{d}$  розраховували за формулою

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\bar{d}_\parallel \cdot \bar{d}_\perp^2}, \quad (1)$$

де  $\bar{d}_\parallel$ ,  $\bar{d}_\perp$  – середні розміри зерен у напрямках, паралельному і перпендикулярному до осі розтягування зразка, відповідно.

Для виявлення міжзеренних границь на поверхні робочої частини зразків поряд із хімічним травленням використовували деформаційний рельєф, який утворюється у ході НПД за рахунок здійснення зернограничного проковзування (ЗГП). Деформаційний рельєф отримували завдяки використанню такої методики. На відполіровану з використанням алмазної пасти зернистістю 1/0 поверхню робочої частини вихідних зразків, або ж зразків, які вже були попередньо надпластично продеформовані до певного ступеня умовної відносної деформації  $\varepsilon_{ум}$ , із використанням алмазної пасти, зернистістю 10/7, наносили маркерні риси, перпендикулярно напрямку їх розтягування. Після нанесення реперних рисок зразки надпластично деформували на 10 – 15% до необхідного ступеня умовної відносної деформації або ж до зруйнування.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Із літературних джерел відомо що при високих гомологічних температурах зразки сплавів типу Supral мають матричну мікроструктуру. У ній частинки фази  $\text{CuAl}_2$  локалізовані переважно на границях зерен, а дисперсні частинки фази  $\text{ZrAl}_3$  зосереджені як на границях, так і в середині (в тілі) зерен матричної фази – твердого розчину на основі алюмінію [1-3, 9,18-20].

Формування ультрадрібнозернистої зернової структури в зразках сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr було здійснене із врахуванням даних про його фазовий склад, наведених вище, завдяки проходженню статичної рекристалізації у ході їх нагрівання на повітрі до температури випробувань  $T = 773 \text{ K}$  зі швидкістю 12,5 K/хв.

Було встановлено що обрані умови проходження статичної рекристалізації не в повній мірі забезпечують створення ультрадрібнозернистої структури в зразках сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr (рис.1, а).

Структура, що утворилася при рекристалізаційному відпалі, характеризується значною різнозернистістю при наявності ділянок продеформованої матриці, у якій рекристалізація ще не почалася.

Металографічні дослідження показали що

поряд із дрібними зернами, середній розмір яких складає 7 – 10 мкм, у мікроструктурі зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr (рис.1, а), нагрітих до температури  $T = 773 \text{ K}$ , є і більші за розміром зерна, середній розмір яких складає 15 – 20 мкм. Але, як виявилось, ця обставина суттєво не впливає на здатність зерен в робочій частині зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr здійснювати інтенсивне взаємне проковзування по багатокуткових границях на ранніх етапах їх НПД. Про це, зокрема, свідчить утворення значних розривів реперних рисок (рис.1, б, в, г) на тих ділянках границь зерен, на яких було здійснене ЗГП. Остаточне формування ультрадрібних зерен в робочій частині зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, яке завершується на початкових етапах їх НПД, вірогідно здійснюється внаслідок проходження неперервної динамічної рекристалізації. Одним із побічних свідчень про її здійснення є утворення на деформаційному рельєфі внаслідок міграції границь зерен кількох сходинок, паралельних одна одній.

Ці сходинки були локалізовані поблизу приграничних поверхонь деяких зерен. Встановлено, що в зразках, надпластично продеформованих до ступеня відносної деформації  $\varepsilon_{ум} = 100\%$ , зернова структура в їх робочих частинах в основному є ультрадрібнозернистою та рівноісною.

Було встановлено [8] що оптимальні умови прояву ефекту СНП зразками сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, які мають описані вище характеристики зернової структури, у дослідженому інтервалі напружень  $\sigma$ , рівному  $3,0 \div 6,0 \text{ МПа}$ , такі: температура  $T = 773 \text{ K}$ , напруження плину  $\sigma = 5,0 \text{ МПа}$ , середня швидкість істинної деформації  $\bar{\varepsilon}_{icm} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Максимальне відносне видовження до зруйнування  $\delta$  зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, надпластично продеформованих в цих умовах, складає 900%. (рис.2).

На рис.3 у порівнянні з вихідним зразком сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr показаний зразок, продеформований до зруйнування на 900% при  $T = 773 \text{ K}$  і  $\sigma = 5,0 \text{ МПа}$ . Видно, що руйнування зразка сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, який був продеформований в оптимальних умовах до розриву, на макроскопічному рівні є квазікрихким.

Воно відбулось без помітної локалізації деформації у вигляді шийки. Це свідчить про високу стабільність надпластичного плину ультрадрібнозернистих зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr.

На рис.4. наведені залежності зміни середнього розміру зерна  $\bar{d}$ , середнього поздовжнього (по відношенню до напрямку розтягування зразка) розміру зерна  $\bar{d}_\parallel$  та середнього перпендикулярного (по відношенню до напрямку розтягування зразка)



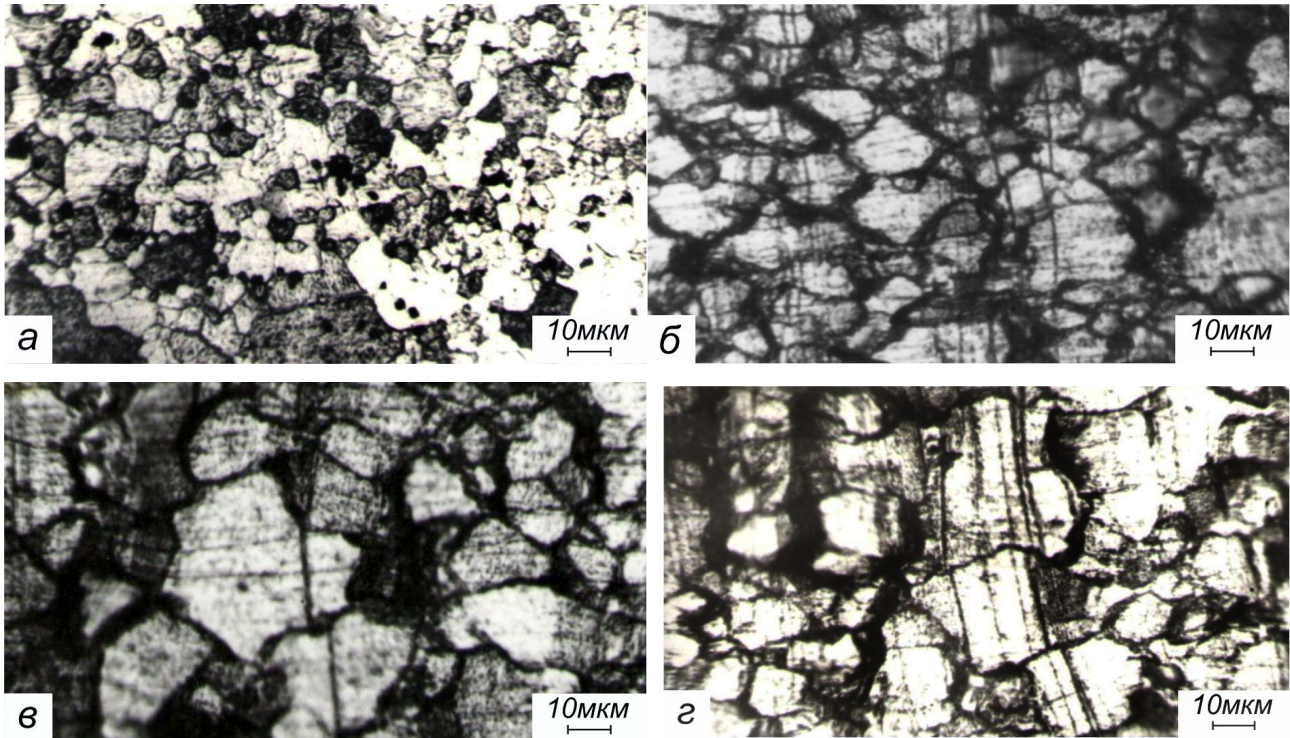


Рис. 1. Характерні вигляди мікроструктури зразка сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, нагрітого до температури випробувань  $T = 773\text{K}$  (а) та деформаційного рельєфу, який утворився на робочій поверхні зразка цього сплаву надпластично продеформованого при  $T = 773\text{K}$  і  $\sigma = 5,0\text{ МПа}$  до ступеня відносної деформації  $\varepsilon_{\text{ум}} = 100 + 15\%$  (б, в, г). Напрямок розтягування зразка горизонтальний.

Fig. 1. Characteristic views of the microstructure of a sample of the Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr alloy heated to the test temperature  $T = 773\text{K}$  (a) and the deformation relief that formed on the working surface of the sample of this alloy superplastically deformed at  $T = 773\text{K}$  and  $\sigma = 5.0\text{ MPa}$  to the degree of relative deformation  $\varepsilon_{\text{rel}} = 100 + 15\%$  (b, c, d). The sample strain direction is horizontal.

розміру зерна  $\bar{d}_{\perp}$  від ступеню умовної деформації  $\varepsilon_{\text{ум}}$  для зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, продеформованих в оптимальних умовах НПД: при температурі 773K і напруженні плин  $\sigma = 5,0\text{ МПа}$ .

Аналіз їх ходу дає можливість встановити кінетику еволюції зернової структури у ході НПД зразків дослідженого сплаву. Як було показано вище при нагріванні зразків цього сплаву до температури випробування 773K зі швидкістю 12,5 K/хв. у ньому за рахунок здійснення статичної рекристалізації була сформована майже однорідна зернова структура із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5\text{ мкм}$ . Після прикладання до зразків напруження в ході НПД, середній розмір зерна  $\bar{d}$  у результаті здійснення динамічної рекристалізації зростає приблизно на 1,5 - 2,0 мкм. У інтервалі відносних ступенів умовних деформацій зразка від 70 до 480% середній розмір зерна  $\bar{d}$  у ньому змінюється незначно. Те, що середній поздовжній розмір зерна  $\bar{d}_{\parallel}$  (рис.4, крива 2) у ході надпластичного плин зразка сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr збільшує свої

розміри більше, ніж середній поперечний розмір зерна  $\bar{d}_{\perp}$  (рис.4, крива 3), вірогідно пов'язане з розвитком у робочій частині зразків внутрішньозернового дислокаційного ковзання. На деформаційному рельєфі, що утворився у ході надпластичної деформації зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr та інших сплавів типу Supral, за методами оптичної металогрії сліди ковзання не були виявлені ні нами [11,14], ні іншими дослідниками [1-4]. У працях [2, 18-20] внаслідок проведення електронно-мікроскопічних досліджень тонкої структури зразків сплаву типу Supral було надійно підтверджено що в зернах відбувається рух внутрішньозернових дислокацій, який приводить до створення нерівноважного стану багатокуткових границь зерен. Спостережене нами викривлення деяких реперних рисок (рис.1, г), як зазначено в [2], є свідченням того, що внутрішньозернове ковзання, що здійснюється у ході НПД зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, приводить до неоднорідної деформації локальних мікроб'ємів зерен цього сплаву. Встановлено, що зернова структура в робочій частині зразка сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, який був надпластично продеформований до зруйнування

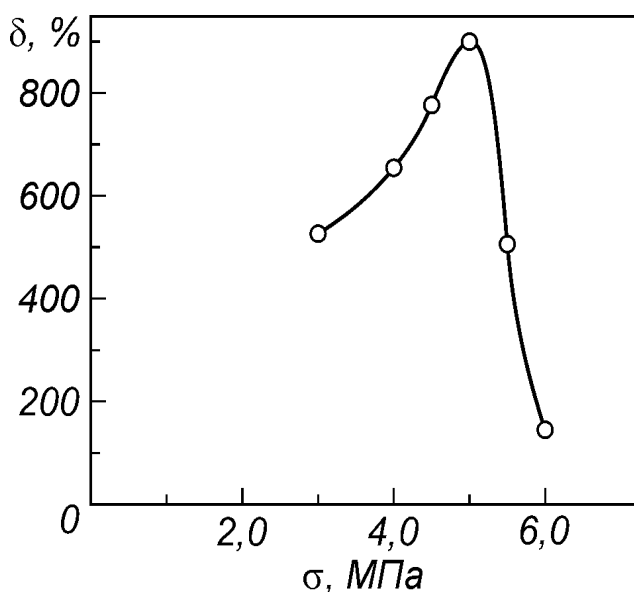


Рис.2. Залежність максимального відносного видовження зразків до зруйнування  $\delta$  від прикладеного напруження  $\sigma$  для зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, надпластично продеформованих при  $T = 773\text{K}$ .

Fig.2. The dependence of the maximum relative elongation of samples to failure  $\delta$  on the applied stress  $\sigma$  for Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr alloy samples superplastically deformed at  $T = 773\text{K}$ .

на 900%, є ультрадрібнозернистою ( $\bar{d} \approx 10$  мкм) та рівновісною.

Було встановлено, що вихідна мікроструктура листових промислових напівфабрикатів зразків сплаву 1450 у стані поставки є нерекристалізованою і різнозернистою (рис.5, а).

У зернах є велика кількість скупчень, які складаються з частинок інтерметаллідних фаз. Вони зосереджені як

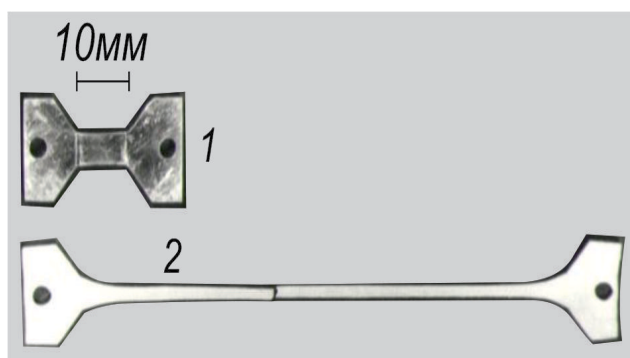


Рис.3. Зразки сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr: 1 - вихідний, недеформований. 2 - продеформований до зруйнування на 900% при  $T=773\text{K}$  і  $\sigma=5,0$  МПа.

Fig.3. Samples of alloy Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr: 1 - original, undeformed. 2 - deformed to failure by 900% at  $T=773\text{K}$  and  $\sigma=5.0$  MPa.

у тілі зерен, так і на границях зерен. За даними праць [4,21-23], у яких досліджено фазовий склад сплаву 1450, у його зразках у стані поставки у залежності від умов, у яких вони пройшли попередню термомеханічну обробку, можуть бути виявлені інтерметаліди, збагачені атомами Fe і Si, дисперсоїди  $\text{Al}_3\text{Zr}$  та частинки інтерметаллідних фаз  $\text{Al}_3\text{Li}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ,  $\text{Al}_6\text{CuLi}_3$ . Ці фази зміцнюють матрицю – твердий розчин на основі алюмінію. Встановлено [4,21-23], що крупні частинки фаз  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ,  $\text{Al}_6\text{CuLi}_3$ , а також частинки фаз, які містять атоми Fe і Si, виділяються переважно по границях зерен, а дисперсні частинки фаз  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Li}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  – як в тілі, так і на границях зерен матриці.

Було встановлено, що рекристалізаційний відпал зразків сплаву 1450, проведений на повітрі при різних температурах та швидкостях нагрівання, не приводить до розвитку в них статичної рекристалізації, метою якої є формування в них однорідної дрібнозернистої структури. Через це ультрадрібнозерниста структура була сформована безпосередньо в ході НПД зразків сплаву 1450 завдяки здійсненню неперервної динамічної рекристалізації. Було встановлено, що

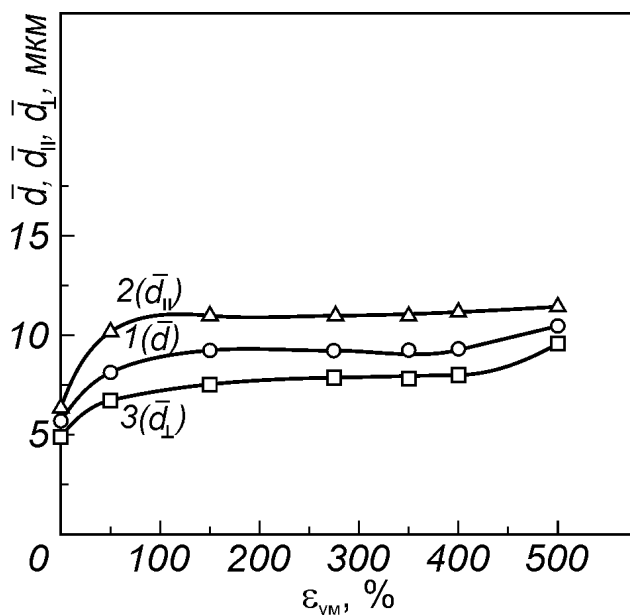


Рис.4. Залежності зміни середніх розмірів зерен  $\bar{d}$  (крива 1),  $\bar{d}_{||}$  (крива 2) і  $\bar{d}_{\perp}$  (крива 3), від ступеню умовної деформації  $\epsilon_{ум}$  для зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, продеформованих в оптимальних умовах НПД.

Fig.4. Dependencies of changes in the average grain sizes  $\bar{d}$  (curve 1),  $\bar{d}_{||}$  (curve 2) and  $\bar{d}_{\perp}$  (curve 3) on the degree of conditional deformation for Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr alloy samples deformed under the optimal conditions of SPD.



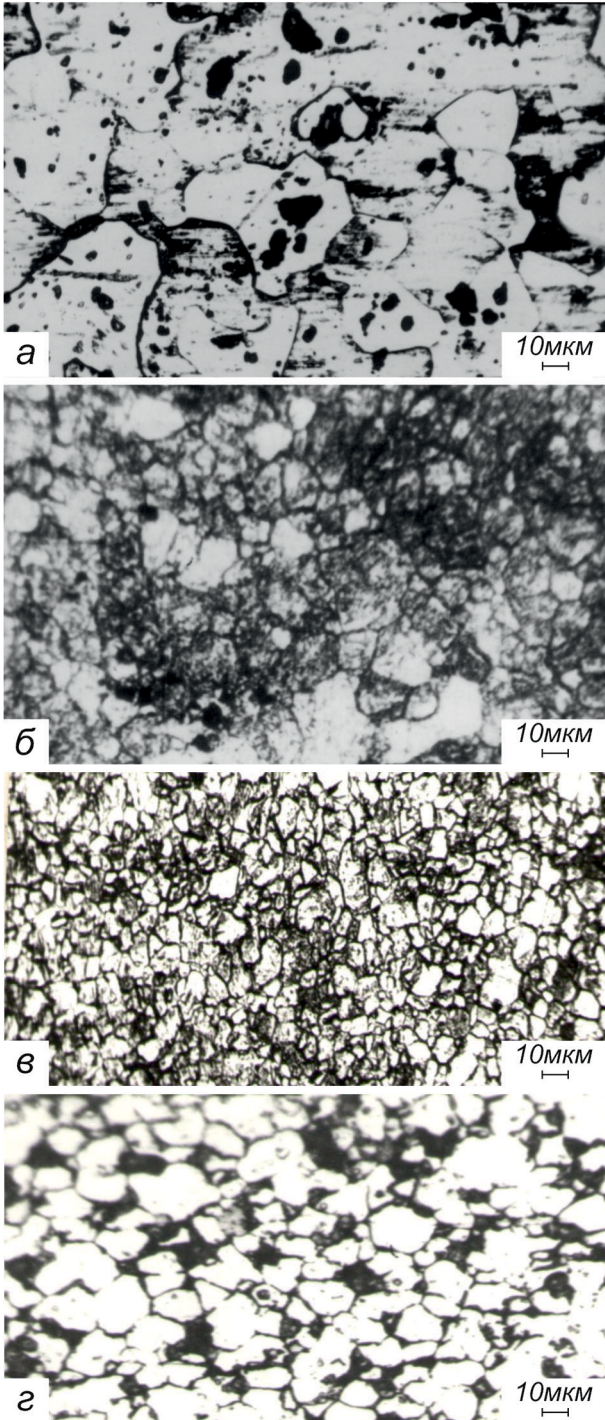


Рис.5. Характерні види мікроструктури сплаву 1450: у зразках у стані поставки (а); у зразках, надпластично продеформованих при температурі  $T = 773\text{K}$  та напруженні плинину  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$  до ступеня відносної деформації  $\epsilon_{\text{ум}}$  25% (б), 100% (в), 500% (г). Напрямок розтягування зразка горизонтальний.

Fig.5. Characteristic types of microstructure of alloy 1450: in samples in the state of delivery (a); in samples superplastically deformed at temperature  $T = 773\text{K}$  and flow stress  $\sigma = 3.5\text{ MPa}$  to the degree of relative deformation  $\epsilon_{\text{rel}}$  25% (b), 100% (c), 500% (d). The sample strain direction is horizontal.

майже однорідна мікроструктура із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 3 \div 6\text{ мкм}$  (рис.5, б) створюється у зразках, які були надпластично продеформовані в режимі повзучості при температурах 753, 763, 773, 778K і  $\sigma = 2,0 \div 8,0\text{ МПа}$  до ступенів відносної деформації  $\epsilon_{\text{ум}}$ , що складають 20-50%. (рис.6, в).

Як видно на рис.5 (в) і рис.5 (г) у ході подальших етапів надпластичного плинину середній розмір зерен у зразках сплаву 1450 зростає. Встановлено, що у зразків сплаву 1450, які були продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах, зерна зберігають рівноважну форму, а їх середній розмір становить 10 – 15 мкм.

Було встановлено [12,13], що оптимальні умови прояву ефекту СНП зразками сплаву 1450, які мають описані вище характеристики зернової структури, у дослідженому інтервалі напружень  $\sigma$ , рівному  $2,0 \div 8,0\text{ МПа}$  такі: температура  $T = 773\text{K}$ , напруження плинину  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ , середня швидкість істинної

деформації  $\bar{\dot{\epsilon}}_{\text{ictm}} = 3,5 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ . Максимальне відносне видовження до зруйнування  $\delta$  зразків сплаву 1450, які були надпластично продеформовані до зруйнування в цих умовах, складає 650% (рис.6).

На рис.7 у порівнянні з вихідним зразком сплаву 1450 показаний зразок, надпластично продеформований до зруйнування на 650% при  $T = 773\text{K}$  і  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ . Видно, що його руйнування відбувалось без помітної локалізації деформації у вигляді шийки.

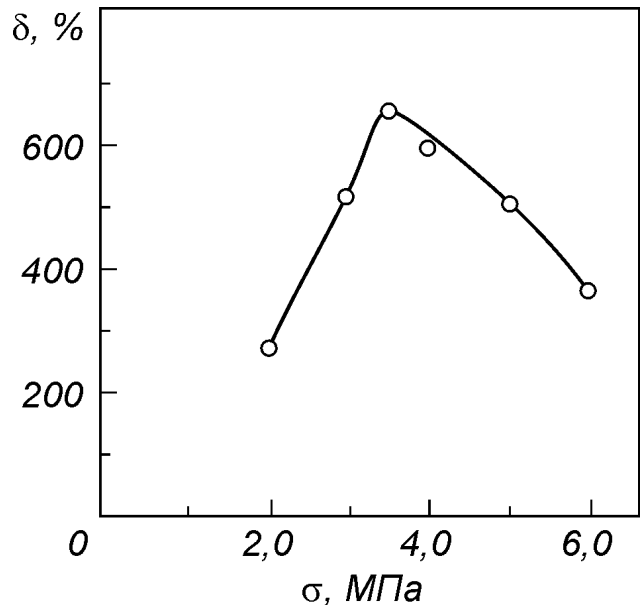


Рис.6. Залежність відносного видовження до зруйнування  $\delta$  від прикладеного напруження  $\sigma$  для зразків сплаву 1450, надпластично продеформованих до зруйнування при  $T = 773\text{K}$ .

Fig.6. Dependence of the relative elongation to failure  $\delta$  on the applied stress  $\sigma$  for samples of alloy 1450 superplastically deformed to failure at  $T = 773\text{K}$ .

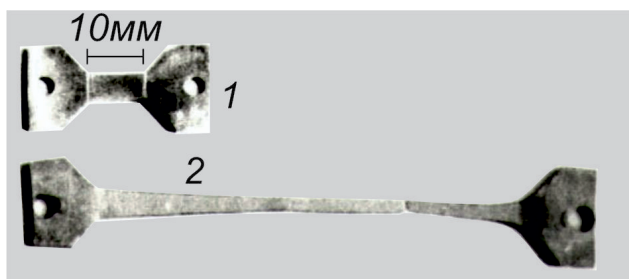


Рис.7. Зразки сплаву 1450: 1 - вихідний, недеформований. 2 - продеформований до зруйнування на 650% при  $T = 773\text{K}$  і  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ .

Fig.7. Samples of alloy 1450: 1 - original, undeformed. 2 - deformed to failure by 650% at  $T = 773\text{K}$  and  $\sigma = 3.5\text{ MPa}$ .

Ультрадрібнозерниста зернова структура із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5\text{ мкм}$  у листових напівфабрикатах сплаву 1460 була сформована в промислових умовах внаслідок термомеханічної обробки, проведеної при їх виготовленні. Це, вірогідно, вдалося здійснити завдяки наявності у мікроструктурі зразків сплаву 1460 дисперсних частинок  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Sc}$  та  $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ , які, як було встановлено в працях [4,8,24],

здатні забезпечити термічну стабільність їх зернової структури при високих гомологічних температурах завдяки тому що вони є ефективною перешкодою для руху границь зерен у ході їх міграції.

Характерний вид вихідної зернової структури зразків сплаву 1460 показаний на рис.8, а.

На рис.8 наведені характерні види мікроструктури робочої частини зразків сплаву 1460, надпластично продеформованих до руйнування при різних температурах та напруженнях плинину. Слід зазначити що в ході НПД зразків сплаву 1460 при їх деформуванні при температурах випробувань, які вищі  $773\text{K}$ , коли починає здійснюватися коагуляція дисперсоїдів  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Sc}$  та  $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$  [4, 5, 8, 10, 24], і вони вже у повній мірі не можуть стримувати міграцію багатокутових границь, середній розмір зерен в робочій частині зразків починає зростати, однак переважна більшість зерен, незважаючи на високі ступені відносної деформації зразків, залишається рівновісними (рис.8, в, г).

Було встановлено [12,15] що оптимальні умови прояву ефекту СНП зразками сплаву 1460, які мають описані вище характеристики зернової структури, у дослідженому інтервалі напружень  $\sigma$ , рівному  $3,0 \div 6,0\text{ МПа}$  та у інтервалі температур  $T = 753 \div 853\text{ K}$

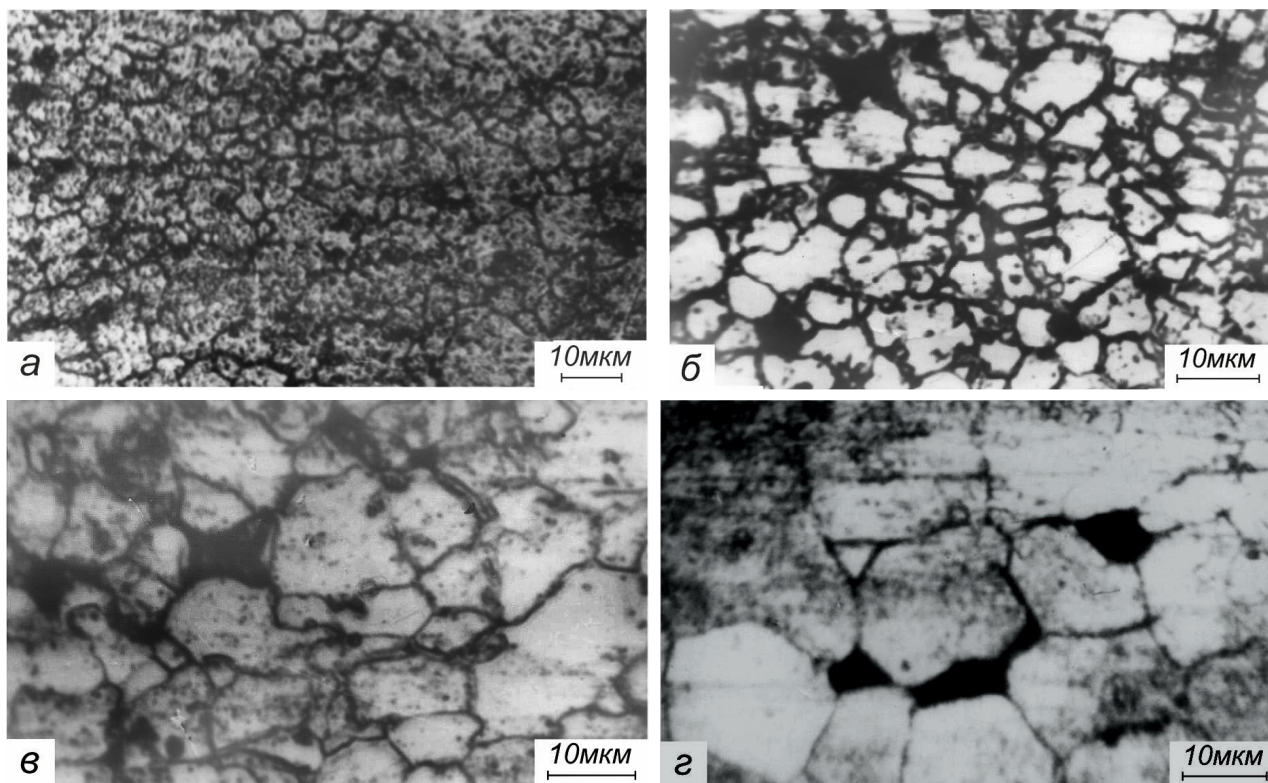


Рис.8. Характерні види мікроструктури сплаву 1460: у зразках у стані поставки (а); у зразках, надпластично продеформованих при напруженні плинину  $\sigma = 4,0\text{ МПа}$  і  $T = 773\text{ K}$  (б);  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ ,  $T = 793\text{ K}$  (в);  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ ,  $T = 813\text{ K}$  (в);  $\sigma = 3,5\text{ МПа}$ ,  $T = 823\text{ K}$  (г). Напрямок розтягування зразка горизонтальний.

Fig.8. Characteristic types of microstructure of alloy 1460: in samples in the condition of delivery (a); in samples superplastically deformed at flow stress  $\sigma = 4.0\text{ MPa}$  and  $T = 773\text{K}$  (b);  $\sigma = 3.5\text{ MPa}$ ,  $T = 793\text{K}$  (c);  $\sigma = 3.5\text{ MPa}$ ,  $T = 813\text{K}$  (c);  $\sigma = 3.5\text{ MPa}$ ,  $T = 823\text{K}$  (d). The sample strain direction is horizontal.



такі:  $T = 793 \text{ K}$ , напруження плин  $\sigma = 3,5 \text{ МПа}$ , середня швидкість істинної деформації  $\dot{\varepsilon}_{icm} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

Максимальне відносне видовження зразків, що були надпластично продеформовані в цих умовах, дорівнює 1000% (рис.9).

На рис.10 у порівнянні з вихідним зразком сплаву 1460 показаний зразок, який був надпластично

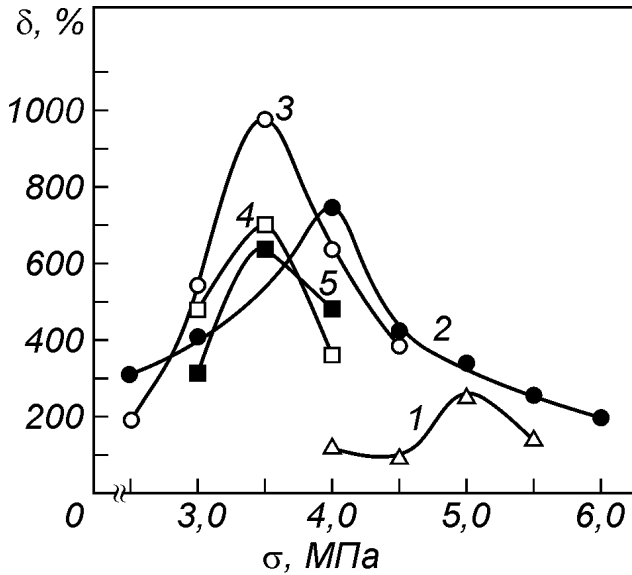


Рис.9. Залежності відносного видовження до зруйнування  $\delta$  від прикладеного напруження  $\sigma$  для зразків сплаву 1460, надпластично продеформованих в режимі повзучості при температурах  $T = 753 \text{ K}$  (крива 1),  $773 \text{ K}$  (крива 2),  $793 \text{ K}$  (крива 3),  $813 \text{ K}$  (крива 4) і  $823 \text{ K}$  (крива 5).

Fig.9. The dependences of the relative elongation to failure  $\delta$  on the applied stress  $\sigma$  for samples of alloy 1460 superplastically deformed in the creep mode at temperatures  $T = 753\text{K}$  (curve 1),  $773\text{K}$  (curve 2),  $793\text{K}$  (curve 3),  $813\text{K}$  (curve 4) and  $823\text{K}$  (curve 5).



Рис.10. Зразки сплаву 1460: 1 - вихідний, недеформований. 2 - надпластично продеформований до зруйнування на 1000% при  $T = 793\text{K}$  і  $\sigma = 3,5 \text{ МПа}$ .

Fig.10. Samples of alloy 1460: 1 - original, undeformed. 2 - superplastically deformed to failure by 1000% at  $T = 793\text{K}$  and  $\sigma = 3.5 \text{ MPa}$ .

продеформований до зруйнування на 1000% при  $T = 793\text{K}$  і  $\sigma = 3,5 \text{ МПа}$ . Видно, що надпластичний плин зразка був стабільним, а його руйнування відбувалось

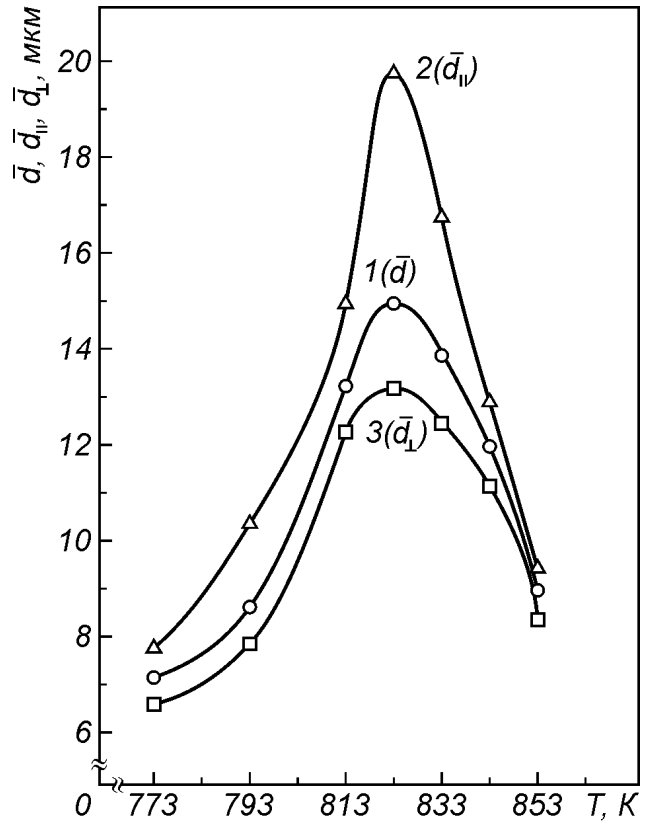


Рис.11. Залежності зміни середнього розміру зерна  $\bar{d}$  (крива 1), а також середнього розміру зерна у напрямку осі розтягування зразка  $\bar{d}_{\parallel}$  (крива 2) і середнього розміру зерна в напрямі, перпендикулярному до осі розтягування зразка  $\bar{d}_{\perp}$  (крива 3) від температури випробувань для зразків сплаву 1460, надпластично продеформованих до руйнування.

Fig.11. Dependencies of the change in the average grain size  $\bar{d}$  (curve 1), as well as the average grain size in the direction parallel to the strain direction of the sample  $\bar{d}_{\parallel}$  (curve 2) and the average grain size in the direction perpendicular to the strain direction  $\bar{d}_{\perp}$  (curve 3) on the test temperature for samples of alloy 1460, superplastically deformed to failure.

без помітної локалізації деформації у вигляді шийки.

Проведення металографічних досліджень дало можливість одержати експериментальні дані щодо впливу температури випробувань на ріст зерен у зразках сплаву 1460. На рис.11 показані залежності зміни середнього розміру зерна  $\bar{d}$ , а також середнього розміру зерна у напрямку осі розтягування зразка  $\bar{d}_{\parallel}$  і середнього розміру зерна у напрямку, перпендикулярному до осі розтягування зразка  $\bar{d}_{\perp}$ , від температури випробувань для зразків сплаву 1460,

надпластично продеформованих до зруйнування.

Видно, що при збільшенні температури випробувань до  $T = 823 \text{ K}$   $\bar{d}$  збільшується у три рази у порівнянні із його вихідним значенням. Найбільш крупний розмір зерна  $\bar{d} \approx 15 \text{ мкм}$  є у зразків, які були продеформовані до зруйнування при  $T = 823 \text{ K}$  і  $\sigma = 3,5 \text{ МПа}$ . Менші значення  $\bar{d}$ ,  $\bar{d}_{\parallel}$ ,  $\bar{d}_{\perp}$  у зразків, продеформованих при температурах випробувань менших та більших за  $823 \text{ K}$ , вірогідно пов'язані з тим, що тривалість їх деформування а, значить, і тривалість здійснення динамічної рекристалізації їх зернової структури, була значно меншою, ніж у зразків, деформованих при  $823 \text{ K}$ .

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що наявність у складі досліджених алюмінієвих сплавів Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, 1450 та 1460 дисперсних частинок алюмінідів цирконію та скандію, як ефективних стабілізаторів мікроструктури, забезпечує створення в їх зразках ультрадрібнозернистої структури, стабільної до огрубіння у ході надпластичного плинину, що відбувається при високих гомологічних температурах.

2. Формування ультрадрібнозернистої зернової структури із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5 \text{ мкм}$  у зразках сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr здійснюється завдяки проходження статичної рекристалізації під час їх нагрівання на повітрі до температури випробувань  $T = 773 \text{ K}$  та остаточно завершується на початкових етапах їх НПД внаслідок здійснення неперервної динамічної рекристалізації, що відбувається за наявності в складі сплаву дисперсних частинок алюмініду цирконію  $\text{ZrAl}_3$ . Встановлено, що зернова структура в робочих частинах зразків сплаву Al-4,1 мас.% Cu-0,5 мас.% Zr, надпластично продеформованих до зруйнування на сотні відсотків,

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. И.И. Новиков, В.К. Портной. Сверхпластичность металлов и сплавов с ультрамелким зерном, Металлургия, М. (1981). 168с.
2. О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов, Металлургия, М. (1984). 264с.
3. Сверхпластическая формовка конструкционных сплавов / Под ред. Н. Пейтона, К. Гамильтона: Пер. с англ., Металлургия, М. (1985). 218с.
4. И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.И. Колобнев. Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства, Наукова думка, Киев. (1992). 192с.
5. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник / В.М., Белецкий, Г.А. Кривов. Под общей редакцией И.Н. Фридляндера, КОМИНТЕХ, К. (2005). 365с.
6. К.А. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu,

є ультрадрібнозернистою ( $\bar{d} \approx 10 \text{ мкм}$  та рівновісною.

3. Встановлено, що рекристалізаційний відпал зразків сплаву 1450, проведений на повітрі при різних температурах, не приводить до формування в них однорідної дрібнозернистої структури. Показано що майже однорідна мікроструктура із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 3 \div 6 \text{ мкм}$  створюється в них завдяки здійсненню неперервної динамічної рекристалізації, яка відбувається за наявності у складі сплаву дисперсних частинок алюмініду цирконію  $\text{ZrAl}_3$ , у ході НПД при температурах  $753, 763, 773, 778 \text{ K}$  і напруженнях плинину  $\sigma = 2,0 \div 8,0 \text{ МПа}$ , до ступенів відносної деформації  $\epsilon_{\text{ум}}$ , що складають 20-50%.

4. Встановлено, що в ході подальших етапів надпластичного плинину середній розмір зерен у зразках сплаву 1450 зростає. Показано, що у зразків цього сплаву, які були продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах, зерна зберігають рівновісну форму, а їх середній розмір становить 10 – 15 мкм.

5. Встановлено, що ультрадрібнозерниста зернова структура робочих частин зразків сплаву 1460 із середнім розміром зерна  $\bar{d} = 5 \text{ мкм}$ , що була сформована під час виготовлення листового промислового напівфабрикату завдяки наявності у їх складі дисперсних частинок алюмінідів цирконію та скандію, зростає в ході їх НПД, яка здійснюється в інтервалі температур  $T = 753 \div 853 \text{ K}$  та при напруженнях  $\sigma = 3,0 \div 6,0 \text{ МПа}$ . У зразків, сплаву 1460, що були продеформовані до зруйнування на 1000% при  $T = 823 \text{ K}$  і  $\sigma = 3,5 \text{ МПа}$ , середній розмір зерна  $\bar{d} \approx 15 \text{ мкм}$ .

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

## REFERENCES

1. I.I. Novikov, V.K. Portnoy. Superplasticity of metals and alloys with ultrafine grains, Metallurgy, M. (1981). 168p.
2. O.A. Kaibyshev. Superplasticity of industrial alloys, Metallurgy, M. (1984). 264p.
3. Superplastic Forming of Structural Alloys, Ed. by N. Paton, K. Hamilton: Transl. from English, Metallurgy, M. (1985). 218p.
4. I.N. Friedlander, K.V. Chuistov, A.L. Berezina, N.I. Kolobnev. Aluminum-lithium alloys. Structure and properties, Naukova Dumka, Kyiv. (1992). 192p.
5. Aluminum alloys (composition, properties, technology, application). Reference book / V.M. Beletsky, G.A. Krivov. Under the general editorship of I.N. Friedlander, KOMINTECH, K. (2005). 365p.
6. K.A. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu, R.R. Mulyukov, Ayrat Nazarov, R.M. Imayev, S. Ghosh.

- R.R. Mulyukov, Ayrat Nazarov, R.M. Imayev, S. Ghosh. Chowdhury Superplasticity: Common Basis for a Near-Ubiquitous Phenomenon, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg. (2018). 526p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31957-0>
7. Xiao-guo Wang, Qiu-shu Li, Rui-rui Wu, Xiao-yuan Zhang, Liyun Ma. Advances in Materials Science and Engineering. V., Article ID 7606140. 1-17 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/7606140>
  8. В.Г. Давыдов, В.И. Елагин, В.В. Захаров, Т.Д. Ростова. *Металловедение и термическая обработка металлов*. №8, 25 (1996).
  9. R.H. Bricknell, J.W. Edington. *Acta Metall.* V.27, №8, 1313 (1979). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90200-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90200-1)
  10. Y.Z. Xiao, C.R. Gao, H.S. Ma, S.P. Tian. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, V.11, №2, 235 (2001).
  11. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, Т.Ф. Сухова, Н.К. Ценев, А.И. Письменная. *Металлофизика*, Т.12, №1, 44 (1990).
  12. В.П. Пойда. *Вісник Харківського державного університету. Серія "Фізика"*, В.1, №417, 90 (1998).
  13. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.В. Брюховецкий, Н.К. Ценев, Т.Ф. Сухова. *Металлофизика и новейшие технологии*, Т.21, №6, 17 (1999).
  14. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.В. Брюховецкий, Н.К. Ценев, Т.Ф. Сухова. *Металлофизика и новейшие технологии*, Т.23, №8, 1003 (2001).
  15. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.Ф. Клепиков. *Металлофиз. новейшие технологии*, Т.24, №10, 1397 (2002).
  16. А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.И. Кузнецова, В.Ф. Клепиков, Д.Л. Воронов, Т.Б. Любичка. *Физика металлов и металловедение*, 99, №2. 105 (2005).
  17. С.А. Салтыков. *Стереометрическая металлография*, *Металлургия*, М. (1976), 272с.
  18. Р.З. Валиев, О.А. Кайбышев. *Доклады академии наук СССР*, Т.236. №2, 339 (1977).
  19. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев, Н.К. Ценев. *Доклады академии наук СССР*, Т.278, №1, 93 (1984).
  20. Р.З. Валиев, О.А. Кайбышев, Г.Ф. Корзникова, Н.К. Ценев. *Физика металлов и металловедение*, Т.62, В.1, 180 (1986).
  21. Л.И. Кайгородова, Л.В. Жингель, А.М. Дриц, С.Б. Корнилов. *Т.77, В.5*. 113 (1994).
  22. Р.Р. Романова, А.Н. Укусников, А.М. Дриц, И.Н. Фридляндер. *Физика металлов и металловедение*, Т.77, В.3. 159 (1994).
  23. Д.Н. Сергеева, В.С. Левченко, А.О. Никифоров, С.В. Самохвалов. *Технология легких сплавов*, №9, 10. (1991).
  24. Н.И. Колобнев. *Металловедение и термическая обработка металлов*, №7, 85, (2002).
  - Chowdhury Superplasticity: Common Basis for a Near-Ubiquitous Phenomenon, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg. (2018). 526p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31957-0>
  7. Xiao-guo Wang, Qiu-shu Li, Rui-rui Wu, Xiao-yuan Zhang, Liyun Ma. *Advances in Materials Science and Engineering. V.*, Article ID 7606140. 1-17 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/7606140>
  8. V.G. Davydov, V.I. Elagin, V.V. Zakharov, T.D. Rostova. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*. No.8, 25 (1996).
  9. R.H. Bricknell, J.W. Edington. *Acta Metall.* V.27, №8, 1313 (1979). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90200-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90200-1)
  10. Y.Z. Xiao, C.R. Gao, H.S. Ma, S.P. Tian. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, V.11, №2, 235 (2001).
  11. V.P. Poida, R.I. Kuznetsova, T.F. Sukhova, N.K. Tsenev, A.I. Pismennaya. *Metallophysics*, V.12, No.1, 44 (1990).
  12. V.P. Poida. *Vestnick of Kharkiv State University. Series "Physics"*, V.1, No.417, 90 (1998).
  13. V.P. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetskiy, N.K. Tsenev, T.F. Sukhova. *Metallofizika i noveyskiye tekhnologii*, V.21, №6, 17 (1999).
  14. V.P. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetskiy, N.K. Tsenev, T.F. Sukhova. *Metallofizika i noveyskiye tekhnologii*, V.23, №8, 1003 (2001).
  15. V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.F. Klepikov. *Metallofizika i noveyskiye tekhnologii*, V.24, №10, 1397 (2002).
  16. A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, R.I. Kuznetsova, V.F. Klepikov, D.L. Voronov, T.B. Lyubitskaya. *Fizika metallov i metallovedeniye*, V.99, №2. 105 (2005).
  17. S.A. Saltykov. *Stereometric metallography*, *Metallurgy*, M. (1976), 272p.
  18. R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, V.236. No.2, 339 (1977).
  19. O.A. Kaibyshev, R.Z. Valiev, N.K. Tsenev. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, V.278, No.1, 93 (1984).
  20. R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev, G.F. Korznikova, N.K. Tsenev. *Physics of Metals and Metal Science*, V.62, Issue 1, 180 (1986).
  21. L.I. Kaigorodova, L.V. Zhingel, A.M. Drits, S.B. Kornilov. *Physics of metals and metal science*, V.77, Issue 5, 113 (1994).
  22. R.R. Romanova, A.N. Ukusnikov, A.M. Drits, I.N. Fridlyander. *Physics of metals and metal science*, V.77, Issue 3. 159 (1994).
  23. D.N. Sergeyeva, V.S. Levchenko, A.O. Nikiforov, S.V. Samokhvalov. *Tekhnologiya legkikh splavov*, №9, 10 (1991).
  24. N.I. Kolobnev. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, №7, 85 (2002).

FORMATION OF GRAIN STRUCTURE AND ITS CHANGE DURING THE SUPERPLASTIC DEFORMATION OF SAMPLES OF ALLOYS AL-4,1 WT.% CU-0,5 WT.% ZR, 1450 AND 1460, DOPED WITH ZIRCONIUM AND SCANDIUM

**V.P. Poyda**

*V.N. Karazin Kharkov National University  
Svoboda square, 4, Kharkov, Ukraine, 61022*

**A.V. Poyda**

*National Scientific Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology” NAS of Ukraine  
Academichna street, 1, Kharkov, Ukraine, 61108*

Submitted March 25, 2022; Revised April 10, 2022; Accepted April 13, 2022

The article presents the results of research aimed at establishing the mechanisms of formation of ultrafine-grained structure in samples of Supral Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr, 1450 and 1460 alloys, containing dispersed particles of zirconium and scandium aluminides which are effective stabilizers of the microstructure as well as at establishing the peculiarities of its change during superplastic deformation. It is established that static recrystallization plays an important role in the formation of ultrafine-grained grain structure with an average grain size  $\bar{d} = 5 \mu\text{m}$  in samples of the alloy Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr. It takes place during their heating in air to the test temperature  $T = 773 \text{ K}$ . Finally, the formation of the grain structure in the samples is completed in the initial stages of their superplastic flow due to the passage of continuous dynamic recrystallization.

It was found that the grain structure in the working parts of the samples of the alloy Al-4.1 wt.% Cu-0.5 wt.% Zr, superplastically deformed to fracture by hundreds of percent, is ultrafine-grained ( $\bar{d} \approx 10 \mu\text{m}$ ) and equiaxed. It is established that recrystallization annealing of 1450 alloy samples does not lead to the formation of a homogeneous fine-grained structure in them. It is shown that an almost homogeneous microstructure with an average grain size  $\bar{d} = 3\div 6 \mu\text{m}$  is created directly during their superplastic deformation at temperatures of 753, 763, 773, 778K and flow stresses  $\sigma = 2,0, 8,0 \text{ MPa}$  to degrees of relative deformation  $\varepsilon_{\text{rel}}$ , amounting to 20-50%, due to the implementation of continuous dynamic recrystallization. During the subsequent stages of the superplastic flow, the average grain size increases in the working part of the samples of alloy 1450. It is shown that in the samples of alloy 1450, which were deformed to failure under the optimal conditions, the grains retain an equiaxed shape, and their average size is 10 – 15  $\mu\text{m}$ . It is established that the ultrafine-grained grain structure in the working parts of samples of alloy 1460 with an average grain size  $\bar{d} = 5 \mu\text{m}$  increases during their superplastic deformation, which is carried out at temperatures in the range  $T = 753\div 853 \text{ K}$  and at flow voltages  $\sigma$  equal to 3.0÷6.0 MPa. It is shown that in samples of alloy 1460, which were deformed to failure by 1000% at  $T = 823 \text{ K}$  and  $s = 3,5 \text{ MPa}$ , average grain size  $\bar{d} \approx 15 \mu\text{m}$ .

**Keywords:** ultrafine-grained structure, superplastic deformation, static recrystallization, dynamic recrystallization.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-03>

UDC 539.232

PACS numbers: 81.15.-z; 81.07.-b; 87.85.J-; 81.05.-t

## COMPOSITION AND STRUCTURE OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS ON $Ti_3AlC_2$ PRODUCED BY SOL-GEL SYNTHESIS

**K.I. Sokol**

[sokolkarina8@gmail.com](mailto:sokolkarina8@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0001-9135-7563>

*School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

**R.V. Vovk**

<https://orcid.org/0000-0002-9008-6252>

*School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

**D.V. Rokhmistrov**

<https://orcid.org/0000-0002-3650-5110>

*School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

**Yu.I. Boyko**

<https://orcid.org/0000-0001-9243-724X>

*Faculty of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

**E.S. Gevorkyan**

<https://orcid.org/0000-0003-0521-3577>

*Ukrainian State University of Railway Transport, 7 Feuerbach Sq., 61050 Kharkiv, Ukraine*

**D. I. Sherban**

*School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

**S.I. Petrushenko**

<https://orcid.org/0000-0002-7727-9527>

*School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

Submitted February 20, 2022; Revised March 29, 2022; Accepted April 3, 2022

Calcium phosphate coatings were obtained on  $Ti_3AlC_2$  substrate by sol-gel method. Temperature, holding time, chemical compositions of reactants are discussed. XRD measurements revealed that initial coatings consists of nanoparticles sized 10-50 nm. Light and scanning electron microscopy (SEM) were applied to study the morphology of the coatings. It have been shown that the coatings had thickness in an interval 40-100  $\mu m$  and had homogenous structure. It has been established by X-ray phase identification that the coating after heating at 1000°C during 1 hour contained  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP).

Незважаючи на високі механічні характеристики (твердість, компресійна міцність), кальцій-фосфатні кераміки переважно використовуються в ортопедії та стоматології переважно як наповнювачі дефектів кісток, утворених внаслідок травм, зламів або захворювань. Висока крихкість та низька тріщиностійкість кальцій-фосфатних біоматеріалів, нажаль, не дозволяють використовувати їх для заміщення кісток які мають високі механічні навантаження (наприклад заміна вдавлених зубів, операції на тазостегновому суглобі). Для вирішення таких завдань використовують металеві імпланти. Серед них найбільшого застосування набули сплави на основі Ti через його високі механічні характеристики, біосумісність, високу корозійну стійкість. Останнім часом в літературі з'явилися дані про застосування MAX фаз для медичних матеріалів. Проведено дослідження можливості ущільнення кераміки гідроксилпатиту завдяки створенню композиту на основі  $Ti_3SiC_2$ .

В даній роботі вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на  $Ti_3AlC_2$  підкладці методом золь-гелю. Досліджено вплив хімічного складу реактивів, часу нанесення покриття, температури синтезу на склад та структуру покриттів.

Рентгеноструктурними дослідженнями показано, що покриття складаються з частинок розмірами 0.1-1 мкм. Основними кальцій-фосфатними фазами, з яких складаються покриття є  $CaHPO_4$  та  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ . Встановлено що товщина та фазовий склад покриттів залежать від часу нанесення покриття у кальцій-фосфатному розчині. Встановлено оптимальні умови формування покриттів.

**Keywords:** calcium phosphates; coating, MAX phases,  $Ti_3AlC_2$ , phase composition.

**In cites:** Sokol K.I., Vovk R.V., Rokhmistrov D.V., Boyko Yu.I., Gevorkyan E.S., Sherban D.I., Petrushenko S.I. Composition and structure of calcium-phosphate coatings on  $Ti_3AlC_2$  produced by sol-gel synthesis. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 25-30. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-03>

## INTRODUCTION

Calcium phosphate (CP) materials are widely used in medical practice as biomaterials [1-4]. They have excellent bioactivity and biocompatibility [5-6]. The bulk CP materials are produced in form of pellets, granules, cylinders, samples of rectangular and spherical shapes by sintering of ceramics at temperatures 1000-1300°C [7-9]. These materials have high hardness, compressive strength. In the same time, sintered CP exhibit high brittleness and low fracture toughness (resistance to crack propagation) [10]. The last circumstance limits the areas of sintered CP application in medicine by the sides in hard tissues and tooth which have low mechanical loads [11]. The use of implants subjected by high mechanical loads requires applications of metal and alloys. In this connection Ti alloys such as Ti-6Al-4V are the most common metal implants for orthopedic and dental applications [12]. These materials have high mechanical characteristics and are biocompatible with hard tissues and body liquids. They are often covered by CP coatings for good fixation with bones [13]. Recently MAX phases were applied for biomaterials production [14-16]. MAX phases have excellent mechanical properties, wear and high temperature resistance [17]. From the majority of MAX phase structures the study were performed for hydroxyapatite (HA) reinforcement by  $Ti_3SiC_2$  [18-19]. However the studies of CP coatings on the MAX phase used as a substrate haven't been published yet in the literature.

The aim of this work was to study the structure and composition of calcium phosphate coatings on  $Ti_3AlC_2$  produced by sol-gel synthesis.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

$Ti_3AlC_2$  samples were produced from TiC and Al powders at 1350°C and the pressure 10MPa applied for 10 min [20]. Calcium phosphate coatings were covered on  $Ti_3AlC_2$  substrates by sol-gel synthesis [21]. The mother solution were prepared by mixing  $Ca(NO_3)_2$  and  $(NH_4)_2HPO_4$  in quantities necessary to obtain Ca/P ratio equals 1.67, which corresponds the stoichiometric composition of HA [22]. pH of the solution was maintained at value of 10 by addition  $NH_4OH$ . The process of CP covering was performed in the bath with CP solution at 19°C.  $Ti_3AlC_2$  samples had rectangular shape with sizes 6mm in with and 4 mm height. The samples were placed in the bath for 3 h, 24 h and 72 h. After the covering the samples were extracted from the CP solutions and were

dried at 60°C during 3 days. The microstructure of the CP coatings was studied by light microscopy MBS-9. The phase composition of the CP coating was investigated by XRD analysis. For this purposes the samples were annealed at 1000°C for 1 h at air atmosphere. The XRD spectra from the samples were recorded by means DRON-2.0 diffractometer in Cu K $\alpha$  radiation with U=30kV, I=10mA in 2 $\theta$  range: 25 – 55°. The X-ray phase identification of the samples was made by comparison of XRD spectra of samples with the XRD standard data from PDF-2 database ICDD [23]. The microstructure of the samples after heating studied by SEM VEGA 3TESCAM. The elemental analysis of the samples was checked by EDX analysis in the same device.

Table 1

Element Analysis of coatings obtained after 3 h deposition in calcium phosphate solution calculated from EDX data

Element	Atomic number	Mass concentration, wt. %	Atomic concentration, at. %	Error, %
Carbon	6	2,20	4,33	0,50
Oxygen	8	42,35	62,52	5,26
Aluminum	13	7,45	6,52	0,40
Phosphorus	15	6,13	4,67	0,27
Calcium	20	13,58	8,00	0,42
Titanium	22	28,30	13,96	0,80

Table 2

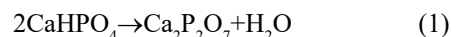
Element Analysis of coatings obtained after 24 h deposition in calcium phosphate solution calculated from EDX data

Element	Atomic number	Mass concentration, wt. %	Atomic concentration, at. %	Error, %
Oxygen	8	44,15	63,45	5,57
Aluminum	13	8,18	6,97	0,45
Phosphorus	15	8,89	6,60	0,40
Calcium	20	17,11	9,81	0,54
Titanium	22	11,53	5,54	0,35



RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure of the coatings after different time of soaking in CP solution has been shown on Fig.1. The coating which was formed during 3 h in the solution (Fig.1a) consists of individual particles sizes up to 100 μm. The increase of induction time of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> substrate in the CP solution up to 24 h led to the formation of homogeneous coating (Fig.1b) with thickness about 50-100 μm. Further increase of the covering time on the Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> substrate has an opposite effect (Fig.1c). After the holding of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> substrate in the CP solution 3 days the coating becomes thick and begins exfoliate from the substrate. In order to study the phase composition of the coatings the samples were annealed at 1000oC during 1 h in air atmosphere. The XRD patterns of the samples recorded after annealing have been shown on Fig. 2. The coating covered formed after 4 h in the CP solution (Fig. 2) contain four phase: Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF № 41-0489), Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (PDF № 52-0875) and TiO<sub>2</sub> (PDF № 21-1272). The occurrence of Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> related to the formation of CaHPO<sub>4</sub> in the initial coating which than transform to Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at high temperature in accordance to the reaction:



Appearance of TiO<sub>2</sub> in the samples takes place due to Ti oxidation at annealing. Increase of time of the coating formation in the CP solution has results in rise of Ca/P ratio of the coating. The XRD pattern of the sample after 24 h holding in the CP solution (Fig. 2) have shown five phase: Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF № 41-0489), β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (PDF № 9-0169), Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (PDF № 52-0875) and TiO<sub>2</sub> (PDF № 21-1272). This tendency indicates that Ca/P ratio of the coating rises from 1 (CaHPO<sub>4</sub>) to 1.5(β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) with increase of time of holding the samples in the CP solution from 4 h to 24 h. These data are in good agreement with the results of elemental analysis obtained by EDX (table 1, 2). The Ca/P ratios of the coating after holding the sample in the CP solution during 3 h (Table 1) gives value about 1.48 which corresponds to CaHPO<sub>4</sub> which has this ratio equals 1.0. The Ca/P ratios of the coating after

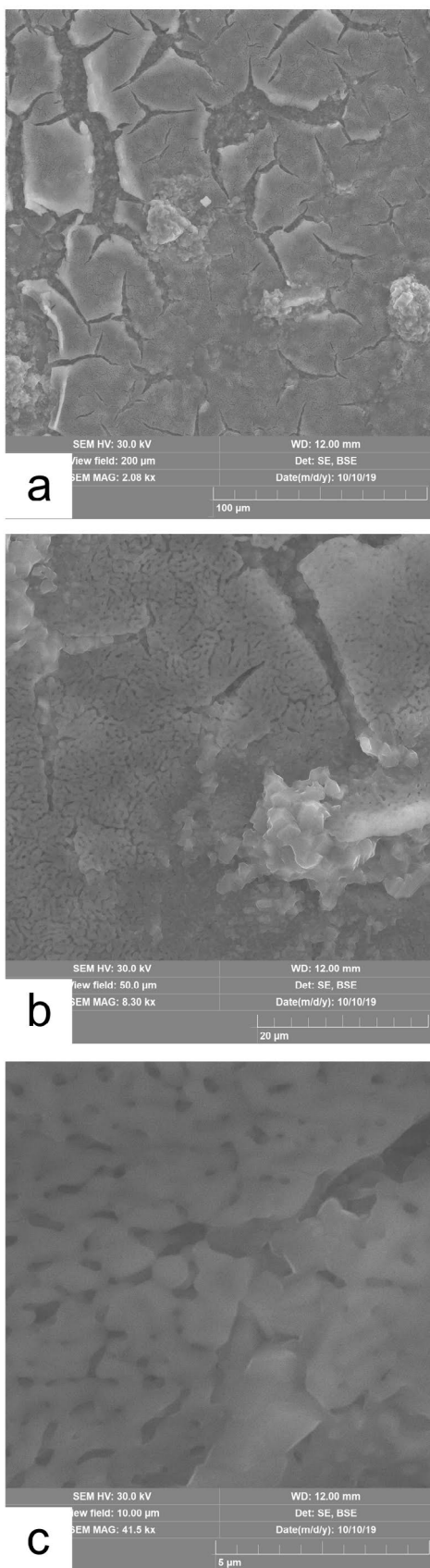


Fig. 1. Light microscopy of the coating on Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> substrate after 3h (a), 24 h (b) and 72 h (c) deposition in calcium phosphate solution.

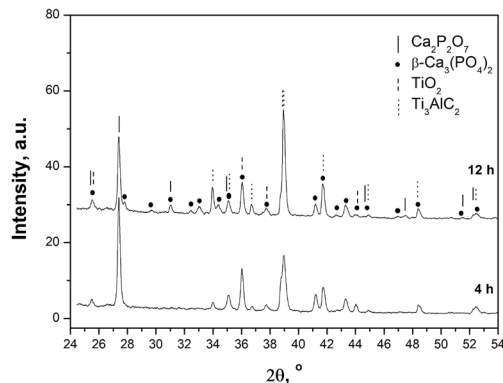


Fig. 2. XRD patterns of the coatings on Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> substrates after 3h and 24 h deposition in calcium phosphate solution.

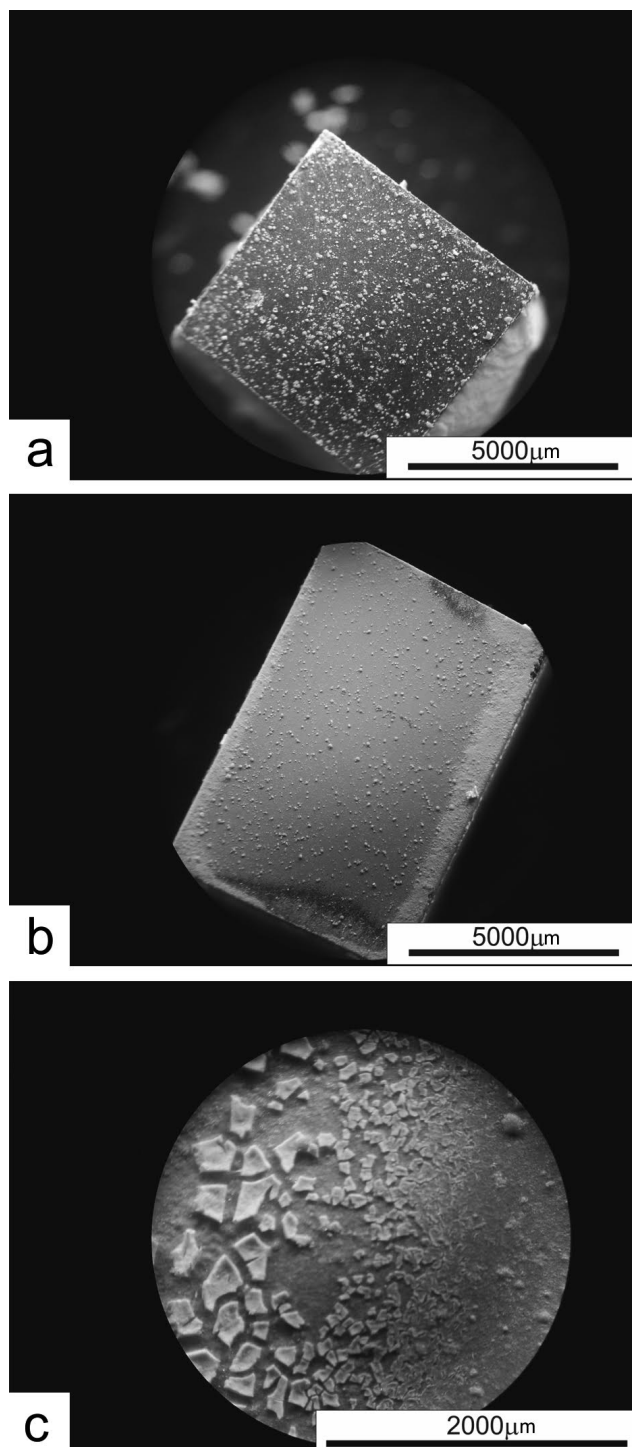


Fig. 3. SEM of the coating on  $Ti_3AlC_2$  substrates after 24 h deposition in calcium phosphate solution. Magnification corresponds the bar scale 100  $\mu m$  (a), 20  $\mu m$  (b) and 5  $\mu m$  (c).

holding the sample in the CP solution during 24 h (Table 1) gives value about 1.71 which corresponds to the presence of  $CaHPO_4$   $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$  which has this ratio equals 1.5. The microstructure of the coating after holding in the CP solution 24 h and further annealing at 1000°C have shown on Fig. 3. It can be seen that coating contains cracks and have porous structure (micro- and nanopores). The sizes of particles after annealing of the coating varies from 0.1

to 1  $\mu m$ . Considering the bioactivity and biocompatibility of the obtained coating the presence of both CP phases ( $\beta$ -TCP and  $CaHPO_4$ ) are satisfactory results because these compounds have bioactive properties, widely used for production of CP cements and bioceramics. The further study are necessary for change the phase composition of the coatings to biphasic system: HA/  $\beta$ -TCP.

## CONCLUSIONS

For the first time calcium phosphate coatings were produced on  $Ti_3AlC_2$  substrates by sol-gel method.

It has been shown that the phase composition of the coating depends on the time of holding of the samples in the calcium phosphate solution. The phase composition of the coating changes from  $CaHPO_4$  after 3 h of holding in the solution to  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$  after 24 h.

The time of holding of the samples in the calcium phosphate solution effects on the thickness of the coating. It has been established that the optimal condition is 24 h of coating formation in the calcium phosphate solution.

The coatings have porous structure which should promote the formation of tight contacts between metal implants and bones.

## CONFLICT OF INTEREST

The authors tell about the current conflict of interest

## REFERENCES

1. M. R. Mucalo. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, Woodhead Publishing (2015), 404 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16440-9>
2. S. Zhang. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications, CRC Press (2013), 463 p.
3. V. S. Gshaliev, A. C. Demirchan. Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications, Nova science publishers (2012), 493 p.
4. Y. Oshida. Hydroxyapatite: Synthesis and Applications, Momentum Press (2014), 220 p.
5. L. L. Hench. An introduction to bioceramics - 2nd edition, Imperial College Press (2013), 597 p. <https://doi.org/10.1142/p884>
6. J. Park, R. S. Lakes. Biomaterials. An Introduction, Springer (2010), 564 p.
7. B. Ben-Nissan. Advances in Calcium Phosphate Biomaterials, Springer (2014), 559 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0>
8. K. de Groot. Bioceramics of calcium phosphate, CRC Press (1983), 153 p.
9. P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J. M. Streydio, F. Delannay, E. Munting. J. Mater. Sci.: Mater. in Med., 6, 8 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00121239>
10. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus. J. Mater. Sci., 1976, 11, 2027. <https://doi.org/10.1007/BF02403350>



11. R. Tolouei, R. Singh, I. Sopyan, T.C. Yong, M. Amiriyan, T.W. Dung. *Mat. Sci. For.*, 694, 391 (2011). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.694.391>
12. A. Goharian, M.R. Abdullah. *Bioinert Metals (Stainless Steel, Titanium, Cobalt Chromium), Trauma Plating Systems*(2017), 115 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804634-0.00007-0>
13. J. Enderle, J. Bronzino. *Introduction to Biomedical Engineering*, 3rd Edition, Academic Press, (2011), 1270 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-19716-7>
14. N.F. Gao, Y. Miyamoto, H. Oonishi, D. Zhang. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, 783 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1015753826417>
15. T. L. Ngai, L. Lua, J. Chen, Junhong Zhang, Yuanyuan Li. *Ceram. Int.*, 40, 5343 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.113>
16. K. Chen, N. Qiu, Q. Deng, M.-H. Kang, H. Yang, J.-U. Baek, Y.-H. Koh, S. Du, Q. Huang, H.-E. Kim. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 3, 10, 2293, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00432>
17. M.W. Barsoum. *Frog. Solid St. Chem.*, 28, 201 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
18. S.L. Shi, W. Pan, M.H. Fang, Z.Y. Fang. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 743 (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00764.x>
19. S. L. Shi, W. Pan. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3331 (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01882.x>
20. Y.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, E.S. Gevorkyan, V.A. Kolesnichenko, V.F. Korshak, T.A. Prikhna. *Functional Materials*, 25, 708 (2018). <https://doi.org/10.15407/fm25.04.708>
21. A. Dehghanhadikolaie, B. Fotovvati. *Coating. Materials*, 12, 1795 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12111795>
22. Z.Z. Zyman, D.V. Rokhmistrov, V.I. Glushko. *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 21, 123 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3856-4>
23. ICDD (2004). PDF-2 2004. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

**СКЛАД ТА СТРУКТУРА КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА  $Ti_3AlC_2$ ,  
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЮ**

**К.І. Сокол<sup>1</sup>, Р.В. Вовк<sup>1</sup>, Д.В. Рохмістров<sup>1</sup>, Ю.І. Бойко<sup>1</sup>,  
Е.С. Геворкян<sup>2</sup>, Д.І. Щербань<sup>1</sup>, С.І. Петрушенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Фізичний факультет, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
майдан Свободи 4, 61022, Україна*

<sup>2</sup> *Український державний університет залізничного транспорту,  
майдан Фейєрбаха 7, 61050, Харків*

Надійшла до редакції 20 лютого 2022 р. Переглянуто 29 березня 2022 р. Прийнято до друку 03 квітня 2022 р.

Кальцій-фосфатні матеріали протягом багатьох років широко використовуються в медичній практиці. Їхніми основними перевагами є висока біоактивність та інтеграція з твердими тканинами людини та тварин. Кальцій-фосфатні біоматеріали виготовляють у вигляді щільної кераміки різної форми та розмірів, цементів, порошків та голкоподібних кристалів («вуса»).

Незважаючи на високі механічні характеристики (твердість, компресійна міцність), кальцій-фосфатні кераміки переважно використовуються в ортопедії та стоматології переважно як наповнювачі дефектів кісток, утворених внаслідок травм, зламів або захворювань. Висока крихкість та низька тріщиностійкість кальцій-фосфатних біоматеріалів, нажаль, не дозволяють використовувати їх для заміщення кісток які мають високі механічні навантаження (наприклад заміна вдавлених зубів, операції на тазостегновому суглобі). Для вирішення таких завдань використовують металеві імпланти. Серед них найбільшого застосування набули сплави на основі  $Ti$  через його високі механічні характеристики, біосумісність, високу корозійну стійкість. Останнім часом в літературі з'явилися дані про застосування MAX фаз для медичних матеріалів. Проведено дослідження можливості ущільнення кераміки гідроксилапатиту завдяки створенню композиту на основі  $Ti_3SiC_2$ .

В даній роботі вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на  $Ti_3AlC_2$  підкладці методом золь-гелю. Досліджено вплив хімічного складу реактивів, часу нанесення покриття, температури синтезу на склад та структуру покриттів. Рентгеноструктурними дослідженнями показано, що покриття складаються з частинок розмірами 0.1-1 мкм. Основними кальцій-фосфатними фазами, з яких складаються покриття є  $CaHPO_4$  та  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ . Встановлено що товщина та фазовий склад покриттів залежать від часу нанесення покриття у кальцій-фосфатному розчині. Встановлено оптимальні умови формування покриттів.

**Ключові слова:** кальцій фосфати, покриття,  $Ti_3AlC_2$ , фазовий склад.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04>

UDC 661:54.55; 661.539.1.074; 661.143

PACS numbers: 29.40.Mc, 81.70.Tx

## КОМПОЗИЦІЙНІ СЦИНТИЛЯТОРИ НА ОСНОВІ МІКРОПОРОШКІВ $ZnWO_4:Me^+$ , ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ

В.С. Тінькова

[tinkovavs@gmail.com](mailto:tinkovavs@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0003-1574-2587>

І.А. Тупіцина

<https://orcid.org/0000-0002-6763-1806>

Г.Г. Якубовська

<https://orcid.org/0000-0003-4541-0575>

Л.Ю. Сідельнікова

<https://orcid.org/0000-0002-2650-2987>

С.О. Третьак

О.Д. Ополонін

<https://orcid.org/0009-0009-3774-9852>

*Інститут сцинтиляційних матеріалів, пр. Науки, 61072 Харків, 60 Україна*

Надійшла до редакції 17 лютого 2022 р. Переглянута 25 березня 2022 р.

Прийнята до друку 27 березня 2022 р.

У роботі розглянуто можливість поліпшення функціональних характеристик (світлового виходу та рівня післясвічення) композиційних сцинтиляторів на основі синтезованого за твердофазною реакцією мікропорошку  $ZnWO_4$  методом гетеровалентного легування. До суміші вихідних оксидів  $ZnO$  та  $WO_3$  додавали  $LiNO_3$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$  у кількості 0,003 мас. %. Синтез проводили на повітрі за  $950\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 30 годин. Дослідження морфології одержаних порошків проводили методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Показано, що на розмір зерен синтезованих порошків більшою мірою впливає розмір катіона, який заміщує  $Zn^{2+}$ , ніж наявність мінералізатору з низькою температурою плавлення. Досліджені аніони не впливають на процес синтезу: так при додаванні  $ZnSO_4$  розмір одержаних зерен подібний до номінально чистого синтезованого  $ZnWO_4$ . При легуванні  $Li^+$ , який є меншим від  $Zn^{2+}$  на 20%, не залежно від аніонної складової, середній розмір зерна збільшується у 4 рази. При легуванні  $Rb^+$  та  $Cs^+$ , які майже вдвічі більше від  $Zn^{2+}$ , спостерігається зростання зерен у 20 разів, що говорить про значне розпушення кристалічної ґратки утвореними нульмерними дефектами, що сприяє кращій дифузії реагентів та прискоренню процесу синтезу. Дослідження рентгенолюмінесценції показало подібність спектрів синтезованих порошків  $ZnWO_4:Me^+$  до спектру монокристала  $ZnWO_4$ , що відповідає свіченню автолокалізованого екситона на оксіаніонном комплексі  $WO_6^{6-}$ . Інтенсивність полос зростає відповідно до збільшення катіонного радіусу легуючої домішки:  $Li^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$ . Максимальна інтенсивність рентгенолюмінесценції спостерігається для мікропорошку  $ZnWO_4:Cs^+$ , яка вдвічі перевищує інтенсивність нелегованого мікропорошка  $ZnWO_4$ . Це обумовлюється достатньо високим ступенем деформації структури центру свічення  $WO_6^{6-}$ , впливаючи тим самим на люмінесцентні властивості матеріалу. Композиційні зразки на основі синтезованих порошків виготовляли з використанням в якості зв'язуючого оптичного синтетичного каучуку СКТН в кількості 50 мас.%. Результати вимірювання відносного світлового виходу композиційних сцинтиляторів на основі  $ZnWO_4:Me^+$  корелюють з результатами вимірювань інтенсивності рентгенолюмінесценції синтезованих порошків і зростають зі збільшенням радіуса легуючого катіона. Вимірювання рівня післясвічення показало, що застосування методу гетеровалентного легування, а саме  $Me^+$ , є дієвим шляхом покращення сцинтиляційних параметрів кристалічних матеріалів. Композиційні сцинтилятори на основі  $ZnWO_4:Cs^+$  та  $ZnWO_4:Rb^+$  демонструють значення світлового виходу та післясвічення

на рівні композиту з розмеленого монокристалу  $ZnWO_4$ , та не гірше монокристалічного зразка  $ZnWO_4$ . Отримані матеріали є перспективними для застосування в сцинтиляційних детекторах комп'ютерної томографії та пристроїв цифрової радіографії.

**Ключові слова:**  $ZnWO_4$ ,  $ZnWO_4:Me^+$ , світловий вихід, післясвічення, композиційний сцинтилятор, синтез  $ZnWO_4$ , рентгенолюмінесценція  $ZnWO_4$ .

**Як цитувати:** Тинькова В.С., Тупіцина І.А., Якубовська Г.Г., Сідельнікова Л.Ю., Третяк С.О., Ополонін О.Д. Композиційні сцинтилятори на основі мікропорошків  $ZnWO_4:Me^+$ , отриманих методом твердофазного синтезу. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 31-40. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04>

**In cites:** Tinkova V., Tupitsyna I., Yakubovskaya A., Sidelnikova L., Tretiak S., Opolonin A. Composite scintillators based on  $ZnWO_4:Me^+$  micropowders obtained by solid-state synthesis. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 31-40. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04> (in Ukrainian)

## ВСТУП

Вольфрамат цинку ( $ZnWO_4$ ) – відомий ефективний люмінофор та сцинтилятор, сцинтиляційні властивості якого неодноразово досліджувалися [1-5].  $ZnWO_4$  є перспективним матеріалом для заміни токсичного вольфрамату кадмію ( $CdWO_4$ ) завдяки унікальній сукупності своїх властивостей: великі значення щільності ( $7,84 \text{ г/см}^3$ ) та ефективного атомного номера (61), мала радіаційна довжина, а також близькі до параметрів вольфрамату кадмію сцинтиляційні властивості [6]. Сцинтилятори на основі  $ZnWO_4$  можуть застосовуватись у детекторах рентгенівського, гамма- та нейтронного випромінювання для систем безпеки та неруйнівного контролю. На сьогодні розроблено технологічні методи вирощування об'ємних монокристалів  $ZnWO_4$ , досліджено люмінесценцію та сцинтиляційні властивості матеріалу з урахуванням його високої поглинаючої здатності іонізуючого випромінювання та сцинтиляційної ефективності [7-10]. Останнім часом  $ZnWO_4$  став предметом широких досліджень, спрямованих на оптимізацію його сцинтиляційних характеристик [11-16].

Нещодавно почався розвиток нового напрямку сцинтиляційного матеріалознавства – розробка композиційних матеріалів, які можуть з успіхом конкурувати з монокристалами у низці технічних галузей, наприклад, цифрової радіографії та інших, де застосовуються сцинтиляційні елементи невеликої товщини [17, 18]. Композиційний сцинтилятор являє собою гетерогенну структуру, що складається з дисперсного наповнювача та оптично-прозорого середовища, наприклад оптичних полімерів. Шляхом оптимізації технологічних параметрів виготовлення таких матеріалів можна керувати функціональними характеристиками готового продукту. До того ж технологія отримання композиційних сцинтиляторів є більш простою та менш витратною у порівнянні з вирощуванням монокристалів та виготовленням з них сцинтиляційних елементів. Окрім цього композиційні сцинтилятори мають низку переваг перед об'ємними монокристалами, зокрема відсутність обмежень лінійних розмірів, високу однорідність сцинтиляційних параметрів, що виключає необхідність пікселювання

композиційного сцинтилятора для багатоканальних фотодетектуючих пристроїв.

На сьогоднішній день існує велика кількість композиційних та гібридних сцинтиляторів, в якості дисперсного люмінесцентного наповнювача яких використовуються як синтезовані нанопорошки [19, 20] так і мікропорошки, отримані методом розмелу сцинтиляційних кристалів [21]. Такі сцинтилятори можуть бути застосовані у пристроях цифрової радіографії [22], медичної візуалізації [23], для систем реєстрації нейтронів [24-26], для розділення та реєстрації  $\alpha$ -частинок та  $\gamma$ -квантів [27], та навіть розділення  $\gamma$ -променів та швидких нейтронів [28].

Перспективність плівкового сцинтилятора на основі мікропорошку  $ZnWO_4$ , отриманого методом розмелу монокристалу була продемонстрована у роботах [29, 30]. Однак такі композиційні сцинтилятори мають вагомий недолік – висока вартість наповнювача (розмеленого монокристалу), що є стримуючим фактором їх широкого застосування. Тому постає питання розробки метода отримання сцинтиляційних мікро- чи нанопорошків  $ZnWO_4$  без вирощування та подальшого розмелу монокристалів.

У роботах [31, 32] показана перспективність використання альтернативного розмелу способу отримання мікророзмірного порошку  $ZnWO_4$ . Світловий вихід композиту, на основі  $ZnWO_4$ , одержаного методом твердофазного синтезу з додаванням мінералізатора ( $0,1 \text{ мас. \% LiNO}_3$ ), є на рівні композиту з розмеленого монокристалу (табл. 1). Однак за рівнем післясвічення цей матеріал поступається еталону майже у 3 рази, тому методика отримання порошку потребує доробки.

Одним серед найпоширеніших методів керування фізичними та оптичними властивостями матеріалу є ізо- чи гетеровалентне легування. Для монокристалів  $ZnWO_4$  раніше було показано позитивний ефект від додавання  $Me_2O$  та  $ZnF_2$  до сировинної суміші – спостерігалось підвищення світлового виходу, покращення значення енергетичного розділення та рівня післясвічення [33]. У роботі [34] показана залежність оптичних властивостей від домішкового складу монокристалу: такі п'ятивалентні іони як  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  та  $Ta^{5+}$  або  $Fe^{3+}$  утворюють пари точкових дефектів

з компенсованим зарядом, сприяючи зменшенню центрів забарвлення.

У напрямку синтезу мікропорошків  $ZnWO_4$  та покращення їх функціональних властивостей є багато робіт, у яких досліджувався вплив легуючої домішки на фотолюмінесценцію. Так, наприклад, автори [35] повідомили, що додавання іонів  $Li^+$ ,  $F^-$ , і  $Cl^-$  із солей амонію до матриці призводить до істотного збільшення інтенсивності власного блакитного випромінювання в  $ZnWO_4$ . Також відомо, що легування  $ZnWO_4$  іонами  $Ca^{2+}$  може збільшити вихід сцинтиляційного світла зразків [36]. У випадку додавання лужних металів спостерігалось, що спільне легування  $Li_2CO_3$ ,  $Sm^+$  і  $B^+$  дозволило покращити інтенсивність фотолюмінесценції. А при легуванні солями натрію ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ) відбувається деформація структури комплексу  $WO_6$ , що зменшує світловий вихід [37]. У роботі [38] показано, що лужні метали з великим іонним радіусом ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) посилюють випромінювання власної люмінесценції в синій області спектру, особливо сульфати цих елементів здатні змінювати люмінесцентну активність зразків. Проте дослідження люмінесценції проводилися лише за фотозбудженням, оскільки застосування синтезованих порошків передбачає їх використання в якості фотокаталізаторів для систем очищення стокових вод, лазерного матеріалу та оптоелектронної техніки [39-43]. Питання щодо синтезу порошків  $ZnWO_4$  з покращеними сцинтиляційними характеристиками, які можуть застосовуватись у приладах цифрової радіографії чи в якості детекторів іонізуючого випромінювання залишається актуальною технологічною задачею.

#### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Мікропорошки  $ZnWO_4$  отримували методом твердофазного синтезу з еквімолярної суміші оксидів  $ZnO$  (99,995%) та  $WO_3$  (99,99 %). Легуючі домішки ( $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ) вводили у складі сульфатів:  $Li_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$  у кількості 0,003 мас. %. Додатково досліджували залежність морфології та функціональних характеристик синтезованого  $ZnWO_4$  від аніонів та катіонів, що вводилися, для чого були виготовлені зразки з додаванням  $LiNO_3$  та  $ZnSO_4$  у тих самих концентраціях. Синтез проводили за температури 950 °C протягом 30 годин на повітрі. Необхідні умови синтезу забезпечували за допомогою камерної печі типу СНОЛ-40/1300, яка має номінальну потужність 4,6 кВт та температуру в робочому просторі 1300 °C.

Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції проводили на спектрометричному комплексі КСВУ-23. В якості випромінювача використовували рентгенівський апарат типу РЕІС-І ( $U_a \leq 40$  кеВ,  $I_a \leq 50$   $\mu$ А). Зразок встановлювали безпосередньо на аноді трубки. В якості

реперного зразка використовували монокристалічну пластину  $ZnWO_4$  розміром 10×10×2 мм.

Морфологію мікрокристалітів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою растрового електронного мікроскопу з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналіза РЕМ-106.

Композиційні зразки (рис.1) виготовляли з використанням оптично прозорого зв'язуючого (СКТН) та синтезованих мікропорошків в якості наповнювача (50 мас.%). В'язку суміш клею та наповнювача виливали у фторопластові форми з внутрішнім розміром  $\varnothing 30 \times 2$  мм, після чого проводили обробку у вакуумній шафі для видалення надлишкового повітря у робочій масі. Далі залишали форми на повітрі 24-48 годин для полімеризації.

Вимірювання світлового виходу зразків проводили у скануючому режимі з кроком 3 мм за оптичною схемою на просвіт. Рентгенівське джерело ІРІ ( $U=100$  кВ). Похибка вимірювань 12%. Монокристалічний зразок  $ZnWO_4$  розмірами 10×10×2 мм використовували в якості еталону порівняння та реперу у кожній серії вимірювань.

Рівень післясвічення визначали за допомогою вимірювального комплексу, що включає імпульсне рентгенівське джерело RAPAN 200/100 ( $U_a=130-180$  кВ, час опромінення 2 с), контролер, Si-фотодіод S8594, вольт-амперний перетворювач, мультиплексор, аналого-цифровий перетворювач, комп'ютер із відповідним програмним забезпеченням. Похибка вимірювань становила 10 %.

#### РЕЗУЛЬТАТИ

Радіус іона відіграє значну роль при створенні твердого розчину заміщення, як у випадку ізовалентного так і у випадку гетеровалентного ізоморфізма. В наших дослідженнях катіони легуючої домішки  $Me^+$  в кристалічній ґратці  $ZnWO_4$  заміщують  $Zn^{2+}$ , причому катіонний радіус зростає у ряду  $Li^+ \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Rb^+ \rightarrow$

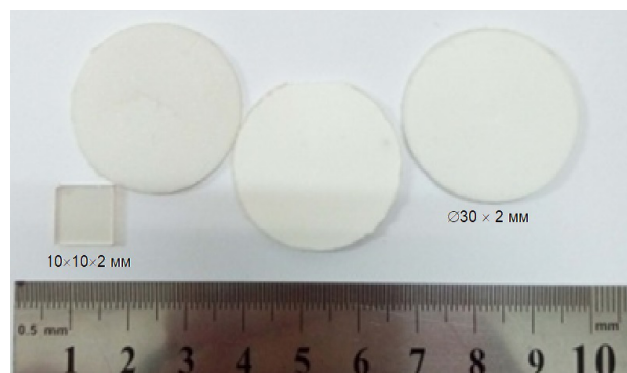


Рис. 1. Зразки композиційних сцинтиляторів.

Fig. 1. Samples of composite scintillators.



$Cs^+$  (0,68 нм, 0,83 нм, 1,49нм та 1,65нм відповідно). В цій роботі було досліджено вплив легування вольфраму цинку солями одновалентних металів на його сцинтиляційні характеристики.

1. Морфологія синтезованих порошків  $ZnWO_4:Me^+$ . Деякі досліджувані в роботі солі, які додавались до  $ZnO+$

$WO_3$  при синтезі твердофазним методом мікропорошків  $ZnWO_4$ , характеризуються температурою плавлення майже на рівні ( $T_{пл}(Li_2SO_4) = 859\text{ }^\circ C$ ) або вищою ( $T_{пл}(Rb_2SO_4) = 1066\text{ }^\circ C$  та  $T_{пл}(Cs_2SO_4) = 1019\text{ }^\circ C$ ) від температури синтезу вольфраму цинку ( $950\text{ }^\circ C$ ) та не розкладаються під час термообробки. Це відрізняє їх

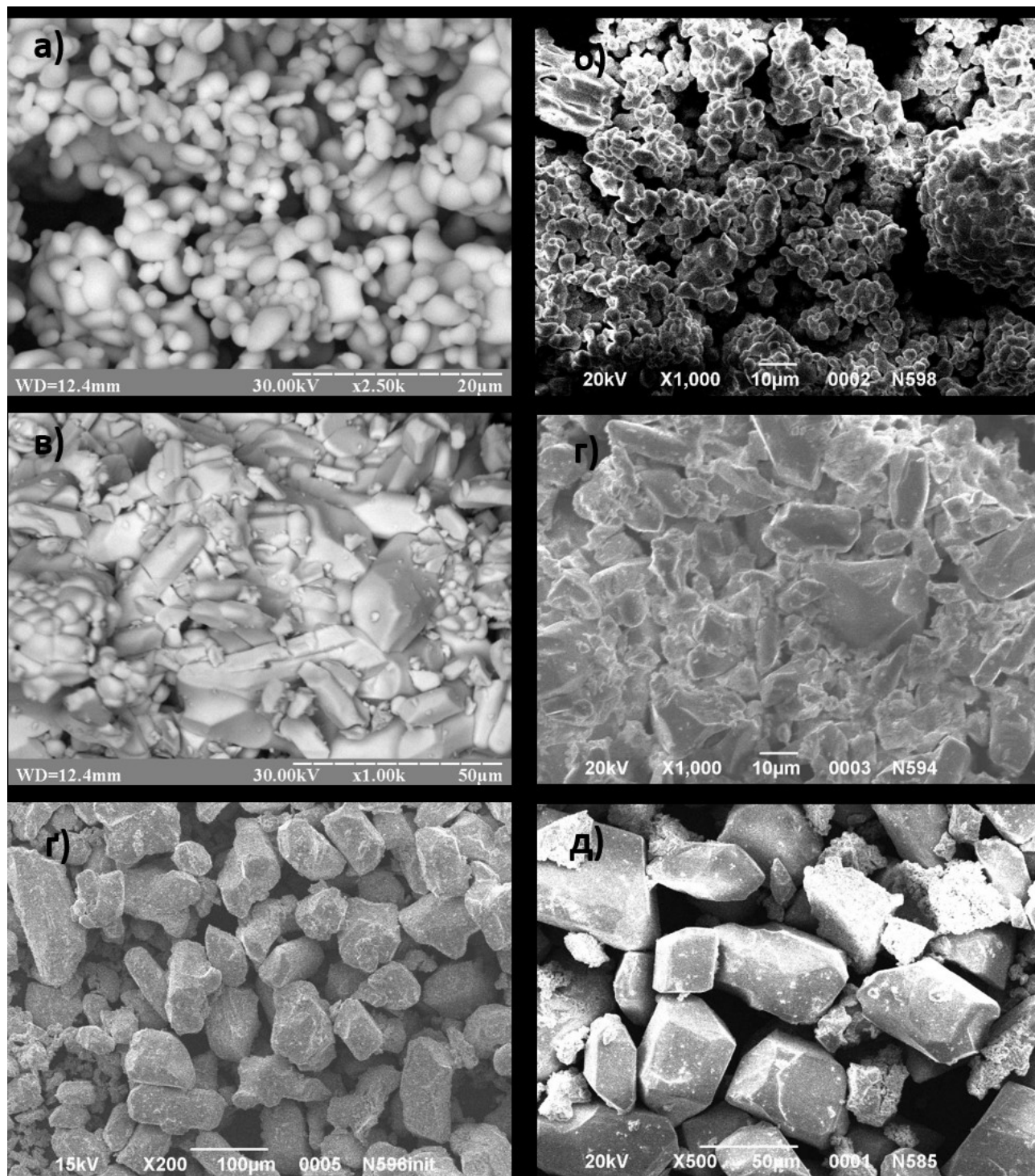
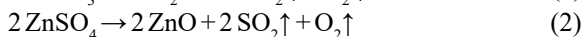
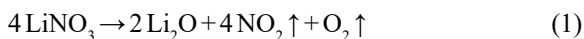


Рис. 2. СЕМ-зображення мікропорошків, синтезованих з: а) еквімолярної суміші  $ZnO+WO_3$ , б)  $ZnO+WO_3+ZnSO_4$ , в)  $ZnO+WO_3+LiNO_3$ , г)  $ZnO+WO_3+Li_2SO_4$ , р)  $ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$ , д)  $ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$ .

Fig. 2. SEM-image of micropowders synthesized from: a) an equimolar mixture of  $ZnO+WO_3$ , b)  $ZnO+WO_3+ZnSO_4$ , c)  $ZnO+WO_3+LiNO_3$ , d)  $ZnO+WO_3+Li_2SO_4$ , e)  $ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$ , e)  $ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$ .

від  $\text{LiNO}_3$  та  $\text{ZnSO}_4$ , які плавляться за температурами  $253\text{ }^\circ\text{C}$  та  $680\text{ }^\circ\text{C}$  відповідно завдяки чому можуть відігравати роль мінералізатору процесу, утворюючи розплав, який сприяє кращій дифузії реагентів, росту зерен та прискоренню протікання реакції.  $\text{LiNO}_3$  та  $\text{ZnSO}_4$  розкладаються за реакціями 1 та 2 відповідно [44, 45]:

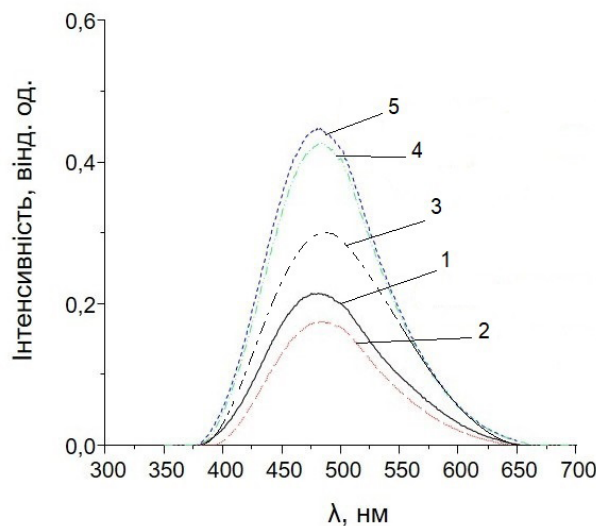


При розкладанні солей в обох випадках утворюється окислювальна атмосфера, яка перешкоджає відновленню вольфрама до п'ятивалентного стану, який характеризується низькою реакційною здатністю [46].

Результати досліджень морфології отриманих порошків наведено на рис. 2. Показано, що порошки  $\text{ZnWO}_4$ , синтезовані з еквімолярної суміші оксидів, сягають 2-5 мкм (рис. 2 а). Зерна подібного розміру отримані за додаванням  $\text{ZnSO}_4$  (рис. 2 б). В результаті легування вольфрамату цинку  $\text{Li}^+$  відбувається збільшення середнього розміру зерна до 20 мкм, незалежно від форми його введення:  $\text{LiNO}_3$  чи  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (рис. 2 в та 2 г відповідно). У випадку додавання  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  спостерігається зростання зерен приблизно у 20 разів відносно чистого  $\text{ZnWO}_4$ : середній розмір зерна  $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$  складає 80-100 мкм, а  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$  - 100-120 мкм (рис. 2 г, д). Це говорить про те, що нульмерні дефекти, що утворюються, а саме заміщення  $\text{Zn}^+$  катіоном більшого розміру ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), розпушують ґратку, створюючи кращі умови дифузії ніж розплав, що утворюється під час синтезу з додаванням легкоплавких солей ( $\text{LiNO}_3$  та  $\text{ZnSO}_4$ ) і змочує продукти реакції. Таким чином додавання солей одновалентних катіонів великого радіусу до вихідної сировинної суміші прискорює перетворення вихідних компонентів на продукт реакції, зростання зерен та процес твердофазного синтезу в цілому. Спираючись на ці дані можна сказати, що розмір зерна синтезованого мікропорошку майже не залежить від аніонного складу легуючої домішки. І в залежності від того, катіоном якого розміру буде заміщений  $\text{Zn}^{2+}$  у катіонній підґратці  $\text{ZnWO}_4$ , буде змінюватись і дисперсія синтезованого порошку.

2. Рентгенолюмінесценція мікропорошків  $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$ . Спектри рентгенолюмінесценції отриманих мікропорошків  $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$  демонструють їх подібність до свічення монокристалічного зразка  $\text{ZnWO}_4$  з положенням максимумів близько 490 нм (рис. 3), що пов'язується з релаксацією збудження на автолокалізованому екситоні, а саме з перенесенням заряду між 2p-орбітальми O і порожніми 5d-орбітальми W [13,47, 48].

Подальший аналіз спектрів отриманих зразків говорить про те, що інтенсивність свічення легованих зразків  $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$  вище ніж у синтезованого  $\text{ZnWO}_4$  і зростає із збільшенням радіусу катіону, що вводиться. Так максимальна інтенсивність свічення спостерігається для зразків, легованих  $\text{Rb}^+$  та  $\text{Cs}^+$ , яка майже вдвічі перевищує інтенсивність свічення нелегованого зразка. Інтенсивність  $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$  нижче на 20 % від  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ , але також вища відносно нелегованого зразка. Ці результати можуть свідчити про те, що деформація ґратки при заміщенні цинку  $\text{Rb}^+$  та  $\text{Cs}^+$ , іонами з достатньо великими радіусами, призведе до більш ефективного перетворення збудження в свічення. Деякі дослідження [49, 50] пояснюють, що фотоломінесценція вольфрамового комплексу виникла в результаті впливу дефектів, таких як кисневі вакансії та міжвузлові атоми. На основі отриманих у нашій роботі результатів можна заключити, що іони лужних металів  $\text{Me}^+$ , які заміщують  $\text{Zn}^{2+}$ , створюючи кисневу вакансію для компенсації заряду двох таких центрів, деформують структуру  $\text{WO}_6$  і знижують ступінь структурної досконалості в  $\text{ZnWO}_4$ , а це, в свою чергу, впливає на люмінесцентні властивості матеріалу. Згідно з відповідними дослідженнями [51], кисневі вакансії можуть з'являтися в різних зарядових станах у невпорядкованій ґратці, таких як  $[\text{WO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^\times]$  і  $[\text{ZnO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^\times]$  або  $[\text{WO}_4 \cdot 2\text{V}_\text{o}^\times]$  і  $[\text{ZnO}_4 \cdot 2\text{V}_\text{o}^\times]$ . У випадку ізовалентного заміщення, вакансії можуть захоплювати електрони і створювати F-центри забарвлення, які стають зарядово-нейтральними за відношенням до ґратки. У випадку



*Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції монокристалу  $\text{ZnWO}_4$  (1) та синтезованих мікропорошків:  $\text{ZnWO}_4$  (2),  $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$  (3),  $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$  (4),  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$  (5).*

*Fig. 3. X-ray luminescence spectra of  $\text{ZnWO}_4$  single crystal (1) and synthesized micropowders:  $\text{ZnWO}_4$  (2),  $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$  (3),  $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$  (4),  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$  (5).*

гетеровалентного заміщення, наприклад  $Me^+$ , вакансія кисню компенсує недостачу позитивного заряду  $Me^+_{Zn^{2+}}$  та створює стабільний комплекс  $[Me^+_{Zn^{2+}} - V_O - Me^+_{Zn^{2+}}]$ , що сприяє створенню F центрів забарвлення.

Крім того ці кисневі вакансії індукують генерацію нових енергетичних станів у забороненій зоні, що приписують структурі  $[WO_6]$  і  $[ZnO_6]$ . У роботі [40] показано, що іони лужних металів, такі як  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , які мають більші іонні радіуси, ніж  $Zn^{2+}$ , можуть змінити симетрію структури  $WO_6$ , що впливає на оптичний перехід між d- орбітальною W і p-орбітальною атомів O. Введення катіону меншого від  $Zn^{2+}$ , катіону  $Li^+$ , призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Результати наших досліджень добре корелюють з цими даними: спостерігається підвищення люмінесценції

порошків, отриманих з використанням сульфатів  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  та  $Li^+$ , останній серед яких, демонструє найменше значення інтенсивності рентгенолюмінесценції.

3. Сцинтиляційні параметри композиційних зразків на основі синтезованих мікропорошків  $ZnWO_4:Me^+$ . Результати вимірювань світлового виходу та рівня післясвічення композиційних сцинтиляторів на основі синтезованих  $ZnWO_4$  та  $ZnWO_4:Me^+$  відносно еталону – композиту з розмеленого монокристалу  $ZnWO_4$  наведені у табл. 2. Показано, що композиційний зразок на основі нелегованого  $ZnWO_4$ , одержаного методом твердофазного синтезу, демонструє значення світлового виходу вдвічі менше від еталону. В результаті легування порошків  $ZnWO_4$  спостерігається зростання значення світлового виходу композиційних зразків зі

*Таблиця 1*

Сцинтиляційні характеристики монокристала та композиційних матеріалів з наповнювачем, отриманим різними методами

*Table 1*

Scintillation characteristics of a single crystal and composite materials with a filler obtained by different methods

№	Зразок	Відносний світловий вихід, %	Післясвічення, %		
			3 мс	5 мс	20 мс
1	$ZnWO_4$ монокристал (м-д Чохральського)	71	0,210	0,130	0,088
2	$ZnWO_4$ (розмел монокристалу)	100	0,140	0,068	0,045
3	$ZnWO_4$ (твердо-фазний синтез: $ZnO+WO_3$ )	46	0,169	0,0151	0,098
4	$ZnWO_4$ (твердофазний синтез: $ZnO+WO_3+LiNO_3$ (0,1 мас.% $LiNO_3$ ))	97	0,361	0,258	0,211

*Таблиця 2*

Сцинтиляційні параметри монокристала та композитів на основі синтезованих  $ZnWO_4:Me^+$

*Table 2*

Scintillation parameters of single crystal and composites based on synthesized  $ZnWO_4:Me^+$

Наповнювач композиту, вихідна сировина	Післясвічення, %			Відносний світловий вихід, %
	3 мс	5 мс	20 мс	
$ZnWO_4$ монокристал	0,210	0,130	0,088	70
$ZnWO_4$ розмелений монокристал	0,175	0,159	0,101	100
$ZnWO_4$ ( $ZnO+WO_3$ )	0,169	0,0151	0,098	46
$ZnWO_4$ ( $ZnO+WO_3+Li_2SO_4$ )	0,307	0,233	0,104	66
$ZnWO_4$ ( $ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$ )	0,099	0,089	0,063	86
$ZnWO_4$ ( $ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$ )	0,099	0,091	0,063	103



збільшенням катіонного радіусу легуючої домішки у такій послідовності:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Rb}_2\text{SO}_4 > \text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Останній,  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ , за світловим видихом може бути порівняний з композитом на основі розмеленого монокристалу  $\text{ZnWO}_4$ .

Значення світлового виходу композиційних сцинтиляторів на основі мікропорошків  $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$  корелюють з інтенсивністю рентгенолюмінесценції і збільшуються із зростанням іонного радіусу легуючого катіона. Краще значення світлового виходу спостерігається для зразка  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ , яке склало 103% відносно виготовленого з розмеленого монокристалу зразка та майже вдвічі перевищує світловий вихід композиту на основі номінально чистого синтезованого  $\text{ZnWO}_4$ . До того ж значення світлового виходу композиційних зразків на основі легуваних порошків є на рівні, або перевищують значення монокристалічного зразка, що обумовлюється різними факторами, у тому числі, умовами світлозбору [32].

Вимірювання рівня післясвічення у мілісекундному діапазоні показує, що зразки, легувані  $\text{Rb}^+$  та  $\text{Cs}^+$ , характеризуються рівнем післясвічення порівняним із монокристалічним  $\text{ZnWO}_4$ , що, до того ж, є на порядок краще від синтезованого раніше мікропорошку з додаванням  $\text{LiNO}_3$  в якості мінералізатора (зразок 4, табл. 1). Це пов'язано зі зміною структури точкових дефектів кристалічної ґратки  $\text{ZnWO}_4$  при гетеровалентному заміщенні, що перешкоджає створенню центрів захоплення носіїв заряду, які відповідають за післясвічення в мілісекундному діапазоні. Таким чином, обраний підхід покращення сцинтиляційних характеристик синтезованих мікропорошків  $\text{ZnWO}_4$  показав позитивні результати та потребує подальших досліджень у цьому напрямку.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено можливість оптимізації

сцинтиляційних параметрів мікропорошків  $\text{ZnWO}_4$ , отриманих методом твердофазного синтезу, шляхом гетеровалентного легування.

2. Показано, що аніонна частина досліджених сполук ( $\text{NO}_3^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ ), яка вводиться, майже не впливає на розмір гранул синтезованого порошку (середній розмір зерна з додаванням  $\text{LiNO}_3$  та  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  майже однаковий – 20 мкм). При цьому спостерігається інтенсивне зростання зерен при введенні катіонів більшого розміру (до 100-120 мкм при додаванні  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ).

3. Показана кореляція між радіусом катіона, що вводиться, та інтенсивністю рентгенолюмінесценції синтезованих порошків: інтенсивність свічення зростає зі збільшенням іону, який заміщує  $\text{Zn}^{2+}$ , що пов'язується із різним ступенем деформації центрів свічення в результаті легування.  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$  характеризується найвищою інтенсивністю рентгенолюмінесценції серед отриманих зразків, що є вдвічі сильнішою від нелегованого  $\text{ZnWO}_4$  та від монокристалічного зразка.

4. Розроблені композиційні сцинтилятори на основі мікропорошків  $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$  та  $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$  демонструють світловий вихід та післясвічення на рівні композиту з розмеленого монокристалу  $\text{ZnWO}_4$ , та не гірше від монокристалічного зразка вольфрамату цинку.

5. Розроблено технологічний підхід отримання люмінесцентних мікропорошків  $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$  з покращеними сцинтиляційними характеристиками, які є перспективними для застосування в сцинтиляційних детекторах комп'ютерної томографії та пристроїв цифрової радіографії.

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. B.C. Grabmaier. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-31, 372 (1984)
2. H. Grassman. J. Lumin., 33, 109 (1895)
3. S.E. Derenzo, W.W. Moses Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Editions Frontières, Gif-sur-Yvette (1993), p. 125
4. S.E. Derenzo. IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record, 1, 143 (1991)
5. M. Ishi, M. Kobayashi. Prog. Cryst. Growth Charact., 23, 245 (1991)
6. M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski. IEEE Trans. Nucl. Sci. 45(3), 472, 7 (1998)
7. K. Takagi. J. Cryst. Growth (1981)

## REFERENCES

1. B.C. Grabmaier. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-31, 372 (1984)
2. H. Grassman. J. Lumin., 33, 109 (1895)
3. S.E. Derenzo, W.W. Moses Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Editions Frontières, Gif-sur-Yvette (1993), p. 125
4. S.E. Derenzo. IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record, 1, 143 (1991)
5. M. Ishi, M. Kobayashi. Prog. Cryst. Growth Charact., 23, 245 (1991)
6. M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski. IEEE Trans. Nucl. Sci. 45(3), 472, 7 (1998)
7. K. Takagi. J. Cryst. Growth (1981)

8. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 935, 89 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
9. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 626, 31 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.027>
10. Y.C. Zhu. Nucl. Instr. and Meth. A, 244, 3, 579 (1986)
11. D. Spassky. Opt. Mater. 36, 10, 1660 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.039>
12. N.R. Krutyak. J. Lumin. 144, 105 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.042>
13. V. Nagirnyi. Radiat. Eff. Defects Solids, 52, 16 (2002), [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(02\)00740-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(02)00740-4)
14. H. Kraus. Phys. Stat. Sol., A 204, 730 (2007), <https://doi.org/10.1002/pssa.200622331>
15. F.A. Danevich. Phys. Stat. Sol., A 205, 335 (2008)
16. L.L. Nagornaya. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-55, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
17. M. Gandini. Nat. Nanotech., 18,17 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0683-8>
18. K.J. Wilson. Scientific Reports., 29, 10, 115 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y>
19. R. Abolhasan. Scientific Reports. 17, 80, 167 (2018), <https://doi.org/10.1353/isl.2018.0010>
20. E.A. McKigney. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B: 579(1), 15 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.004>
21. P. Büchele. Nat. Photonics. 12, 838 (2015), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.216>
22. Ya. Gerasymov. Opt. Mater. 109,110305 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110305>
23. Q. Li. Opt. Mater. 102, 109805(2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109805>
24. T.C. Wu. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 101(6), 42 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164265>
25. A.Yu. Boyarintsev. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 1, 982, 164583 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164583>
26. Yu. Boyarintsev. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 21, 930, 180 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.100>
27. V. Govindan. J. Cryst. Growth. 1, 531, 125344 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125344>
28. B.W. Wiggins. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 915, 17, 23 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.165>
29. V.D. Ryzhikov, № a 2014 12679, ap. d.: 25.11.2014, publ. d. 25.08.2015 (UA)
30. V. Litychevskiy. Func. Mater. 2, 126, 203 (2011), <https://doi.org/10.15407/scin12.06.039>
31. V.D. Ryzhikov. Func. Mater. 25, 1, 172 (2018), <https://doi.org/10.15407/fm25.01.172>
32. V.S. Tinkova. Tech. Konstr. ekstr. Appar.: Materials of electronics. 1,2, 40 (2019)
33. L.L. Nagornaya. IEEE Trans Nucl Sci. 55, 3, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
8. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 935, 89 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
9. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 626, 31 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.027>
10. Y.C. Zhu. Nucl. Instr. and Meth. A, 244, 3, 579 (1986)
11. D. Spassky. Opt. Mater. 36, 10, 1660 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.039>
12. N.R. Krutyak. J. Lumin. 144, 105 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.042>
13. V. Nagirnyi. Radiat. Eff. Defects Solids, 52, 16 (2002), [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(02\)00740-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(02)00740-4)
14. H. Kraus. Phys. Stat. Sol., A 204, 730 (2007), <https://doi.org/10.1002/pssa.200622331>
15. F.A. Danevich. Phys. Stat. Sol., A 205, 335 (2008)
16. L.L. Nagornaya. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-55, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
17. M. Gandini. Nat. Nanotech., 18,17 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0683-8>
18. K.J. Wilson. Scientific Reports., 29, 10, 115 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y>
19. R. Abolhasan. Scientific Reports. 17, 80, 167 (2018), <https://doi.org/10.1353/isl.2018.0010>
20. E.A. McKigney. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B: 579(1), 15 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.004>
21. P. Büchele. Nat. Photonics. 12, 838 (2015), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.216>
22. Ya. Gerasymov. Opt. Mater. 109,110305 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110305>
23. Q. Li. Opt. Mater. 102, 109805(2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109805>
24. T.C. Wu. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 101(6), 42 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164265>
25. A.Yu. Boyarintsev. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 1, 982, 164583 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164583>
26. Yu. Boyarintsev. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 21, 930, 180 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.100>
27. V. Govindan. J. Cryst. Growth. 1, 531, 125344 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125344>
28. B.W. Wiggins. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 915, 17, 23 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.165>
29. V.D. Ryzhikov, № a 2014 12679, ap. d.: 25.11.2014, publ. d. 25.08.2015 (UA)
30. V. Litychevskiy. Func. Mater. 2, 126, 203 (2011), <https://doi.org/10.15407/scin12.06.039>
31. V.D. Ryzhikov. Func. Mater. 25, 1, 172 (2018), <https://doi.org/10.15407/fm25.01.172>
32. V.S. Tinkova. Tech. Konstr. ekstr. Appar.: Materials of electronics. 1,2, 40 (2019)
33. L.L. Nagornaya. IEEE Trans Nucl Sci. 55, 3, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>

34. Watterich. Solid State Commun. 88, 8, 619 (1993), [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90063-s](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90063-s)
35. R. Dafinova. J. Lumin. 75, 51 (1997), [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00105-1)
36. H. Kraus. Phys. Stat. Sol. 204, 3, 730 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.10.099>
37. H.D. Jenkins. J. Chem. Educ. 56, 576 (1979)
38. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 207, 333 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.025>
39. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 197, 131 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.018>
40. L. Li. J.Lumin. 117, 16, 377 (2020), <https://doi.org/10.23947/interagro.2020.1.318-322>
41. M. Pawlikowska M. Ceram. Int. 1, 3, 14135 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.154>
42. G. Huang. Mater. Sci. Eng.: B. 139, 2, 20 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.009>
43. G.B. Kumar. Ceram. Int.1, 36, 199 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.005>
44. В. П. Глушко. Термические константы веществ: Справочник, ВИНТИ АН СССР, М. (1982), 368 с.
45. Р. А. Лидин. Справочник по неорганической химии, Химия, М. (1987), 320 с.
46. Г. А. Бабич. Полярографические исследования восстановительной способности нестехиометрического оксида вольфрама (VI), РМФ, М. (1994), 317 с.
47. A.E. Ovechkin. Phys. Status Solidi A, 16, 103, 285 (1987), <https://doi.org/10.1002/pssa.2211030133>
48. I.A. Tupitsyna. Func.Mater. 23, 4, 535 (2016), <https://doi.org/10.15407/fm23.04.357>
49. B. Ding. Sci. Rep. 5, 1, 43 (2015), <https://doi.org/10.1038/srep09443>
50. Magrasó. J. Mater. Chem. A. 2, 32, 12630 (2014), <https://doi.org/10.1039/c4ta00546e>
51. P. F. S. Pereira. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3, 1923 (2018), <https://doi.org/10.1039/c7cp07354b>

## COMPOSITE SCINTILLATORS BASED ON $ZnWO_4:ME^+$ MICROPOWDERS OBTAINED BY SOLID-STATE SYNTHESIS

**V. S. Tinkova, I. A. Tupitsyna, A. G. Yakubovskaya,  
L. Yu. Sidelnikova, S. O. Tretiyak, O. D. Opolonin**

*Інститут сцинтиляційних матеріалів, Україна, 61072, м. Харків, пр. Науки, 60*

Submitted February 17, 2022; Revised March 25, 2022; Accepted March 27, 2022

The paper considers the possibility of using the method of heterovalent doping to improve the functional characteristics (light output and afterglow level) of composite scintillators based on  $ZnWO_4$  micropowder obtained by solid-state synthesis.  $LiNO_3$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$  were added to the mixture of initial  $ZnO$  and  $WO_3$  oxides in the amount of 0.003 wt. %. The synthesis was carried out in air at a temperature of 950 °C for 30 hours. The study of the morphology of the obtained powders was carried out by scanning electron microscopy (SEM). It has been shown that the grain size of the synthesized powders dependence on a greater extent by the radius of the cation replacing  $Zn^{2+}$  than by the presence of a mineralizer with a low melting point. The studied anions do not affect the synthesis process, and when  $ZnSO_4$  is added, the size of the obtained grains is similar to the nominally pure synthesized  $ZnWO_4$  (2-5  $\mu m$ ). When  $ZnWO_4$  is doped with 20% less  $Li^+$  relative to  $Zn^{2+}$ , regardless of the form of introduction (anionic component), the average grain size increases by 4 times. When  $ZnWO_4$  doped with  $Rb^+$  and  $Cs^+$ , which are twice as large as  $Zn^{2+}$ , grains increase by a factor

of 20. It happened because of a significant loosening of the crystal lattice formed by zero-dimensional defects, which contributes to better diffusion of reagents and acceleration of the synthesis process. The study of X-ray luminescence showed that the spectra of the synthesized powders coincide in terms of the peak position with the spectrum of the  $ZnWO_4$  single crystal, which corresponds to the emission on the  $WO_6^{6-}$  oxyanion complex. The intensity of the bands increases with increasing dopant's cationic radius:  $Li^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$ . The maximum X-ray luminescence intensity is observed for the  $ZnWO_4:Cs^+$  micropowder, which is two times higher than the intensity of the undoped  $ZnWO_4$  micropowder. This is due to a rather high degree of deformation of the structure of the  $WO_6$  emission center, which, in turn, affects the luminescent properties of the material. Composite samples based on the synthesized micropowders were prepared using SKTN optically transparent rubber as a binder in an amount of 50 wt.%. The results of measurements of the relative light output of composite scintillators based on  $ZnWO_4:Me^+$  correlate with the results of measurements of the X-ray luminescence intensity of the synthesized powders. An increase in the value of the light output with an increase in the radius of the dopant cation is observed. Measurement of the afterglow level showed that the use of the heterovalent doping method, namely  $Me^+$  in our work, is an effective way to improve the scintillation parameters of crystalline materials. Composite scintillators based on  $ZnWO_4:Cs^+$  and  $ZnWO_4:Rb^+$  demonstrate the values of light output and afterglow at the level of a composite from a crushed  $ZnWO_4$  single crystal, and no worse than a single crystal  $ZnWO_4$  sample. The obtained materials are promising for use as scintillation detectors in computed tomography and digital radiography devices.

**Keywords:**  $ZnWO_4$ ,  $ZnWO_4:Me^+$ , relative light output, afterglow, composite scintillator,  $ZnWO_4$  synthesis, X-ray luminescence of  $ZnWO_4$

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-05>

UDC 539.375.5; 539.374.3

PACS numbers: 61.72.-y; 61.72. Lk; 62.20. -x; 62.20.Mk; 62.20.Qp

## ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ТРІЩИНОУТВОРЕННЯ НА КОМПОЗИТАХ ВОЛЬФРАМУ ЗА ТРЬОХТОЧКОВОЮ МЕТОДИКОЮ

М.В. Лебедева

[mery.lebedieva@gmail.com](mailto:mery.lebedieva@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0002-2933-0869>

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

Д. Терентєв

<https://orcid.org/0000-0002-1138-9803>

*SCK-CEN Belgium nuclear centre, Boeretang 200, 2400 Mol*

А. Лінкова

<https://orcid.org/0000-0002-0954-6793>

*Інститут радіофізики та електроніки ім. А. Я. Усікова НАН України, 61085 Харків, Україна*

С.В. Лебедеєв

<https://orcid.org/0000-0002-5649-1908>

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

Надійшла до редакції 25 березня 2022 р. Переглянуто 18 квітня 2022 р.

Прийнята до друку 20 квітня 2022 р.

Метою даного дослідження є оцінка температури крихко-в'язкого переходу та вивчення мікроструктури зломів мініатюризованих композитів вольфраму методом трьохточкового згину. Вольфрам та композити вольфраму – найкращі технічні кандидати для виготовлення дивертору в майбутньому термоядерному реакторі ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Ці матеріали мають найвищу точку плавлення в порівнянні з іншими матеріалами, тому це кандидати матеріалів для зовнішнього шару дивертору повернутого до плазми. Оскільки температура плазми в ITER становить від  $150 \times 10^6$  °C до  $300 \times 10^6$  °C, тому важливим є саме вивчення впливу температури на матеріали.

Вплив температури на композити вольфраму досліджувався методом трьохточкового згину в температурному інтервалі 100-600 °C. Були досліджені три типи матеріалів: перший тип – чистий вольфрам ( $W > 99,97\%$ ), виготовлений на замовлення Євросоюзу та Китаю для побудови Міжнародного Експериментального Термоядерного Реактору: IGP та два лабораторних типи:  $W - 0,5\%ZnC$ ,  $W - 2\%Y_2O_3$ . Діапазони температур крихко-в'язкого переходу залежать від типу матеріалу, орієнтації зерен та прокатки. IGP і  $W - 0,5\% ZnC$  були прокатані та випробувані у двох різних орієнтаціях зерен (L і T): WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T. Показано, що температурний перехід від крихкого до пластичного руйнування відбувається різко для композитів WZC\_L (120-180 °C) і IGP\_L (160-180 °C), повільніше для WZC\_T (260-380 °C) і (350-500 °C). Встановлено, що межа текучості зменшується лінійно з температурою. Досліджувані матеріали з L-орієнтацією зерен мають більш високу еластичність і вищу межу міцності. В роботі досліджено три типи руйнування: транскристалічний тип (WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T) спостерігається, коли тріщина в металі проростає через зерна; інтеркристалічний тип (W-YO) руйнування по міжзеренним границям; або комбінація цих типів – змішане руйнування (WZC\_L, WZC\_T, IGP\_T).

**Ключові слова:** трьохточкові випробування, крихко-в'язкий перехід, мініатюризація, композити.

**Як цитувати:** Лебедева М.В., Терентєв Д., Лінкова А., Лебедеєв С.В. Вивчення механізмів тріщиноутворення на композитах вольфраму за трьохточковою методикою. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 41-48. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-05>



[org/10.26565/2222-5617-2022-36-05](https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-05)

**In cites:** *Lebedieva M.V., Terentyev D., Linkova A., Lebediev S.V.* Study of mechanisms of crack formation on tungsten composites using the three-point method. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 41-48. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-05> (in Ukrainian)

### ВСТУП

Мініатюризована технологія механічних випробувань зразків, відноситься до методів характеристики механічної поведінки матеріалів, розміри яких менші, ніж стандартні розміри зразків. Вперше ця методика привернула увагу в атомній промисловості під час вибору матеріалів для ядерних реакторів наприкінці 1970-х років. [7]. Для матеріалів, які контактують з плазмою, треба визначати ряд теплофізичних та механічних властивостей: твердість, межу текучості та міцності, температуру крихко-в'язкого переходу. Щоб отримати умови близькі до тих, які відбуваються в гарячій частині реактору, потрібно проводити дослідження в широкому температурному інтервалі та працювати з опроміненими матеріалами. Адже опромінення в реакторах приводить до розпухання (irradiation swelling) матеріалу. Процес розпухання – основний радіаційний дефект, що знижує пластичність металу. Для зменшення дози опромінення використовуються мініатюризовані зразки. Основні способи механічних досліджень, матеріалів що використовуються в ядерних реакторах: одновісні випробування на розтяг, трьохточковий тест на згин та тест Шарпі.

Випробування на згин проводять для матеріалів з високою твердістю – вищою 53 HRC. Перевага цього методу, при визначенні міцності твердих інструментальних матеріалів, полягає в тому, що стан навантаження матеріалу при дослідженнях близький до навантажень, які виникають під час роботи. При випробуваннях на згин твердих матеріалів досягається більш висока точність вимірювань, чим при випробуваннях на розтяг. По-перше, зникає недолік досліджень одновісного навантаження – перекося (від неточності установки зразка) при прикладенні навантаження, по-друге, за рахунок високої границі міцності краще виконувати більш в'язкі випробування на згин.

При більш високих температурах межа плинності знижується, а руйнування має більш пластичний характер. Та навпаки при більш низьких температурах межа плинності є вищою, а руйнування більш крихким за своєю природою. Це співвідношення з температурою пов'язане з коливаннями атомів. При підвищенні температури атоми в матеріалі вібрують з великою частотою та амплітудою. Температурна дія впливає на енергію утворення вакансій. Завдяки такому збудженому стану кристалічної ґратки разом з прикладеним навантаженням, зв'язки між атомами руйнуються і утворюються нові зв'язки з іншими

атомами матеріалу. Такий дефект кристалічної структури порушує регулярне чергування атомних площин та призводить до пластичної деформації металу. Проте, коли температура знижується зв'язки між атомами руйнуються, без утворення нових. В такому випадку ми маємо крихкий тип руйнування [8]. Для вивчення характеру руйнування потрібно розраховувати температуру крихко-в'язкого переходу – двох типів руйнування.

Властивість переходу матеріалу від крихкого до в'язкого з підвищенням температури називається ефект - крихко-в'язкого переходу. І навпаки зі зниженням температури пластичний матеріал стає більш крихким. Даний ефект спостерігається в металах з об'ємно-центрованою кубічною ґраткою (ОЦК) та в деяких матеріалах з гексагональною щільноупакованою ґраткою (ГЦУ), в багатьох неметалічних кристалах та полімерах. Для більшості ГЦУ-металів відсутня крихкість, вони залишаються пластичними при досить низьких температурах. Вирішальним питанням залишається те, яке значення ми знайдемо для критичної температури крихко-в'язкого переходу (Ductile-Brittle Transition Temperature, DBTT). Для чистого заліза та деяких сталей DBTT нижча кімнатної температури. Якщо взяти, наприклад, кремній (Si), то ми побачимо, що він достатньо крихкий при кімнатних температурах, DBTT для кремнію близько 700 °C.

В деяких статтях, присвячених темі температури крихко-в'язкого переходу, пояснюється, що в ОЦК-кристалі механізм руху дислокацій є більш складний ніж у ГЦУ-кристалах, оскільки останні мають більше систем ковзання або інших систем руху дислокацій. Та проблема полягає в тому, що розповсюдження дислокацій в ОЦК-кристалі потребує більшої термічної активації, чим в ГЦУ-кристалах.

Таким чином, поведінка DBTT являється результатом того, що процес потребує менше енергії для його функціонування. Енергія залежить від двох факторів: прикладеного навантаження та температури. Дислокаційний процес використовує обидва вклади, а ріст тріщин – тільки навантаження. Коли температура знижується, теплова енергія, що приймає участь у русі дислокацій, також зменшується, тому для їх переміщення потрібне більше навантаження. При критичних температурах DBTT навантаження не достатньо велике, щоб відбувався ріст тріщини.

На сьогодні існує багато робіт з досліджень механічних властивостей матеріалів на основі вольфраму. Однак механічні властивості комерційно

доступного матеріалу вивчаються із-за високої крихкості металу, що обмежує їх використання для побудови основного елементу реактору – дивертору. Існує декілька підходів для зниження крихкості: поліпшення чистоти, дрібнозернистість, створення композитів та легування. Встановлено, що додавання деяких елементів, таких як Re, Tc, Ti або Co, може поліпшити пластичність W, зменшуючи таким чином DBTT сплаву. Однак деякі з цих елементів стають радіоактивними при опроміненні нейтронами, наприклад, Co або Re, останній, навіть утворює крихкі сигма-фази з первинними продуктами його ядерних реакцій (W - Re-Os) [12].

У роботі [13] отримані результати трьохточкових механічних випробувань мініатюризованих бінарних систем W-Ta з V-подібним надрізом. Геометричні розміри зразків становили 1,7x1,7x25 мм<sup>3</sup>. Розглянутий вплив мікроструктури та хімічного складу на поведінку руйнування вольфрам-танталу як функції температури. Отже, досліджувався сплав W-5%Ta та композит W-15%Ta, методом трьохточкового випробування в температурному інтервалі від 25 °C до 1200 °C. Трьохточкові випробування виконувалися в звичайних атмосферних умовах на повітрі (25-1000 °C) та в вакуумі (400 -1200 °C). При високих температурах бінарних сполук W-Ta є пластичним, завдяки розвитку механізму руху дислокацій та притуплення росту кінчика тріщини.

Метою досліджень, результати яких описані в статті, було вивчення механізмів руйнування при трьохточковому випробуванні на згин мініатюризованих зразків композитів вольфраму W - 0.5%ZnC, W - 2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та експериментально отримати температурні залежності крихко-в'язкого переходу.

#### МЕТОДИКА ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дані про міцність на згин та температуру крихко-в'язкого переходу знаходили методом трьохточкового згину, на зразках форми прямокутного паралелепіпеду з розмірами сторін відповідно 1 мм × 1 мм × 12 мм.

В роботі досліджувалися мініатюризовані композити на основі вольфраму W: WZC\_L, WZC\_T, W-YO, IGP\_L, IGP\_T (таблиця 1).

Зразок кладеться на дві опори з сталюю відстанню 8,5 мм. Зверху на центр робочої частини композита діє рухомий стержень, зі швидкістю 0,723 мм/хв, його край має заокруглену форму (рис.1). Радіус кінця стержня дорівнює r<sub>c</sub>=1,25 мм. Такі незмінні величини умов випробування, покращують відтворення результатів механічних тестів. Механічні випробування вольфрамових композитів проводять до певного значення відносної деформації (max – 25%).

Трьохточкові механічні дослідження проводилися на універсальній деформаційній машині INSTRON

1362, в спеціальній камері SFL для роботи в широкому температурному інтервалі від -190 °C до +600 °C, стабілізація температури становила 20 хвилин. Температура вимірювалася за допомогою термопар.

Реальні експериментальні криві розраховувалися за стандартом ASTM D790 [15].

Для розрахунку навантаження на згині в будь-якому положенні штока в середній точці, потрібно користуватися формулою

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2},$$

де P – сила навантаження зразка [кН], L – відстань між двома опорами (довжина робочої частини) [мм], b – ширина зразка [мм], d – товщина зразка [мм].

Величину деформації зразка  $\varepsilon_f$ , всередині де діє максимальне напруження, можна розрахувати для будь-якого відхилення

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2},$$

де D – переміщення штока [мм], L – відстань між двома опорами (довжина робочої частини) [mm], d – товщина зразка [мм].

Для дослідження мікроструктури поверхні злому використовувався сканувальний електронний мікроскоп типу JEOL JSM6610LV SEM [16]. Зразки прикріплювалися на спеціальні утримувачі, максимальний розмір досліджуваного тіла 200 мм. Висока роздільна здатність 3,0 нм при 30 кВ забезпечує візуалізацію особливостей і деалей структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні. Окрім звичайної візуалізації з роздільною здатністю в декілька сотень разів вищою ніж у звичайного оптичного

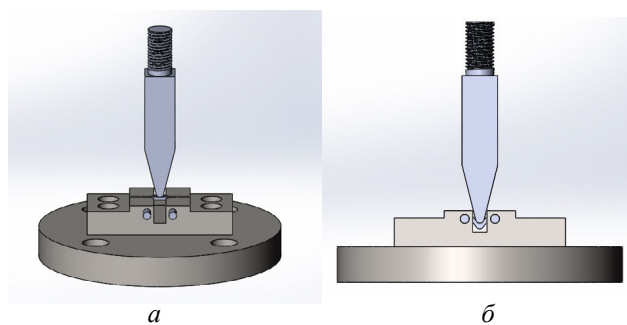


Рис.1. Змодельований вигляд трьохточкового тесту: а – початок та б – кінець випробування.

Fig.1. Scheme for three-point bending test: a – the start and b – the end of testing.

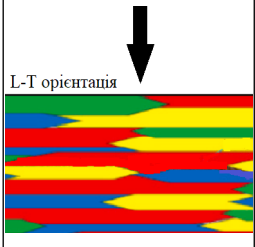
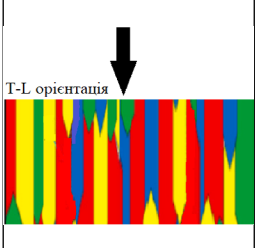
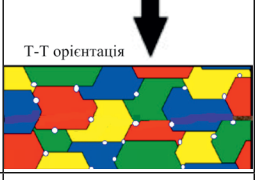
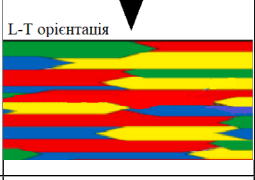
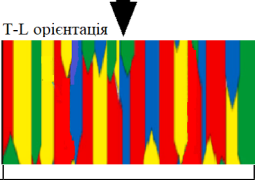
мікроскопа, на сканувальному електронному мікроскопі можна проводити трьохвимірні дослідження зразка.

Таблиця 1

Відомості про хімічний склад зразків та орієнтацію зерен

Table 1

Information on the chemical composition of the samples and grain orientation

Назва	Орієнтація зерен	Матеріал
WZC_L		Вольфрам W – 99,5% Металічний карбід ZnC – 0,05% Тип механічного впливу – прокатка Розмір зерна в напрямленні L – 6,66 мкм.
WZC_T		Вольфрам W – 99,5% Металічний карбід ZnC – 0,05% Тип механічного впливу – прокатка Розмір зерна в напрямленні L – 6,66 мкм.
W-YO		Вольфрам W - 98% Оксид ітрію Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,05% Розмір зерна – 4,17 мкм.
IGP_L		Чистий вольфрам W > 99,97% Тип механічного впливу – ковка Розмір зерна в напрямленні L – 87,44 мкм.
IGP_T		Чистий вольфрам W > 99,97% Тип механічного впливу – ковка Розмір зерна в напрямленні L – 87,44 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дані були отримані в різних діапазонах температур в залежності від типу зразків, для подальшого визначення температури крихко-в'язкого переходу та модуля пружності.

Оскільки відомий факт, що кристалічні зерна деформуються нерівномірно в різних кристаліграфічних напрямках, в деяких точках зерна виникають сили пружності, що значно перевищують

своє середнє значення, яке й призводить до руйнування металу. Виключно практичний інтерес представляє питання залежності механічних властивостей від текстури, тобто орієнтації зерен кристалічної ґратки. У відсутності структури в матеріалі W-YO, зерна не мають орієнтації (квазіізотропна структура) – його фізичні та механічні властивості не залежать від орієнтації, не дивлячись на те що кожне зерно має анізотропні властивості.

Матеріали отримані після механічної прокатки WZC та IGP мають макроскопічну анізотропію властивостей. Механічні властивості, такі як межа пружності, міцності та температура крихко-в'язкого переходу, вздовж (L-орієнтація) та впоперек (T-орієнтація) кристалічної ґратки значно відрізняються.

З залежностей максимальної деформації від температури зразків отримані криві крихко-в'язкого переходу з середньоквадратичною похибкою (рис.2). Виявлено, що матеріали з L-орієнтацією (рис.2а, в) мають значно нижчу температуру крихко-в'язкого переходу ніж матеріали з T-орієнтацією (рис.2 б, г). Перехід від ламкого стану в пластичний відбувається достатньо різко в композитах WZC\_L( 120-180 °С) та IGP\_L (160-180 °С) відносно WZC\_T ( 260-380 °С) та IGP\_T (350-500 °С). Для матеріалу W-YO температура крихко-в'язкого переходу становить широкий діапазон 350-600 С (рис. 2 д).

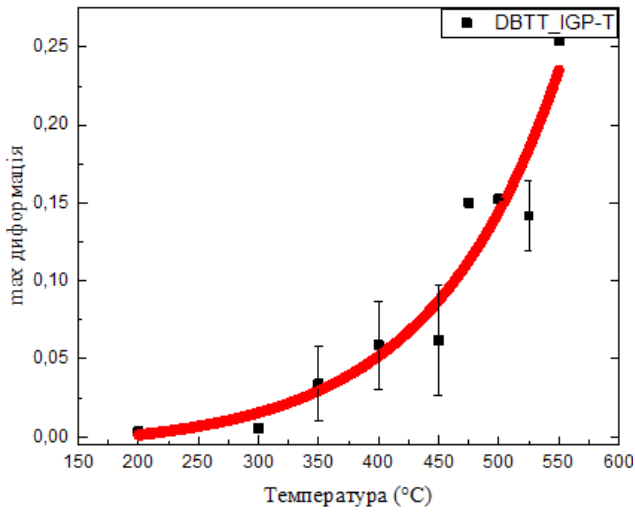
На рис. 3 зображені експериментальні залежності модуля пружності від температури для композитів : WZC\_L, WZC\_T, W-YO, IGP\_L, IGP\_T, на якому спостерігається падіння межі пружності з підвищенням температури. Результати досліджень доводять, що матеріали протестовані в L-орієнтації зерен мають вищу межу пружності та кращі міцнісні характеристики.

Розглянемо поверхні зломів зразків після випробування на згин, Із-за різної структури зразків: орієнтації зерен, вкраплень композитних матеріалів, відмінністю дефектів на границях зерен; а також різних умов проведення досліджень в інтервалі температур – вигляд зломів відрізняється.

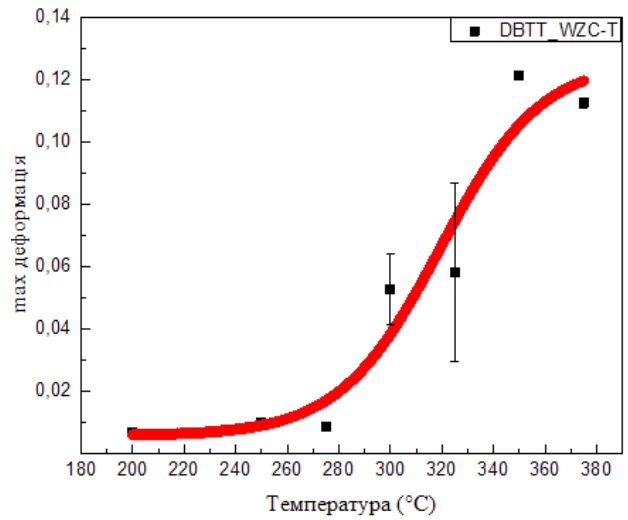
Також із-за різної мікроструктури зразків, в даних дослідженнях вплив дефектів на границях зерен, існує транскристалічна, інтеркристалічна та змішана поверхня злому. Вигляд залежить від того як розповсюджується тріщина: по тілу зерна чи по його поверхності.

Транскристалічне руйнування утворюється при розколі зерен. На зображеннях отриманих для IGP\_L спостерігаються полоси ковзання дислокацій, по яких можна зрозуміти напрямок розповсюдження тріщин (рис. 4).

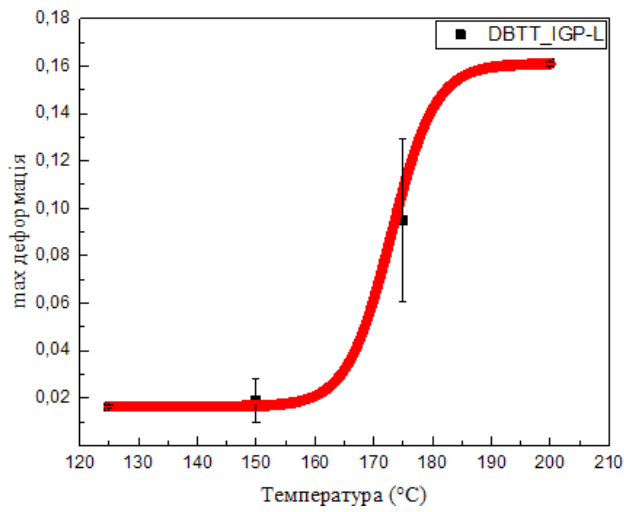
Інтеркристалічне руйнування утворюється при розповсюдженні тріщини по границям зерен. Такий тип



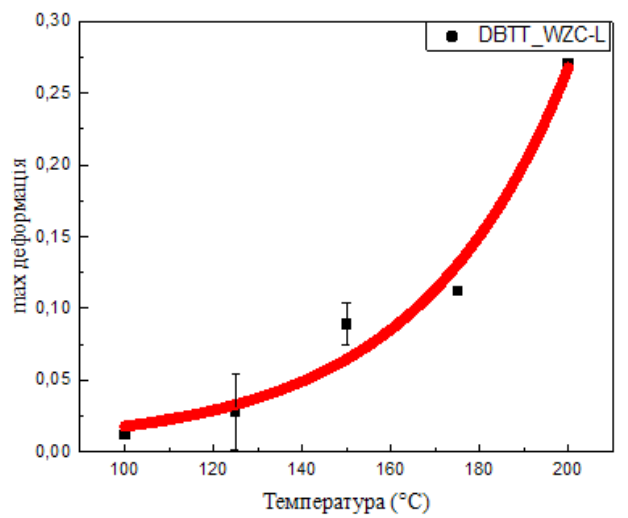
а



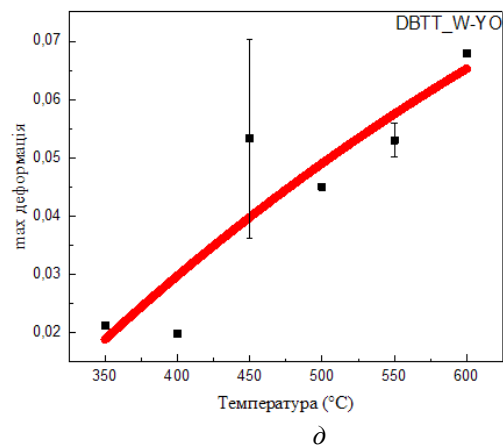
б



в



г



д

Рис.2. Криві температури кричко-в'язкого переходу композитів: WZC\_L (а), WZC\_T (б), IGP\_L (в), IGP\_T (г) та W-YO (д).

Fig.2. The DBTT ranges, which were evaluated from the tensile test results, of composites: WZC\_L (а), WZC\_T (б), IGP\_L (в), IGP\_T (г) and W-YO (д).

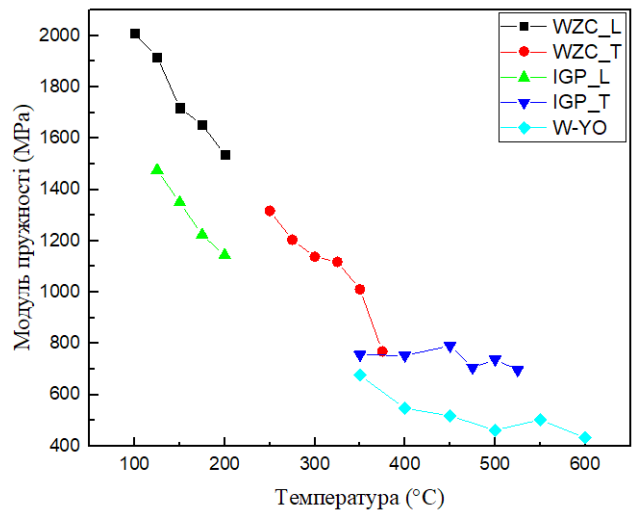


Рис.3. Температурні залежності величини модуля пружності для : WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T та W-YO.

Fig.3. The temperature dependence of the yield stress for WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T and W-YO .



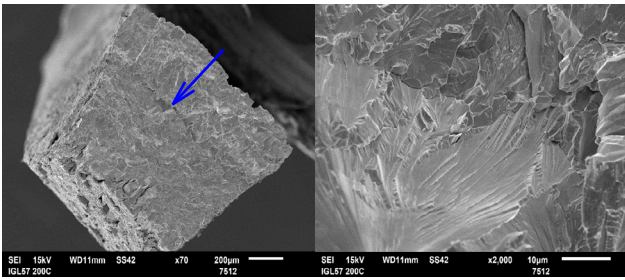


Рис.4. Транскристалічне руйнування зразків IGP\_L (стрілкою показано напрямок навантаження).

Fig.4. Transgranular fracture of IGP\_L (the arrow shows the load direction).

злому залежить від сегрегації домішків на міжзернових границях, внаслідок зменшення зернограничної енергії. В даній роботі такий вид злому демонструється на поверхні зразків W-2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На міжзернових границях оксид ітрію виглядає як сферичні пустоти (рис. 5).

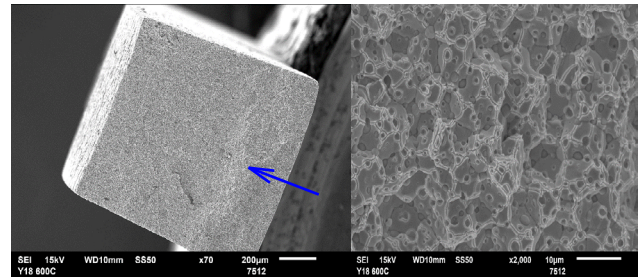
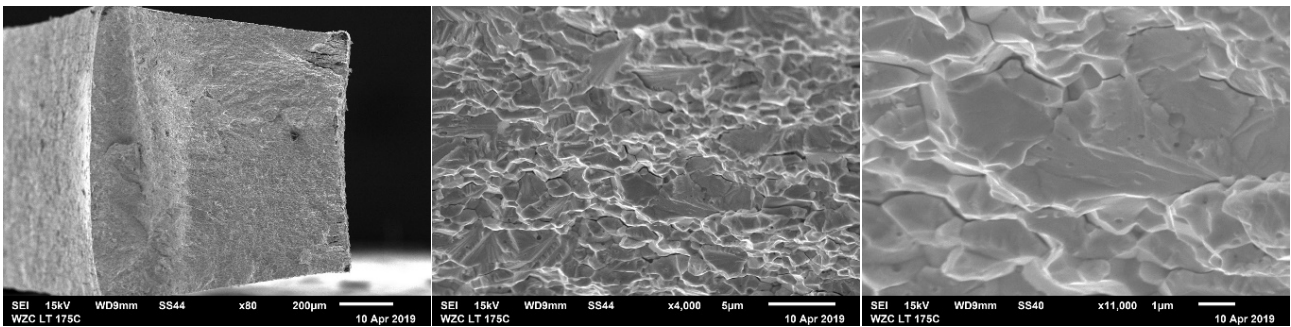


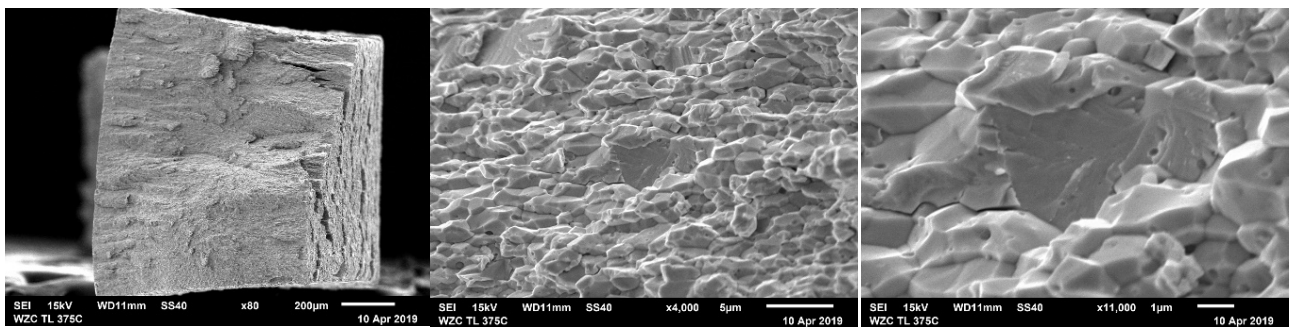
Рис.5. Інтеркристалічне руйнування зразків W-2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (стрілкою показано напрямок навантаження).

Fig.5. Intergranular fracture of W-2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the arrow shows the load direction).

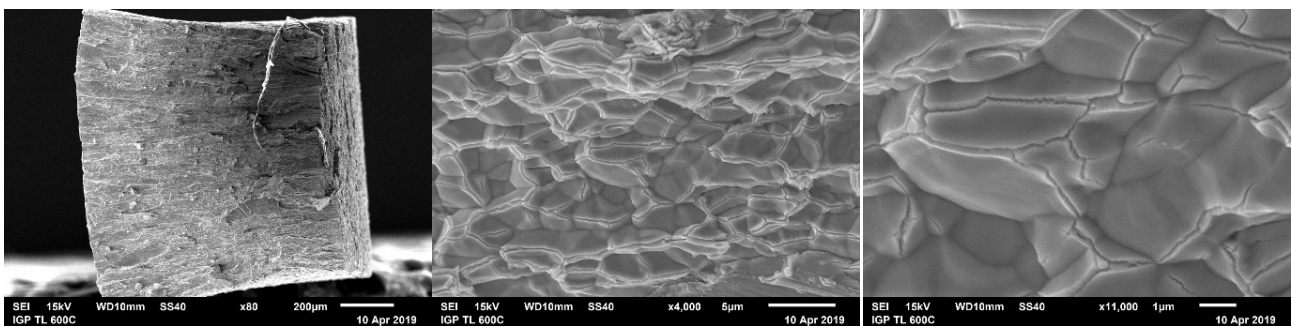
Існує термін змішаного типу руйнування – це поєднання руйнування мікроструктури поверхні злому двох видів: інтеркристалічного та транскристалічного. Змішане руйнування спостерігається в досліджуваних



a



b



c

Рис.6. Змішаний тип руйнування зразків: а – WZC\_L при температурі випробувань 175 °С, б – WZC\_T при температурі випробувань 375 °С, с – IGP\_T при температурі випробувань 600 °С.

Fig. 6. Combination of transgranular and intergranular fracture: a – WZC\_L at the test temperature 175 °C, b – WZC\_T at the test temperature 375 °C, c – IGP\_T at the test temperature 600 °C.



зразках: WZC\_L, WZC\_T, IGP\_T.

WZC\_L спостерігаються вторинні мікротріщини, які розповсюджуються перпендикулярно від основних – первинних (рис. 6а). Вірогідно, що мікротріщини з'явилися внаслідок зупинки на границях зерен. Характерний тип злому змішаний: переважно інтеркристалічний з локальними транскристалічними зломами.

WZC\_T змішаний тип руйнування (рис. 6б). Можемо бачити, що переважає інтеркристалічний хід тріщини з локальними розколами зерен.

IGP\_T руйнування з відслоюванням на границях зерен та боковими розколами (рис. 6в). Змішаний тип, спостерігаються сліди руху мікротріщин.

### ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що на температуру крихко-в'язкого переходу впливає орієнтація зерен.
2. Показано, що температурний перехід від ламкого

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. E. Tejado. Mater. Sci. Eng. A 712, 738 (2018).
2. T. P. Garcia. Microstructural and Mechanical Characterization of Tungsten based Materials for Fusion Reactors (2015).
3. C. Yin. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 153, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.003>
4. Y. Hiraoka. Materials Transactions, 46, 7, 1663 (2005).
5. В. А. Косенко, Н. Ф. Кушевська та ін. Матеріалознавство та матеріали у харчовій промисловості, Університет «Україна», К. (2017), 298 с.
6. П.П. Костин. Фізико-механічні випробування металів, сплавів та неметалічних матеріалів, Машинобудування, М. (1990), 256 с.
7. V. Karthik. CRC Press (2017). <https://doi.org/10.1201/9781315372051>
8. S. S. Sutar, G. Sharad Kale Engg, H. Sharad vaste Engg. IJERT. 1, 1, (2014).
9. Мильніков О.В. Опір матеріалів. ТНТУ, Т. (2010), 257с.
10. [https://nptel.ac.in/courses/101104010/lecture39/39\\_6.html](https://nptel.ac.in/courses/101104010/lecture39/39_6.html)
11. [https://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_9/illustr/s9\\_1\\_1.html](https://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/illustr/s9_1_1.html)
12. Mutoh Y. J. Mater. Sci. 30, 770, 5 (1995).
13. J. Y. Pastor. EUROFUSION WPMAT - annual report. 10, (2019).
14. Instron FastTrack 8800 Materials Test Control System, Reference Manual – Configuration, M21-10011-EN, 2003.
15. ASTM D790: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.

стану в пластичний відбувається достатньо різко в композитах WZC\_L (120-180 °C) та IGP\_L (160-180 °C) відносно WZC\_T (260-380 °C) та IGP\_T (350-500 °C).

3. Доведено, що для всіх композитів відбувається падіння межі пружності з підвищенням температури.
4. Проаналізовано мікроструктуру та досліджено такі типи зломів: транскристалічний тип у матеріалів: WZC\_L; інтеркристалічний тип, внаслідок сегрегації домішків на границях зерен: W-2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та змішаний тип WZC\_L, WZC\_T, IGP\_T.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

### REFERENCES

1. E. Tejado. Mater. Sci. Eng. A 712, 738 (2018).
2. T. P. Garcia. Microstructural and Mechanical Characterization of Tungsten based Materials for Fusion Reactors (2015).
3. C. Yin. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 153, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.003>
4. Y. Hiraoka. Materials Transactions, 46, 7, 1663 (2005).
5. V. A. Kosenko, N. F. Kushchevs'ka ta in. Materials science and materials in the food industry, Universytet «Ukrayina», K. (2017), 298 p. (in Ukrainian).
6. P.P. Kostin. Physical and mechanical tests of metals, alloys and non-metallic materials, Mashynobuduvannya, M. (1990), 256 p. (in Ukrainian).
7. V. Karthik. CRC Press (2017). <https://doi.org/10.1201/9781315372051>
8. S. S. Sutar, G. Sharad Kale Engg, H. Sharad vaste Engg. IJERT. 1, 1, (2014).
9. Myl'nikov O.V. Strength of Materials. TNTU, T. (2010), 257 p. (in Ukrainian).
10. [https://nptel.ac.in/courses/101104010/lecture39/39\\_6.htm](https://nptel.ac.in/courses/101104010/lecture39/39_6.htm)
11. [https://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_9/illustr/s9\\_1\\_1.html](https://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/illustr/s9_1_1.html)
12. Mutoh Y. J. Mater. Sci. 30, 770, 5 (1995)
13. J. Y. Pastor. EUROFUSION WPMAT - annual report. 10, (2019).
14. Instron FastTrack 8800 Materials Test Control System, Reference Manual – Configuration, M21-10011-EN, 2003.
15. ASTM D790: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.
16. W. Van Renterghem, Basic manual of the JEOL

16. W. Van Renterghem, Basic manual of the JEOL JSM6610LV SEM, work instruction, SCK-CEN, (2012), 759 p.

## STUDY OF MECHANISMS OF CRACK FORMATION ON TUNGSTEN COMPOSITES USING THE THREE-POINT METHOD

**M.V. Lebedieva<sup>1</sup>, D. Terentyev<sup>2</sup>, A. Linkova<sup>3</sup>, S.V. Lebediev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*SCK-CEN Belgium nuclear centre, Boeretang 200, 2400 Mol*

<sup>3</sup>*Institute of Radiophysics and Electronics. A. Ya. Usikova NAS of Ukraine, 12, Ac. Proskura st., Kharkov, 61085, Ukraine*

Submitted March 25, 2022; Revised April 18, 2022; Accepted April 20, 2022

The aim of this study was evaluated the ductile-to-brittle transition temperature (DBTT) and microstructure of miniaturized tungsten composites by three point bending method. Tungsten and tungsten composites are the best technical materials candidates for the manufacture of a diverter in the future fusion reactor ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Because tungsten has the highest melting point off all metals, it is candidate for plasma-facing materials. The ITER plasma temperatures to between 150 and 300 million °C, so it is important to study the effect of temperature on materials.

The effect of temperature on the mechanical properties of tungsten composites was studied by performing a number of three point bending tests at different temperatures (100-600 C). Three different types of materials were assessed: first one – IGP commercial pure tungsten (W > 99,97%), grades produced according to International Thermonuclear Experimental Reactor specifications in Europe and China and two laboratory types W - 0.5%ZnC, W - 2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The resulting DBTT ranges depending on the type of material, grain orientation affects and rolled. The IGP and W - 0.5%ZnC were rolled and tested in two different orientations of grains (L and T): WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T. It is shown that the temperature transition from brittle to plastic fracture occurs sharply for composites WZC\_L (120-180 ° C) and IGP\_L (160-180 ° C), slower for WZC\_T (260-380 ° C) and (350-500 °C). The yield stress decrease linearly with temperature. The materials tested in the L- orientation of the grains have a higher elasticity and better strength characteristics. There are two types of fracture researched in work. After the crack has initiated in a metal it grows through the grains, which is called transgranular fracture (WZC\_L, WZC\_T, IGP\_L, IGP\_T), or along the grain boundaries, known as intergranular fracture (W-YO), or by a combination of transgranular and intergranular fracture (WZC\_L, WZC\_T, IGP\_T).

**Keywords:** *three-point bending test, ductile to brittle transition, miniaturization, composites.*

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-06>

UDC 539.3/.6; 539.5

PACS numbers: 61.72.-y; 61.72. Lk; 62.20. -x

## МЕХАНІЗМИ РУЙНУВАННЯ ВОЛЬФРАМОВИХ ЗРАЗКІВ У ВИГЛЯДІ ДРОТІВ РІЗНОЇ ГЕОМЕТРІЇ, ПЛАСТИЧНО ДЕФОРМОВАНИХ ПРИ ОДНОВІСНОМУ НАВАНТАЖЕННІ

С.В. Лебедєв

[sergii.lebediev@karazin.ua](mailto:sergii.lebediev@karazin.ua)

<https://orcid.org/0000-0002-5649-1908>

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

А.О. Папуця

<https://orcid.org/0000-0001-8443-5877>

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

Д. Терентєв

<https://orcid.org/0000-0002-1138-9803>

SCK-CEN Belgium nuclear centre, Boeretang 200, 2400 Mol

Надійшла до редакції 21 березня 2022 р. Переглянуто 15 квітня 2022 р.  
Прийнято до друку 17 квітня 2022 р.

У даній роботі представлені результати дослідження механічних властивостей композитів на основі вольфраму при деформації одновісним розтягом. У якості використовуваних зразків були взяті дроти із різним поперечним перерізом та вольфраміві джгути, створені методом скручування поодиноких жил.

Показано, що для вольфрамового дроту діаметром 150µm із ростом температури відбувається еволюціонування пластичної деформації. Так, для кімнатної температури відбувається крихке руйнування зразків, про що свідчить велика кількість хаотично розташованих мікротріщин та плоска поверхня розриву. При температурі 300 °C мікротріщини поступово зливаються у радіальні тріщини та відбувається більш велика пластична деформація, а при температурі випробувань 500 °C відбувається спад механічних властивостей зразків до величин, менших ніж навіть при кімнатних умовах тестування. Це підтверджує, що із ростом температури відбувається поступова термічна активація внутрішніх процесів деформації, а при температурі близькій до 500 °C відбувається зміна механізмів деформації.

Зразки вольфрамового джгута показують аналогічну тенденцію: при кімнатній температурі відбувається крихке руйнування із утворенням великої кількості мікротріщин на поверхні розриву. При 300 °C зразки деформуються із збільшеною пластичністю та значним утворенням шийки у місці розриву, як і для дроту діаметром 150µm, проте при температурі 500 °C відбувається зміна морфології поверхні розриву, що у свою чергу свідчить про зміну механізмів деформації зразків.

Отримані дані підтверджують ідею, що у вольфрамі із ростом температури починають активуватися крайові дислокації, а при температурі близькій до 500 °C (487 °C для вольфраму являє собою 0.206T<sub>плавлення</sub>) та вище відбувається перехід до механізмів руйнування на основі гвинтових дислокацій.

Окрім цього, за допомогою скануючого електронного мікроскопу були отримані та проаналізовані фотографії поверхонь розриву продеформованих зразків.

**Ключові слова:** механічні випробування, одновісний розтяг вольфрамовий дріт, вольфрамовий джгут, композити.

**Як цитувати:** Лебедєв С.В., Папуця А.О., Терентєв Д. Механізми руйнування вольфрамових зразків у вигляді дротів різної геометрії, пластично деформованих при одновісному навантаженні. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 49-56. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-06>

**In cites:** Lebediev S.V., Paputsia A.O., Terentyev D. Mechanisms of destruction of monocoresh tungsten wire and tungsten harness plastically deformed under uniaxial loading. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 49-56. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-06> (in Ukrainian)

## **ВСТУП**

В цілому, попередні результати із дослідів вольфрамових волокон можливо розділити на декілька груп за метою досліджень. Перша група вивчає вплив зовнішніх чинників на механічні властивості матеріалу [1, 2]. Друга група ставить за ціль порівняння типів технологічних процесів виготовлення вольфрамових волокон та їх механічних властивостей.

Так, через специфіку у технології виготовлення та експлуатацію при високих температурах механічні властивості вольфрамових волокон допійованих калієм із часом пригнічуються. Для вивчення механічного зміцнення дротів була проведена серія експериментів [1] із відпаленими при 2300 °С волокнами, які у подальшому були протестовані у температурному інтервалі 22 °С – 600 °С.

Використовуючи мікроскопічний аналіз області шийки були отримані істинні криві навантаження-деформації. Також було показано, що локальна деформація у області шийки може сягати 50%, а загальне подовження збільшується із температурою. Враховуючи, що вольфрам має значні навантаженням Пайерса для гвинтових дислокацій, дуже вірогідно, що крайові дислокації вносили вклад у деформацію при температурі нижче 300 °С.

Також окремо вивчалися готові композити на основі вольфраму із довгими дротами [3]. У роботі були отримані механічні властивості композиту, проаналізовані ймовірні механізми руйнування матеріалу та спостерігалася псевдопластична поведінка композиту, завдяки чому характерно зростала спроможність матеріалу витримувати навантаження попри наявність великої кількості мікротріщин у зразку та чинити опір до створення великих тріщин у матриці композиту, які б у свою чергу за нормальних умов призвели б до зменшення поперечного перерізу зразка та його швидкого руйнування. Це показує, що ідея із використання вольфрамової матриці для армування вольфраму працює, адже основна метою такого методу являється збільшення механічної витривалості матеріалу при розтріскуванні.

Окрім цього, були проведені механічні дослідження композиту вольфраму із використанням коротких дротів [4]. Зразки були деформовані за допомогою трьохточкового методу. Самі зразки мали лінійні розміри 3 x 2 x 27мм.

На даний момент одною з ідей створення досить витривалого за механічними навантаженнями композиту, являється заміна моножили із діаметром 150µm на дроти більш малого діаметру та побудови із них джгутів [5] через те, що менші за діаметром дроти більш гнучкі та можуть витримувати більше навантаження. При кімнатній температурі були порівняні механічні властивості дротів із діаметром

150 µm, 50 µm та 16 µm, а також вольфрамового джгута.

У роботі [6] було показано, що використовуючи дріт із меншим діаметром (16 µm), можливо отримати більше навантаження руйнування, проте може зменшитись пластична зона. Збільшити максимальне навантаження, яке може витримати матеріал, можливо за рахунок виготовлення джгута із поодиноких дротів за допомогою скручування їх між собою. При цьому, окрім навантаження збільшується пластичність композиту.

Також, у роботі знову спостерігалася псевдопластична зона, коли у джгуті поодинокі розриваються дроти. Як було сказано раніше, таким чином композит може чинити опір утворенню тріщин.

У роботі [4] було запропоновано використовувати для побудови W-Cu трубки теплообмінника замість звичайних дротів із 150µm, дротів із діаметром 50µm.

Також, окремо були проведені дослідження [7] на вплив кількості скручувань на механічні властивості. Було виготовлено джгути із 19 волокон, діаметром 16 µm. Із кроком скручування у 200, 400, 600, 800 та 1000 скручувань на метр. Та створений джгут із 16 волокон того ж самого діаметру, методом закручування у два напрямки, ядро у такому випадку відсутнє. А також, такий же джгут із двома напрямками скручування з 16 дротами та ядром по центру із 7 дротів.

Було показано, що джгути, які склалися із 19 скручених дротів (ENW) мають незначні зниження максимального навантаження розриву у порівнянні до одного тонкого 16 µm дроту. Та незначний вплив скручування на механічні властивості. Джгут із 16 дротів із ядром та без, показали значний спад максимального навантаження, та збільшення пластичного деформування.

Виходячи з усього вище наведеного, вважаємо доцільним дослідити механізми одновісної деформації в умовах різних температур: одиничного дроту діаметром 150 µm, 20 µm та джгута, що складається з певної кількості таких дротів.

## **МЕТОДИКА ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

У якості зразків були використані відрізки дротів із різною геометрією виготовлення: зразки дроту у вигляді циліндру із діаметром 150µm і 20µm та джгут виготовлений методом скручування із ядром.

Вольфрамові дроти були виготовлені методом гарячої екструзії за допомогою потужностей компанії OSRAM AG, Мюнхен, Німеччина. Джгути були виготовлені за допомогою методу скручування із використанням 14 дротів, які були скручені у групах по 7 штук, а потім скручені між собою дві групи. Усі дроти були діаметром 20µm (рис. 1).

Довжина робочої частини зразків у всіх випадках становить 15мм, а повна довжина зразків була рівна

31мм. Самі дроти використовувалися у тому стані, у якому були виготовлені (as produced), без попередньої підготовки. Випробовування проводили в інтервалі температур від 20 °С до 500 °С на дротах, які наведеної вище.

Електричний сигнал із повного моста тензоелемента вимірювався за допомогою плати збору даних DAQ NI-PCI-6221 та блоку узгодження сигналу SCC-SG24 2 ch, Full Bridge та записувався у файл в координатах Напряга-Час. Тензоелемент дає змогу лінійно вимірювати навантаження із чутливістю у 0,1Н. Швидкість переміщення нижнього штока стала й рівна 0.3 мм/хв. Зчитування величини напруги відбувалося із частотою 1Гц. Далі файл оброблявся за допомогою середовища програмування Labview та перетворювався у криву у координатах навантаження-деформація.

Для нагрівання дроту та тримачів використовувалася трубкоподібна електрична піч. Зверху та знизу на штоки, через які передавалося навантаження на зразок одягалися пластини із скловати для запобігання градієнту температур та рівномірного нагріву зразка. Вимірювання температури відбувалося за допомогою хромель-алюмелевої термопари, кінець якої поміщався на рівні центру зразка та висів у повітрі, також відбувався замір температури на поверхні тримача зразку. При досяганні заданої температури зразок витримувався від 30 до 60 хвилин для більш рівномірного температурного розподілу (різниця

максимальною температурами).

Загальний вигляд кривих навантаження у координатах відносно подовження до деформації одновісного розтягу для зразків вольфрамового дроту з діаметром 20µm, 150µm та джгута, який складається із 2 по 7 дротів діаметру 20µm показаний на рис. 2, рис. 3 та рис. 4..

Дріт із діаметром 20µm був протестований при температурі 20 °С для використання у якості референсу, тому що такі дроти являються складовою для вольфрамового джгута.

Вольфрамовий джгут у досліді був використаний для перевірки ідеї, що джгут із менших за площею поперечного перерізу дротів, які можуть витримати більше навантаження, буде мати кращі механічні властивості при одновісному розтягу, ніж цільний дріт (у нашому випадку із діаметром 150µm).

Також при температурі, близькій до 500 °С змінюються механізми руйнування матеріалу [8]. Адже температура рівна 487 °С є ключовою для термічної активації гвинтових дислокацій (487 °С = 0.206T<sub>плавлення</sub> для вольфраму). До цієї температури при пластичній деформації вольфраму, як для ОЦК металу, ключову роль відіграють крайові дислокації. Після переходу названої вище температурної точки деформація відбувається у вигляді комбінації гвинтових та крайових дислокацій, а при значно вищих температурах (приблизно від 900 °С) ключову роль у значній мірі відіграють гвинтові дислокації.

На графіку подовження у залежності від температури (рис. 5) можна побачити, що найменше подовження матеріалів буде при кімнатній температурі,

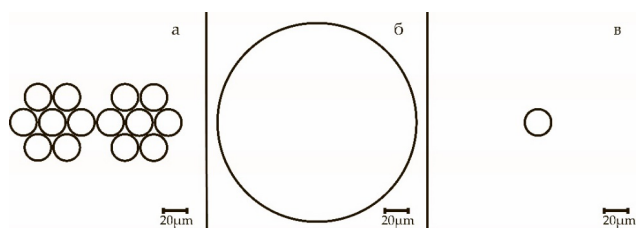


Рис. 1. Схематичне зображення поперечного перерізу вольфрамового джгута (а), вольфрамового дроту із діаметром 150µm (б) та 20µm (в).

Fig. 1. Schematic view of cross section of tungsten yarn (a) and tungsten wire with 150µm (б) and 20µm (в) diameters respectively.

температур сягала приблизно до 2 С).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Температури тестувань обиралися із міркувань, що кімнатна температура буде у якості загального референсу, 500 °С буде граничною температурою використання композиту, як складової частини у стінці теплообмінника термоядерного реактора, а 300 °С, як нижня температура для теплообмінного блоку та як відносна середня температура між кімнатною і

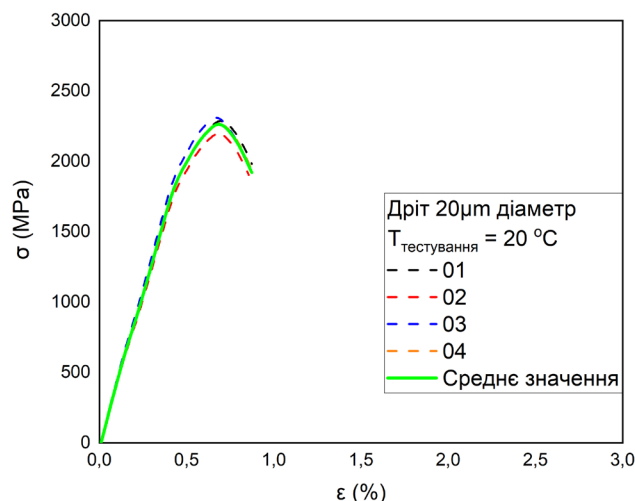


Рис. 2. Деформаційні криві вольфрамового дроту діаметру 20µm в координатах навантаження-деформація для температури 20 °С.

Fig. 2. Deformation curves tungsten wires with 20µm diameter in stress vs strain coordinates at 20 °С temperature.



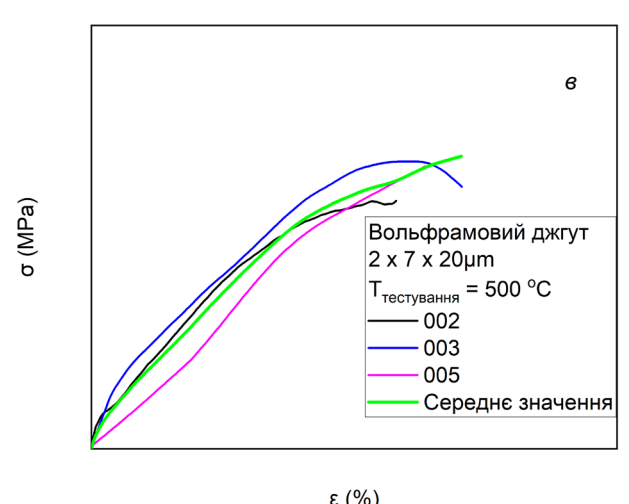
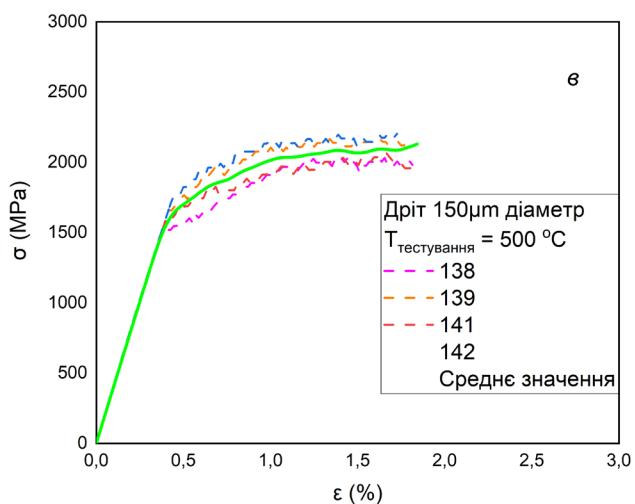
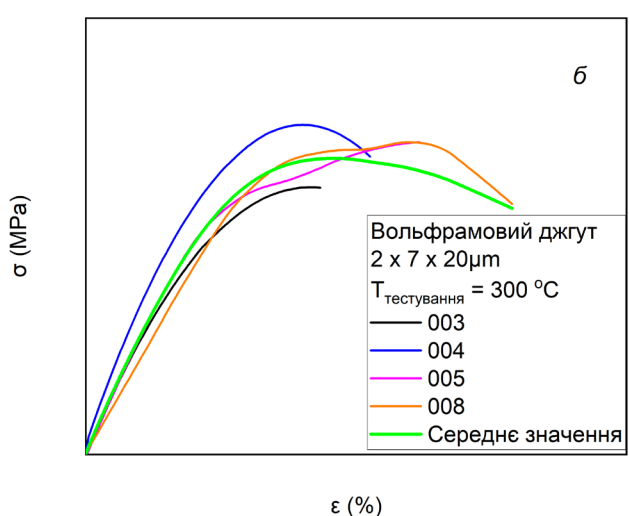
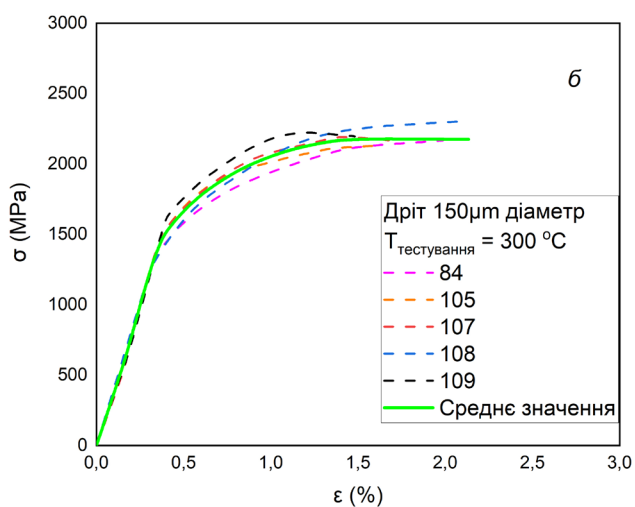
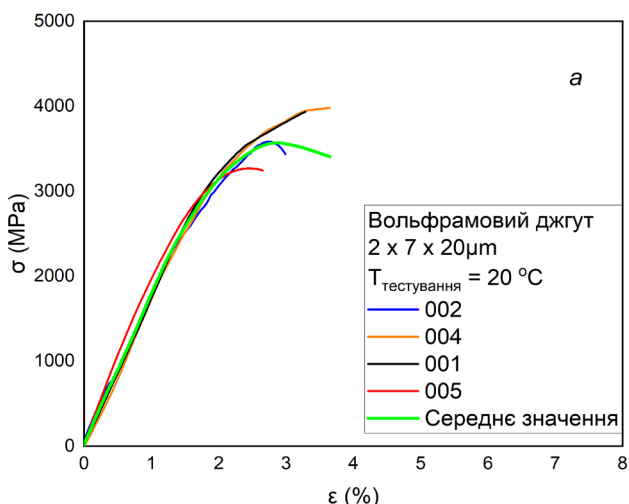
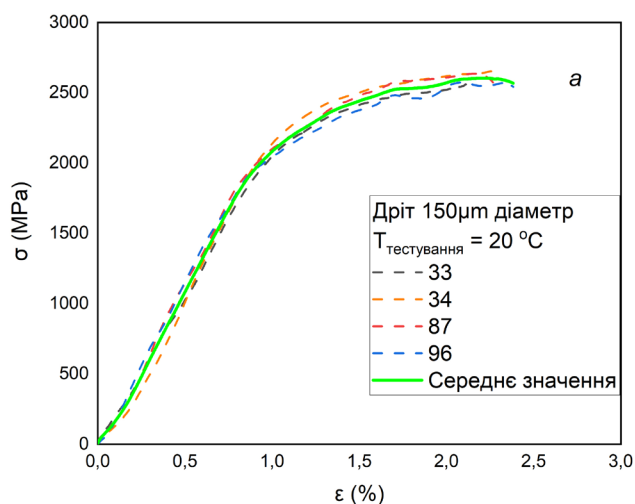


Рис. 3. Деформаційні криві вольфрамового дроту діаметром 150µm у координатах навантаження-деформація при температурах 20 °C (а), 300 °C (б) та 500 °C (в).

Fig. 3. Deformation curves / Curves of deformation for tungsten wires with 150µm diameter in stress vs strain coordinates at 20 °C (a), 300 °C, (б) and 500 °C (в) respectively.

Рис. 4. Деформаційні криві для вольфрамових джгутів з кількістю 2 x 7 дротів із 20µm діаметром кожного у координатах навантаження-деформація при температурах 20 °C (а), 300 °C (б) та 500 °C (в).

Fig. 4. Deformation curves / Curves of deformation for tungsten yarns with 2 x 7 wires with 20µm diameter for every wire in stress vs strain coordinates at 20 °C (a), 300 °C, (б) and 500 °C (в) respectively.

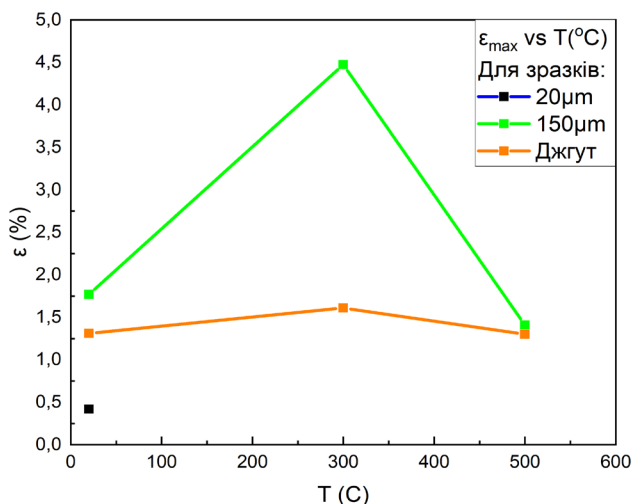


Рис. 5. Графік залежності усередненого максимального подовження зразків вольфрамового дроту від температури.

Fig. 5. Plot of dependence of averaged maximum strain to temperature for sample of tungsten wire.

через те що сам по собі при низьких температурах вольфрам є крихким.

При температурі 300 °С можна побачити зростання пластичності вольфрамового дроту та джгута у зв'язку із значним температурним впливом на крайові дислокації у матеріалі.

При 500 °С подовження матеріалу зменшується і це може бути пов'язане із зміною механізмів деформування самого матеріалу. Слід зауважити, що при пластичній деформації джгута можуть поступово руйнуватися поодинокі дроти (рис. 6), що у свою чергу збільшує навантаження на цілі дроти, що як результат призводить до більшої деформації усього джгута. На рис. 6 добре видно ймовірні руйнування поодиноких дротів (позначено стрілками) та згладжену криву (виділена жирним), готову для подальшої обробки. Окрім цього слід зауважити, що саме по собі руйнування дротів призводить до зміни конфігурації джгута, іншими словами може змінюватись кут нахилу дроту відносно осі деформації, що може призводити до зміни площі перерізу дроту, на яку передається деформація. Також, "перекочування" окремих дротів чи груп у середині джгута може серйозно спотворювати величину пластичної деформації, адже вивільнене місце розірваного дроту може через зменшення кута нахилу дроту "вивільнювати" додаткову довжину дроту шляхом його повороту та зменшення навантаження на нього порівняно із іншими дротами, які не поверталися. Тож менша кількість дротів у самому джгуті, яка деформувалася максимально деформована у значній мірі більше, ніж інші дроти. Тому загальна, або усереднена деформація між дротами у джгуті може бути значно меншою, ніж на графіку та мати більшу

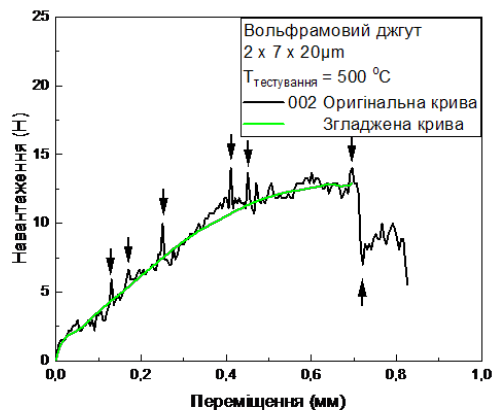


Рис. 6. Деформаційна крива для зразка джгута у координатах навантаження – переміщення на етапі підготовки та обробування отриманих даних.

Fig. 6. Deformation curves / Curves of deformation for yarns sample in force vs displacement coordinates in a preparation and calculation stage from received data. статистичну розбіжність.

На графіку максимального навантаження від температури (рис. 7) можливо побачити розбіжність для навантаження для вольфрамового дроту діаметром 20μm. При підготовці до експериментів, очікувалася кореляція із роботами [4, 5, 6]. Очікувалося максимальне навантаження, яке може витримати один дріт у діапазоні 4500-5000 МПа. Проте, для кращого розуміння такої розбіжності треба окремо досліджувати дроти вольфраму малого діаметру, та більш глибоко вивчати вплив процесів виготовлення мікродротів а

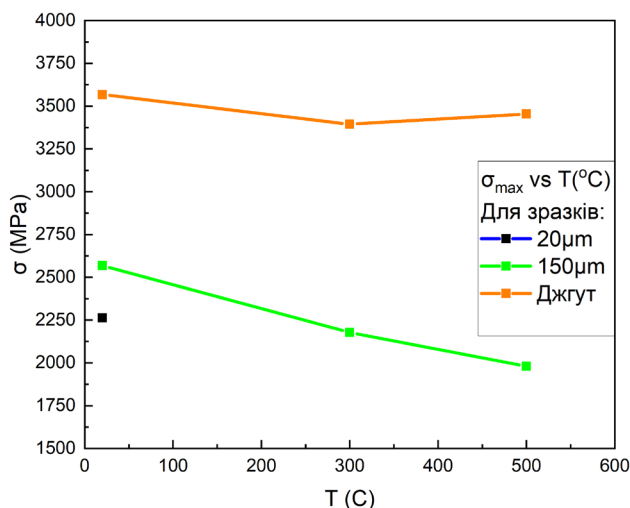


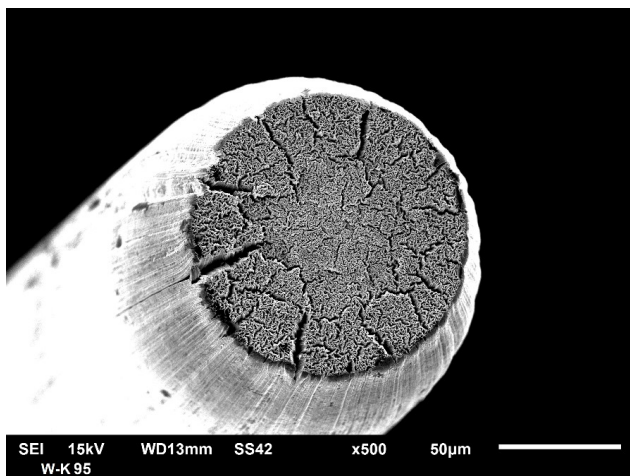
Рис. 7. Графік залежності усередненого максимального навантаження зразків вольфрамового дроту від температури.

Fig. 7. Plot of dependence of averaged maximum stress to temperature for sample of tungsten wire.

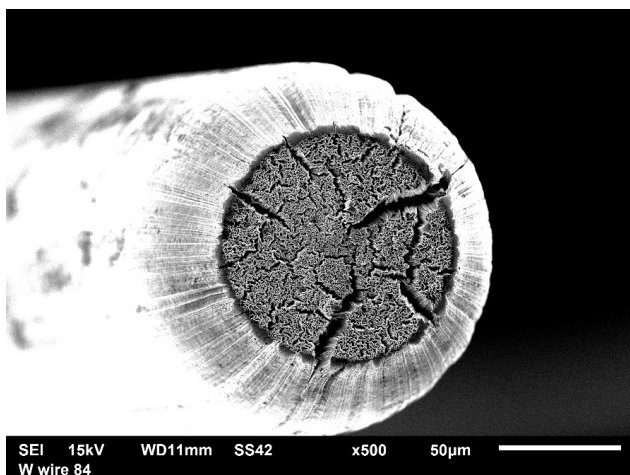
також розмірів зерна на механічні властивості, що не являється методом даної роботи.

Для більш детального вивчення механізмів

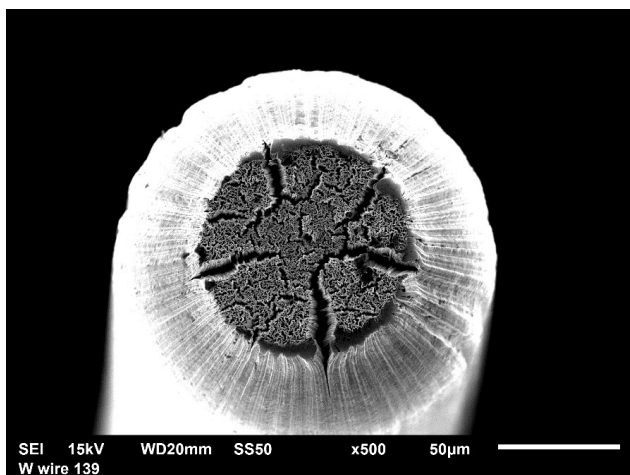
руйнування були проаналізовані фотографії поверхонь розривів окремих зразків, як типових представників продеформованих дротів.



а



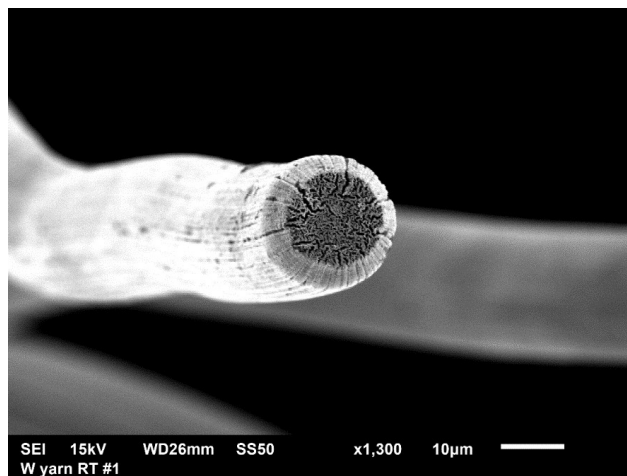
б



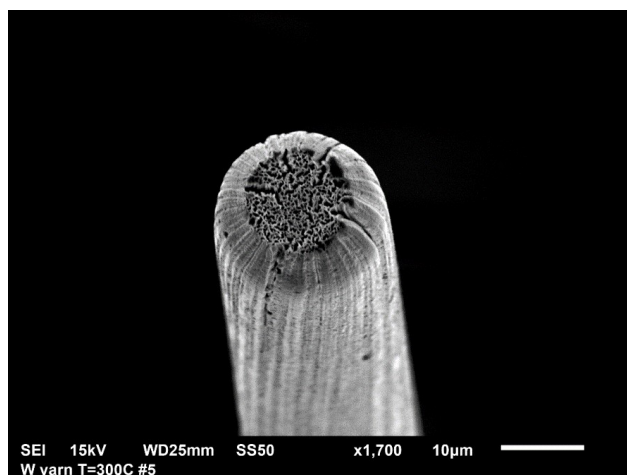
в

Рис. 8. Зовнішній вигляд поверхні розриву зразків вольфрамового дроту діаметром 150µm для температур 20 °C (а), 300 °C (б) та 500 °C (в).

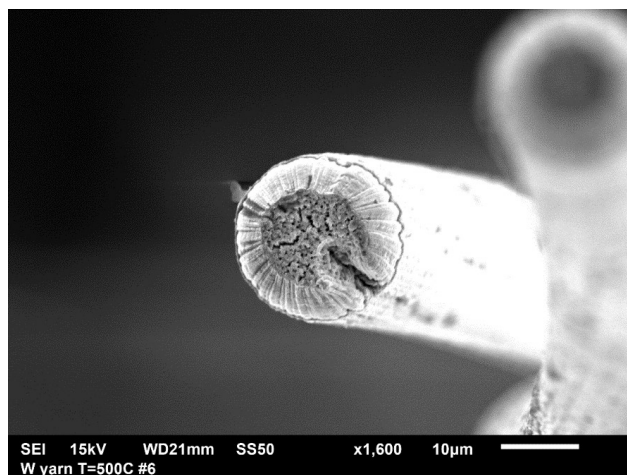
Fig. 8. Appearance of rupture surfaces for samples of tungsten wire with diameter 150µm at 20 °C (a), 300 °C, (б) and 500 °C (в) respectively.



а



б



в

Рис. 9. Зовнішній вигляд поверхні розриву окремих дротів для зразків вольфрамового джгута для температур 20 °C (а), 300 °C (б) та 500 °C (в).

Fig. 9. Appearance of rupture surfaces of separate wires for tungsten yarn samples at 20 °C (a), 300 °C, (б) and 500 °C (в) respectively.

Для 150µm (рис. 8) загальною характеристикою являється збільшення пластичності матеріалу при збільшенні температури проведення тестування. Це можна побачити при порівнянні площі поверхні руйнування дротів, адже із рисунків дуже добре видно зменшення цієї площі із ростом температури.

Також, із ростом температури видно доволі чітке формування шийки у місці руйнування зразків, що може свідчити у свою чергу про дуже високу залежність деформації матеріалу від термічної активації внутрішніх процесів перебудови об'єму зразка. При порівнянні поверхонь руйнування, чітко видно, що при кімнатній температурі (рис. 8а) зразок здеформований крихким механізмом руйнування, про що свідчить велика кількість мікротріщин, розташованих хаотично та пласка поверхня шийки.

При 300 °С чітко видно прогресію у пластичній деформації матеріалу, яка виражається у злитті мікротріщин (рис. 8б) у доволі великі радіальні тріщини у області шийки, що у свою чергу може свідчити про логічне збільшення навантаження при зменшенні площі у той же момент і як результат квазікрихке руйнування.

При кімнатній температурі (рис. 9а), видно незначне утворення шийки та крихкий розрив із пласкою поверхнею та деякою кількістю мікротріщин на поверхні розриву. При 300 °С, як і у випадку дроту із діаметром 150µm, відбувається помірна пластична деформація (рис. 9б) окремих дротів із більш гарно помітним шийкоутворенням та відбувається злиття мікротріщин у достатньо великі радіальні тріщини. При 500 °С окрім чітко вираженої шийки, у зруйнованому зразку можливо побачити зміну поверхні руйнування

(рис. 9в). При більш ретельному огляді виявилось, що така поверхня являє собою загально відоме ямкове (в'язке) транскристалітне руйнування матеріалу.

Проте такий тип руйнування повинен відбуватися у результаті значної пластичної деформації. Але на рис. 5 для 500 °С відбувається спад середньої величини максимальної пластичної деформації, а на рис. 7 навпаки відбувається зростання середнього максимального навантаження для джгута.

Це може відбуватися у зв'язку із наявністю великої кількості дефектів у кристалічній структурі матеріалу, як результату меншого розміру зерен у матеріалі. Також може відбуватися прихована та більша за величиною та навантаженням деформація окремих дротів.

### ВИСНОВКИ

1. Отримано, що механізми деформації зразків залежать від температури випробувань, а саме при температурі 300 °С працює механізм краєвих дислокацій, тоді як при температурі 500 °С механізм гвинтових дислокацій.
2. Показано, що навантаження у джгутів суттєво не зменшується у залежності від зростання температури ніж у дротів 150 mm діаметром.
3. Проаналізовано морфологію поверхні руйнування та виявлено що для температури 500 °С у вольфрамових дротів у джгуті змінюється тип руйнування, що добре видно у зовнішньому вигляді поверхні.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

### REFERENCES

1. D. Terentyev. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 73, 38, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.01.012>
2. D. Terentyev. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 86, 105094 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105094>
3. H. Gietl. Fusion Engineering and Design, 124, 396, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.02.054>
4. J.W. Coenen. Nuclear Materials and Energy 15, 214 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.05.001>
5. J. Riesch. Nuclear Materials and Energy, 12, 1308, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.10.018>
6. H. Gietl. Journal of Composite Materials, 52, 3875 (2018). <https://doi.org/10.1177/0021998318771149>
7. J.W. Coenen. EUROfusion Forschungszentrum Julich Physica Scripta, 171, (2020). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab6096>
8. Brady G. Butler. A review, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 75, 248 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.021>
1. D. Terentyev. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 73, 38, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.01.012>
2. D. Terentyev. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 86, 105094 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105094>
3. H. Gietl. Fusion Engineering and Design, 124, 396, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.02.054>
4. J.W. Coenen. Nuclear Materials and Energy 15, 214 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.05.001>
5. J. Riesch. Nuclear Materials and Energy, 12, 1308, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.10.018>
6. H. Gietl. Journal of Composite Materials, 52, 3875 (2018). <https://doi.org/10.1177/0021998318771149>
7. J.W. Coenen. EUROfusion Forschungszentrum Julich Physica Scripta, 171, (2020). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab6096>
8. Brady G. Butler. A review, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 75, 248 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.021>

## MECHANISMS OF DESTRUCTION OF MONOCORE TUNGSTEN WIRE AND TUNGSTEN HARNESS PLASTICALLY DEFORMED UNDER UNIAXIAL LOADING

**A.O. Paputsia<sup>1</sup>, S.V. Lebediev<sup>1</sup>, D. Terentyev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*SCK-CEN Belgium nuclear centre, Boeretang 200, 2400 Mol*

Submitted March 21, 2022; Revised April 10, 2022; Accepted April 17, 2022

In the paper the results of studying of mechanical behaviors of tungsten based composites under uniaxial tension deformation are presented. As samples were used wires with different square of cross section and tungsten yarns which were produced by screwing tungsten wires between each other.

It is showed that for tungsten wires with 150  $\mu\text{m}$  diameter with increasing of temperature occur evolution of plastic deformation. Thus, for a room temperature happened brittle type of ruining of sample. This are indicated by high quantity of micro cracks which are chaotically placed on a flat surface of rupture. At 300  $^{\circ}\text{C}$  degree microcracks are gradually united to a radial cracks and occur bigger plastic deformation. And at 500  $^{\circ}\text{C}$  of testing digressing mechanical properties of sample to range which are lower that same at room temperature testing. Those results are proved that with increasing of temperature of testing occurs thermal activation of internal processes of deformation and at temperature closed to 500  $^{\circ}\text{C}$  types of mechanisms of deformation are changed.

Samples of tungsten yarns are showed the same trends. At room temperature samples are breaking with high value of micro cracks in a surface of rupture. At 300  $^{\circ}\text{C}$  sample are deformed with increased plasticity and larger necking at rupture as for 150  $\mu\text{m}$  wires. But at temperature which is very closed to 500  $^{\circ}\text{C}$  morphology of surface of rupture are changed. And it evidences about changing type of mechanisms of deformation of sample.

Information which was got by mechanical testing are proved that in tungsten with increasing of temperature occurs activation of edge dislocations and at temperature which is very close to 500  $^{\circ}\text{C}$  (487  $^{\circ}\text{C}$  for tungsten is 0.206 of melting point temperature) and above proceed changing to mechanisms of destruction based on screw dislocations.

Also, using SEM were got and analyzed photos of rupture surfaces of tested samples.

**Keywords:** *mechanical test, uniaxial tension, tungsten wire, tungsten rope composites.*



## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

журналу "Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія "Фізика"

У журналі друкуються статті та стислі за змістом повідомлення, в яких наведені оригінальні результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також аналітичні огляди літературних джерел з різноманітних актуальних проблем фізики за тематикою видання.

Мова статей – українська та англійська.

### ТЕМАТИКА ЖУРНАЛУ

1. Теоретична фізика.
2. Фізика твердого тіла.
3. Фізика низьких температур.
4. Фізика магнітних явищ.
5. Оптика та спектроскопія.
6. Загальні питання фізики і серед них: методологія та історія фізики, математичні методи фізичних досліджень, методика викладання фізики у вищій школі, техніка та методика фізичного експерименту тощо.

### ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ СТАТЕЙ

Загальний обсяг тексту рукопису статті повинен займати не більше ніж 15 сторінок.

Рукопис статті складається з титульної сторінки, на якій вказані: назва статті, ініціали, прізвища, ORCID, посада і науковий ступінь авторів, поштова адреса установи, в якій була виконана робота, класифікаційні індекси за системами PACS та УДК; анотацій на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті, викладеними українською та англійською мовами; основного тексту статті; списку літератури з посиланням на доі, якщо він присвоєний; підписів під рисунками; таблиць; рисунків: графіків, фотознімків.

В україномовних статтях підписи до рисунків і таблиць дублюються англійською мовою. За наявності в тексті кирилических цитувань надаються список літератури і розділ REFERENCES. За їх відсутності – тільки розділ REFERENCES.

При оформленні у REFERENCES кирилических цитувань вказується авторський (офіційний) англійський варіант назви роботи та імен авторів. За його відсутності наводиться переклад англійською мовою (загальноживаний у літературі, якщо він існує). Наприкінці посилання необхідно вказати мову першоджерела, з якого зроблено переклад – наприклад, (In Ukrainian).

Анотація має бути за обсягом не менш ніж 1800 символів. Стаття має бути структурована. Висновки потрібно пронумерувати і в них навести саме висновки, а не повторювати анотацію.

Електронний варіант рукопису статті повинен відповідати таким вимогам: текст рукопису статті має бути набраний у форматі MicrosoftWord версії 2013; вирівнювання тексту здійснено за лівим краєм; гарнітура TimesNewRoman; назва статті набрана прописними літерами; поля ліворуч праворуч, зверху і знизу по 2,5 см; формули мають бути набрані в MathType (не нижче версії 6.5), у формулах кирилиця не допускається, символи з нижніми і верхніми індексами слід набирати в MicrosoftWord, ширина формули не більше 70 мм; графіки та фотографії необхідно подавати у графічному форматі, розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів має бути \*.jpg, ширина зображень для однієї або двох колонок 8 см та 16 см відповідно. Масштаб на мікрофотографіях необхідно надавати у вигляді масштабної лінійки.

### ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ГРАФІКІВ

Товщина ліній не більше 0,5 мм, але не менше 0,18 мм. Величина літер на підписах до рисунків не більше 14 pt, але не менше 10 pt, гарнітура Arial.

### ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. І.П. Пінкевич, В.Й. Сугаков. Теорія твердого тіла, ВПЦ "Київський університет", К. (2006), 333 с.
2. М.В. Гнатенко. УФЖ, 60, 5, 390 (2015).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

### ДО РЕДАКЦІЇ НАДАЮТЬСЯ

1. Два роздруковані примірники рукопису статті, які підписані її авторами.
2. Електронна версія рукопису та дані щодо контактів для спілкування з її авторами. Матеріали слід надіслати електронною поштою на адресу [sergii.lebediev@karazin.ua](mailto:sergii.lebediev@karazin.ua).
3. Направлення від установи, де була виконана робота, і акти експертизи у двох примірниках; адреса, прізвище, повне ім'я та по-батькові авторів; номери телефонів, E-mail. Необхідно також зазначити автора рукопису, відповідального за спілкування з редакцією журналу.

Матеріали рукопису статті потрібно направляти за адресою: Редакція журналу «Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», Лебедеву С.В., Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харків. Тел. (067) 575-25-13.

INFORMATION FOR THE AUTHORS OF THE ARTICLES  
in The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"

The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics publishes articles and concise messages that contain original results of theoretical and experimental studies, as well as analytical reviews of literary sources on various topical issues of physics on the subject of the publication.

The language of the articles is Ukrainian and English.

TOPICS OF THE JOURNAL

1. Theoretical physics.
2. Solid state physics.
3. Physics of low temperatures.
4. Physics of magnetic phenomena.
5. Optics and spectroscopy.
6. General issues of physics and among them: methodology and history of physics, mathematical methods of physical research, methods of teaching physics in high school, technique and methods of physical experiment, etc.

REQUIREMENTS FOR ARTICLE MANUSCRIPTS

The total volume of the manuscript should be no more than 15 pages.

The manuscript of the article consists of a cover page, which contains title of the article, initials, surnames, ORCID, position and academic degree of the authors, postal address of the institution where the work was performed, classification indices according to PACS and UDC systems; abstracts with keywords on a separate page with the authors' surnames and initials and article title, set out in Ukrainian and English; the main text of the article; a list of references with a link to doi, if it is assigned; captions under the figures; tables; figures: graphs, photographs.

In Ukrainian-language articles, figure and table captions are duplicated in English. If there are Cyrillic citations in the text, both a list of references in Ukrainian ("Список літератури") and a REFERENCES section are provided. If they are not present, only the REFERENCES section is provided.

When citing Cyrillic citations in REFERENCES, the author's (official) English version of the title of the work and the names of the authors should be given. If it is not available, an English translation (commonly used in the literature, if any) is given. At the end of the reference, the language of the original source from which the translation was made should be indicated, for example, (In Ukrainian).

The abstract should be at least 1800 characters in length. The article should be structured. The conclusions should be numbered and should contain the conclusions, not the rewritten abstract.

The electronic version of the manuscript should meet the following requirements: the text of the manuscript should be typed in MicrosoftWord 2013 in TimesNewRoman font and be left-aligned; the title of the article should be written in capital letters; left, right, top and bottom margins should be 2.5 cm; formulas must be typed in MathType (version not lower than 6.5), Cyrillic in formulas is not allowed, characters with lower and upper indexes should be typed in MicrosoftWord, formula width should not be more than 70 mm; graphics and photos should be given in graphical format, with a resolution of at least 300 dpi, the file format should be \*.jpg, the image width for 1 or 2 columns should be 8 cm or 16 cm, respectively. The scale on the micrographs should be represented as a scale bar.

REQUIREMENTS FOR THE GRAPHS

The thickness of the lines is not more than 0.5 mm, but not less than 0.18 mm. The size of the letters on the captions to the drawings is not more than 14 pt, but not less than 10 pt; use Arial font for captions.

EXAMPLE OF THE REFERENCES

1. I.P. Pinkevich, V.Y.Sugakov. Theory of solids, PPC "Kiev University", K. (2006), 333 p. (In Ukrainian).
2. M.V. Gnatenko. Ukr. J. Phys., 60, 5, 390 (2015). (In Ukrainian).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

MATERIALS PROVIDED TO THE EDITOR

1. Two printed copies of the manuscript signed by authors.
2. Electronic version of the manuscript and contact information for communication with authors sent to sergii.lebediev@karazin.ua.
3. A referral from the institution where the work was performed and expert acts in two copies; the surname, full name, and patronymic of the authors; telephone numbers, E-mails, with indication of the author of the manuscript responsible for communicating with the journal.

The materials of the manuscript should be sent to the following address: Editorial of The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics", Sergii Lebediev, V.N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Square, Kharkiv. Tel. (067) -575-25-13.

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету  
імені В.Н.Каразіна

**Серія “Фізика”**

**випуск 36**

Збірник наукових праць

Українською та англійською мовами

Комп’ютерне верстання С.В. Лебедєв

Підписано до друку 01.08.2022. Формат 60x84 1/8.

Папір офсетний. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,1. Обл.-вид. арк 7,7.

Наклад 100 пр. Зам. № 32/33

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4.  
Тел.705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09