

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, м. Київ:

**С.В. Ахонін** (головний редактор),

**В.О. Березос, Ю.В. Костецький, В.А. Костін,**

**І.В. Кривцун, Л.Б. Медовар, Г.П. Стівченко,**

**А.І. Устїнов, В.О. Шаповалов;**

**М.М. Гасик**, Аалто Університет, Еспоо, Фінляндія,

**М.І. Гречанюк**, Інститут проблем

матеріалознавства НАНУ, м. Київ,

**М. Зініград**, Аріельський університет,

Центр матеріалознавства, Ізраїль,

**О.М. Івасішин**, Інститут металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ,

**Ю.Г. Квасницька**, ФТМС НАНУ, м. Київ,

**П.І. Лобода**,

НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ,

**О.В. Овчинников**, ЗНТУ, м. Запоріжжя

**Виконавчий директор** — О.Т. Зельніченко,  
Міжнародна Асоціація «Зварювання», м. Київ

## Засновники

Національна академія наук України,

Інститут електрозварювання

ім. Є.О. Патона НАНУ,

Міжнародна Асоціація «Зварювання» (видавець)

## Редакція

Д.М. Дяченко (відповід. секретар),

Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегірьова, А.І. Сулима

## Адреса

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,

03150, Україна, Київ,

вул. Казимира Малевича, 11

Тел./факс: (38044) 205 23 90

E-mail: journal@paton.kiev.ua

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem>

Журнал входить до переліку затверджених  
Міністерством освіти і науки України видань  
для публікації праць здобувачів наукових ступенів  
за спеціальностями 132, 133

Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020

Рекомендовано до друку

редакційною колегією журналу

Свідоцтво про державну реєстрацію

КВ № 24212-14052 ПР від 03.12.2019

ISSN 2415-8445

DOI: <https://doi.org/10.15407/sem>

## Передплата 2023

Передплатний індекс 70693

4 випуски на рік (видається щоквартально)

Друкована версія: 1120 грн. за річний комплект

з урахуванням доставки

рекомендованою бандероллю.

Електронна версія: 1120 грн. за річний комплект.

## ЗМІСТ\*

Лауреати премій НАН України імені видатних учених ..... 3

## ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ

*Березос В.О., Ахонін Д.С.* Електронно-променева плавка  
сплавів титану медичного призначення ..... 5

*Дідікін Г.Г.* Електронно-променева технологія отримання  
наноструктурних покриттів срібла та антимікробна дія  
лікарських нанокompatитів ..... 14

*Крушинська Л.А., Стельмах Я.А., Андрусішина І.М.*  
Структура та біомедичні характеристики кальцій-фосфатних  
матеріалів, отриманих електронно-променевим  
осадженням ..... 23

*Горностаї О.В.* Встановлення продуктивності отримання  
наночастинок металів за допомогою електронно-  
променевої технології осадження у вакуумі ..... 30

## ПЛАЗМОВО-ДУГОВА ТЕХНОЛОГІЯ

*Никитенко Ю.О., Шаповалов В.О., Якуша В.В., Гніздило О.М.,  
Карускевич О.В.* 3D технологія вирошування  
монокристалічних злитків у вигляді порожнистих циліндрів  
із вольфраму ..... 34

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Квасницька Ю.Г., Мьяльниця Г.П., Квасницька К.Г.,  
Максюта І.І., Нога В.О.* Дослідження структурних  
особливостей жароміцного нікелевого сплаву для лопаток  
газотурбінного двигуна ..... 41

*Калинюк О.М., Козін Р.В., Калинюк М.М., Пузрін О.Л.*  
Проблеми виготовлення гідриду титану та визначення  
в ньому концентрацій водню і домішок кисню,  
нітрогену, карбону ..... 46

\*Статті з журналу «Сучасна електрометалургія» вибірково перекладаються  
на англійську мову та публікуються в «The Paton Welding Journal»:  
<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj>

**EDITORIAL BOARD**

Scientists of E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU, Kyiv

**S.V. Akhonin** (Editor in Chief),

**V.O. Berezos, Yu. V. Kostetskyi, V.A. Kostin, I.V. Krivtsun, L.B. Medovar, G.P. Stovpchenko,**

**A.I. Ustinov, V.O. Shapovalov;**

**M.M. Gasik**, Aalto University, Espoo, Finland,

**M.I. Grechanyuk**, Institut for Problems of Material Science of NASU, Kyiv,

**M. Zinigrad**, Ariel University,

Materials Science Centre, Israel,

**O.M. Ivasishyn**, G.V. Kurdyumov Institute

for Metal Physics of NASU, Kyiv,

**Yu.H. Kvasnytska**, Physics Department

Institute of Metals and Alloys, Kyiv,

**P.I. Loboda**, NTUU «Igor Sikorsky

Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv,

**O.V. Ovchynnikov**, Zaporozh National Technical University, Ukraine

**Executive Director** — O.T. Zelnichenko, International Association «Welding», Kyiv, Ukraine

**Founders**

National Academy of Sciences of Ukraine,  
 E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,  
 International Association «Welding» (Publisher)

**Editors**

D.M. Diabench (Executive Secretary),  
 L.M. Geraghty, T.Yu. Snegireva, A.I. Slyuma

**Address**

E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,  
 03150, Ukraine, Kyiv,

11 Kaganyn Malev Str.

Tel./Fax (38044) 205 23 90

E-mail: journal@paton.kiev.ua

<https://patonpublichouse.com/eng/journals>

The journal is included in the list of publications approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine for the publication of works of applicants for academic degrees in specialties 132, 133  
 Order of the MES of Ukraine № 409 of 17.03.2020

Recommended for printing editorial board of the journal

Certificate of state registration of KV № 24212-14052PR dated 03.12.2019  
 ISSN 2415-8445

DOI: <https://doi.org/10.15407/sem>

**Subscription 2023**

Subscription index 70693

4 issues per year (issued monthly),  
 back issues available.

\$128, subscriptions for the printed (hard copy) version,  
 air postage and packaging included.

\$96, subscriptions for the electronic version  
 (including issues of the journal in pdf format  
 or providing access to IP address).

**CONTENTS\***

Laureates of the National Academy of Sciences of Ukraine  
 Awards Named After Outstanding Scientists ..... 3

**ELECTRON BEAM PROCESSES**

*Berezos V.O., Akhonin D.S.* Electron beam melting of titanium alloys for medical purposes ..... 5

*Didikin G.G.* Electron beam technology of producing nanostructured silver coatings, and antimicrobial activity of pharmaceutical forms of nanocomposites ..... 14

*Krushinska L.A., Stelmakh Ya.A., Andrusyshyna I.M.* Structure and biomedical characteristics of calcium-phosphate materials, produced by electron beam deposition ..... 23

*Hornostay O.V.* Determination of the productivity of producing metal nanoparticles by EB PVD technology ..... 30

**PLASMA-ARC TECHNOLOGY**

*Nykytenko Yu.O., Shapovalov V.O., Yakusha V.V., Gnizdylo O.M., Karuskevych O.V.* 3D technology of growing single-crystal ingots in the form of hollow tungsten cylinders .... 34

**MATERIALS SCIENCE**

*Kvasnitska Yu.G., Myalnitsa G.P., Kvasnytska K.G., Maksyuta I.I., Noga V.O.* Investigations of the structural features of a high-temperature nickel alloy for gas turbine engine blades ..... 41

*Kalynyuk O.M., Kozin R.V., Kalynyuk M.M., Puzrin O.L.* Problems of producing titanium hydride and determination of the concentrations of hydrogen and oxygen, nitrogen and carbon admixtures in it ..... 46

\*Articles from «Electrometallurgy Today» are selectively translated into English and included in the contents of «The Paton Welding Journal»:  
<https://patonpublichouse.com/eng/journals>

## ЛАУРЕАТИ ПРЕМІЙ НАН УКРАЇНИ ІМЕНІ ВИДАТНИХ УЧЕНИХ

27 квітня 2023 р. під час чергової сесії Загальних зборів Національної академії наук України було урочисто вручено *Золоті медалі ім. Б.Є. Патона НАН України*. Ця висока нагорода була присуджена вперше. Академія заснувала її 2020 р. задля увічнення пам'яті академіка Бориса Патона і присуджує за видатні досягнення у створенні інноваційних науково-технічних розробок, які знайшли широке практичне використання. За результатами конкурсу 2022 р. нагороду було присуджено:

– заступнику директора Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України академіку НАН України Леоніду Лобанову за створення технологій бездеформаційного зварювання виробів ракетно-космічної техніки та розроблення й впровадження методів лазерної

інтерферометрії для оцінювання якості зварних з'єднань;

– Генеральному директору Державного підприємства «Державне Київське конструкторське бюро «Луч» члену-кореспонденту НАН України Олегу Коростельову – за розроблення та організацію серійного виробництва новітніх зразків озброєння і військової техніки.

Також під час сесії Загальних зборів президент НАН України академік Анатолій Загородній вручив дипломи лауреатам премій імені видатних учених України за підсумками конкурсу 2022 р.

*Премію імені Євгена Оскарівича Патона* – нагороду Відділення фізико-технічних проблем матеріалознавства НАН України за видатні наукові роботи в галузі створення нових металевих матеріалів і методів їх обробки – за цикл праць



Під час сесії Загальних зборів НАН України 27 квітня 2023 р.



Президент НАН України академік Анатолій Загородній поздоровляє Леоніда Лобанова (фото ліворуч) та Олега Коростельова (фото праворуч) з високими нагородами Національної академії наук України

«Фізичні процеси при зварюванні та обробці матеріалів» отримав директор Інституту електровзварювання ім. Є.О. Патона академік Ігор Кривцун.

*Премію імені Олега Костянтиновича Антонова*



Нагороду отримусь академік НАН України Ігор Кривцун

за видатні досягнення в галузі технічної механіки та літакобудування – за роботу «Удосконалення методів проектування та дослідження ефективних високонавантажених газових турбін двигунів літальних апаратів» отримали:

– керівник групи Конструкторського науково-дослідницького комплексу ДП «Івченко-Прогрес» ДК «Укроборонпром» кандидат технічних наук Сергій Хомилев;

– керівник бригади Конструкторського науково-дослідницького комплексу ДП «Івченко-Прогрес» ДК «Укроборонпром» Сергій Різник;

– завідувач відділу Інституту технічної теплофізики НАН України академік НАН України Артем Халатов.

*Премію імені Георгія Степановича Писаренка*

за видатні наукові роботи в галузі міцності матеріалів і конструкцій – за серію праць «Обчислювальні підходи та нелінійні моделі оцінки міцності та прогнозу надійності композитних та конструктивно складних елементів машинобудівних конструкцій» отримали:

– директор Інституту проблем міцності ім. Г.С. Писаренка НАН України член-кореспондент НАН України Анатолій Зіньковський (1949–2022);

– професор кафедри Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» доктор технічних наук Геннадій Львов;

– директор Навчально-наукового інституту комп'ютерного моделювання, прикладної фізики та математики Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» доктор технічних наук Олексій Ларін.

*Премію імені Івана Павловича Пулюя* за видатні роботи в галузі прикладної фізики – за встановлення механізму утворення об'ємного нанокристалічного титану та отримання його зразків отримали:

– старший науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України кандидат фізико-математичних наук Владислав Москаленко;

– науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України кандидат фізико-математичних наук Олександр Смірнов;

– молодший науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України кандидат фізико-математичних наук Юлія Погрібна.

*Премію імені Георгія Володимировича Карпенка* за видатні наукові роботи в галузі фізико-хімічної механіки матеріалів і матеріалознавства – за цикл праць «Методологічні основи діагностування корозійно-механічного руйнування елементів конструкцій» отримали:

– директор Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України академік НАН України Зіновій Назарчук;

– заступник директора з наукової роботи Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України член-кореспондент НАН України Валентин Скальський;

– провідний науковий співробітник Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України доктор технічних наук Олександра Дацишин.



Нагороду отримусь академік НАН України Зіновій Назарчук

*Щиро вітаємо лауреатів премій НАН України та бажаємо міцного здоров'я, творчої наснаги і подальших творчих успіхів на благо нашої науки!*

За матеріалами сайту НАН України  
<https://www.nas.gov.ua>

## ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВА ПЛАВКА СПЛАВІВ ТИТАНУ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В.О. Березос, Д.С. Ахонін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

На основі встановлених закономірностей процесів випаровування легуючих елементів і кристалізації при електронно-променевої плавці визначено режими плавки та відпрацьовано технологію одержання бездефектних та хімічно однорідних зливок перспективного титанового сплаву медичного призначення Ti-6Al-7Nb з гомогенною дрібнозернистою структурою, в якій відсутні будь-які прояви слідів зональної ліквідації. Дослідженнями мікроструктури показано, що сплав Ti-6Al-7Nb є двофазним титановим  $\alpha+\beta$ -сплавом мартенситного типу, в якому на границях первинних  $\beta$ -зерен спостерігаються виділення прошарків  $\alpha$ -фази товщиною 1...2 мкм, а в тілі зерна — формування пластинчастої (відманштеттової) морфології виділень  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз, протяжність яких всередині зерен становить 10...40 мкм. Така структура забезпечує найкраще поєднання механічних характеристик сплаву, а саме — високі значення міцності (905 МПа) і пластичності (13,5%), що відповідають вимогам міжнародних стандартів для титанових сплавів медичного призначення. Бібліогр. 20, табл. 3, рис. 12.

*Ключові слова:* сплави титану; електронно-променева плавка; медицина; випаровування; хімічний склад; структура; механічні властивості

**Вступ.** Функціональна надійність медичних імплантатів і конструкцій, що застосовуються в ортопедії, травматології, стоматології та інших галузях медицини, перш за все залежить від комплексу експлуатаційних властивостей, які проявляються матеріалом в реальних умовах його роботи в живому організмі і впливом цього матеріалу на оточуючі тканини, біологічні рідини і організм в цілому [1–4]. Сьогодні основними матеріалами, використовуваними для виготовлення імплантатів, є металеві сплави (титанові, кобальтові), нержавіючі сталі, полімери та кераміка [5]. Незважаючи на інтенсивне використання в імплантних виробках полімерів і керамічних матеріалів, металеві матеріали зберігають свою провідну роль (рис. 1). Найкращим серед сучасних металевих біоматеріалів є титан і сплави на його основі.

В сучасній медицині використовується широкий спектр титанових сплавів, різноманітних за своїм хімічним складом та механічним параметрам. У якості легуючих в них частіше усього використовуються Al, V, Mo, Mg, Cr, Si, Sn.

Однак в титанових сплавах деяку небезпеку становить ванадій. В основному медичному сплаві Ti-6Al-4V вміст токсичного ванадію становить всього 4% за масою, в той час як в нержавіючих сталях масова концентрація токсичних нікелю і хрому (в сукупності) перевищує 30%.

Сьогодні на заміну традиційному Ti-6Al-4V приходять нові медичні сплави — Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr і Ti-12Mo-6Zr, що не містять ванадію, який спричиняє хоча й незначну, але токсичну дію на живі тканини.

Сплав Ti-6Al-7Nb (міжнародне позначення UNS R56700) — спеціальний високоміцний титановий сплав із чудовою біосумісністю для хірургічних імплантатів [6], розроблений для використання в медичних і хірургічних цілях.

Легування є одним з ефективних методів поліпшення механічних властивостей і оскільки ніобій належить до тієї ж групи, що і ванадій, звичайно діє як елемент, що стабілізує  $\alpha$ - $\beta$  (аналогічно сплаву Ti-6Al-4V). Хоча його властивості майже ідентичні Ti-6Al-4V, проте ванадій був замінений на ніобій, як  $\beta$ -стабілізуючий елемент, що забез-

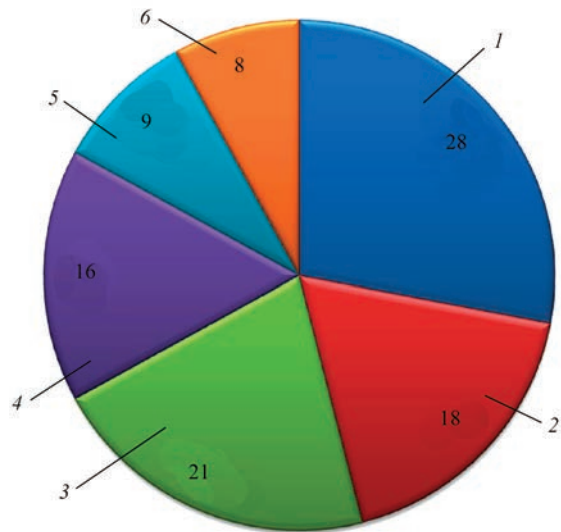


Рис. 1. Основні матеріали, що використовуються для виготовлення імплантатів, %: 1 — титанові сплави; 2 — медичні сталі; 3 — кобальтові сплави; 4 — полімери; 5 — кераміка; 6 — інші матеріали

В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>, Д.С. Ахонін — <https://orcid.org/0009-0000-2054-4054>

Таблиця 1. Механічні характеристики титанових сплавів

Сплав	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma^{-1}$ , МПа	$E$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
BT1-0	320	400	170	$11,1 \cdot 10^4$	25	–
Ti–6Al–4V	795	860	400	$11,5 \cdot 10^4$	10	25
Ti–6Al–7Nb	793	862	–	–	–»–	–»–
Кістка	250	–	200	$2,5 \cdot 10^4$	0,5	–

печує підвищену біосумісність [7–9]. Ti–6Al–7Nb є одним із титанових сплавів, який складається з гексагональної  $\alpha$ -фази (стабілізованої алюмінієм) і регулярної об'ємно-центрованої  $\beta$ -фази (стабілізованої ніобієм). Сплав характеризується додатковими перевагами механічних властивостей, має вищу стійкість до корозії та біостійкість у порівнянні зі сплавом Ti–6Al–4V [10, 11].

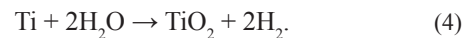
Механічні характеристики сплаву Ti–6Al–7Nb у порівнянні з іншими титановими сплавами наведено у табл. 1.

Традиційно сплав Ti–6Al–7Nb подвійно або потрійно переплавляється в умовах вакууму, щоб отримати дуже однорідний склад зливка. Зливки піддається гарячому пресуванню та обробці круглих і плоских прутків за допомогою традиційних способів обробки титанових сплавів. В останні роки проводяться дослідні роботи з одержання з титанового сплаву Ti–6Al–7Nb виробів медичного призначення за допомогою різних технологій 3D принтингу, таких як SLM та EBM [12, 13].

Титановий сплав Ti–6Al–7Nb має високу біосумісність і може застосовуватися при виготовленні пристроїв-імплантатів: штучні тазостегнові і колінні суглоби, кісткові пластини, гвинти для фіксації переломів, протези клапанів серця, кардіостимулятори та штучні серця [5, 10, 11].

Як зазначалося вище, визначальною характеристикою матеріалів медичного призначення, поряд з необхідними фізико-механічними властивостями, є їх біологічна сумісність із людським організмом. Це обумовлює необхідність застосування при отриманні таких матеріалів і виробів з них технологічних процесів, які забезпечують підвищений ступінь рафінування від шкідливих домішок (сірка, миш'як, фосфор, свинець, олово, мідь та ін.) та газів. Тому з метою широкого застосування титанових сплавів в медицині необхідно не тільки створювати нові матеріали на основі титану з більш високими експлуатаційними характеристиками, але і в подальшому вдосколювати виробництво вже існуючих титанових напівфабрикатів. Будь-які недосконалості хімічної і структурної однорідності в титанових сплавах призводять до зниження міцності і довговічності виробів. Отримання титанових сплавів пов'язано

з труднощами, зумовленими високою чутливістю титану до домішок впровадження, особливо до кисню, азоту, водню, вуглецю, і взаємодією з багатьма хімічними елементами, в результаті чого утворюються тверді розчини або хімічні сполуки. Наприклад кисень, азот і водень можуть реагувати з титаном і утворювати різні хімічні сполуки в результаті таких реакцій:



Висока активність титану призводить до протікання фізико-хімічних процесів взаємодії з газами навіть в твердому стані. Тому неметалеві включення (гідриди, нітриди, оксиди) можуть утворюватися як в процесі виплавки зливок, так і на різних етапах технологічної переробки в готову продукцію.

Крім того, однією з основних структурних недосконалостей титанових сплавів є наявність неметалевих включень [14]. Неметалеві включення в готовий виріб можуть бути внесені з шихтових матеріалів в процесі плавки, а також сформовані при термічній обробці готового виробу. Титан активно взаємодіє не тільки з газами, але й з іншими елементами, в тому числі з легуючими компонентами сплавів, тому локальне збагачення окремих обсягів зливок легуючими елементами може призводити до утворення інтерметалідних включень, наприклад,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  та ін.

Зараз не всі способи виробництва зливок титанових сплавів дозволяють отримати якісний метал, а при порушенні технологічного процесу виробництва сплавів титану в зливках виявляються дефекти, які знижують якість металу. Таким чином, рішення проблеми отримання якісних зливок високоміцних титанових сплавів з різних шихтових матеріалів є досить актуальним.

Сьогодні найбільш ефективно рафінування металів та сплавів реалізується під час проведення процесів їх виплавки у вакуумі. Електронно-променева плавка (ЕПП) є найбільш ефективним способом вакуумної металургії для отримання спла-

вів, в тому числі тугоплавких і високореакційних, з наднизьким вмістом газів, летких домішок і неметалевих включень. При ЕПП можливе в широких межах регулювання швидкості плавлення зливка завдяки незалежному джерелу нагріву, що, в свою чергу, дозволяє регулювати тривалість перебування металу в рідкому перегрітому стані. ЕПП є технологією, що дозволяє практично повністю забезпечити видалення тугоплавких включень високої і низької щільності [14]. Таким чином, ЕПП дозволяє значно підвищити якість злиwkів з титанових сплавів [14, 15].

Особливістю робіт із отримання матеріалів та виробів медичного призначення є те, що з використанням електронно-променевої технології можливо наряду з рафінуванням металу отримувати необхідні фізико-механічні властивості.

Однак більшість титанових сплавів має високий вміст легуючих елементів, що дещо ускладнює їх виробництво способом ЕПП, тому при виплавці злиwkів титанових сплавів медичного призначення виникає проблема забезпечення заданого хімічного складу зливка, так як плавка у відносно глибокому вакуумі сприяє виборчому випаровуванню легуючих елементів з високою пружністю пари [16, 17]. В першу чергу ця проблема стосується алюмінію, тому що у нього одне з найвищих значень пружності пари і цей елемент присутній практично у всіх титанових сплавах [14, 18]. Концентрація у зливку елементів з пружністю пари нижче пружності пари титану, в даному випадку ніобію, може навіть кілька підвищуватися.

#### Розрахунок технологічних режимів плавки.

Для аналізу впливу технологічних параметрів ЕПП і хімічного складу початкової шихти на хімічний склад злиwkів, що виплавляються, за допомогою математичної моделі процесів випаровування компонентів сплавів під час ЕПП [17] були визначені залежності вмісту легуючих елементів у зливку титанового сплаву Ti-6Al-7Nb діаметром 110 мм від швидкості плавки при різному хімічному складі вихідної шихти  $[Al]_0$ ,  $[Nb]_0$ .

Вивчення отриманих результатів розрахунків показує, що втрати легуючих елементів на випаровування залежать від їх фізико-хімічних властивостей. Якщо вміст алюмінію в процесі плавлення зменшується (рис. 2), то вміст ніобію навпаки збільшується (рис. 3) у порівнянні з вмістом цих елементів в початковій шихті.

Така поведінка легуючих елементів в процесі плавки пояснюється тим, що пружність пари алюмінію при заданій температурі вища за пружність пари титану, тоді як пружність пари ніобію менша за пружність пари титану. Як наслідок, згідно за-

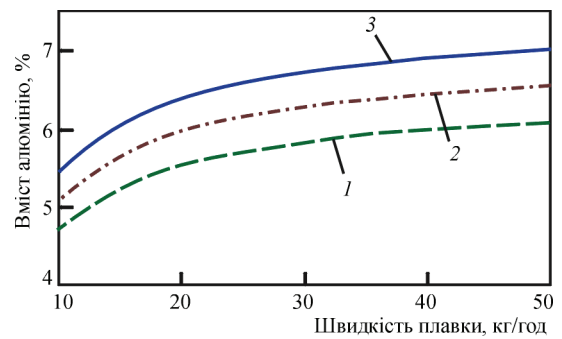


Рис. 2. Залежності вмісту алюмінію у зливку сплаву Ti-6Al-7Nb від швидкості плавки при різному вмісті алюмінію  $[Al]_0$  в початковій шихті, %: 1 — 6,5; 2 — 7,0; 3 — 7,5

кону Ленгмюра [19, 20], швидкість випаровування титану менша за швидкість випаровування алюмінію та більша за швидкість випаровування ніобію. Тому концентрація алюмінію у зливку ЕПП відповідно зменшується у порівнянні з її концентрацією в початковій шихті, а концентрація ніобію — збільшується.

Для оптимізації процесу ЕПП титанового сплаву Ti-6Al-7Nb критично важливим є вивчення поведінки такого легуючого елементу, як алюміній. Це обумовлено втратами алюмінію при ЕПП та значним впливом алюмінію на структуру та механічні властивості титанових сплавів.

Залежність вмісту алюмінію у зливку ЕПП від швидкості плавки має нелінійний характер. При фіксованому складі вихідної шихти при невеликих швидкостях плавки (до 30 кг/год) втрати алюмінію на випаровування досить суттєві та сильно залежать від швидкості плавки. Так, наприклад, при вмісті алюмінію в початковій шихті 7 % зменшення швидкості плавки з 30 до 10 кг/год призводить до збільшення втрат алюмінію на випаровування з 0,72 до 1,92 %, тобто в 2,7 рази. При швидкостях плавки понад 30 кг/год втрати алюмінію на випаровування значно менші, а їх залежність від швидкості плавки доволі слабка. При збільшенні швидкості плавки з 30 до 50 кг/год втрати алю-

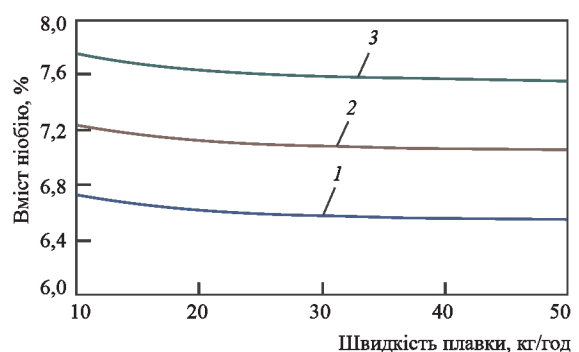


Рис. 3. Залежності вмісту ніобію у зливку сплаву Ti-6Al-7Nb від швидкості плавки при різному вмісті ніобію  $[Nb]_0$  в початковій шихті, %: 1 — 6,5; 2 — 7,0; 3 — 7,5

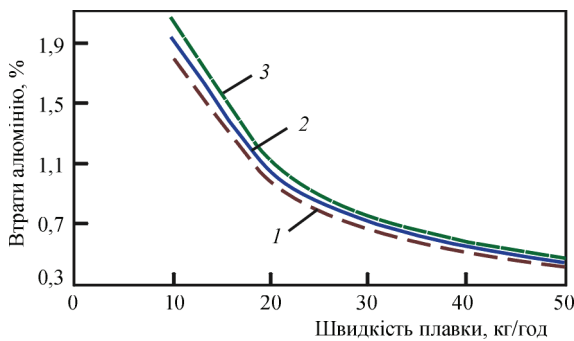


Рис. 4. Втрати алюмінію випаровуванням в залежності від швидкості плавки при різній концентрації алюмінію  $[Al]_0$  в початковій шихті, %: 1 — 6,5; 2 — 7,0; 3 — 7,5

мінію на випаровування зменшуються з 0,72 до 0,45 %, тобто в 1,6 рази.

Слід зазначити, що втрати алюмінію випаровуванням сильно залежать від швидкості плавки, тобто часу знаходження титану в рідкому стані, коли алюміній інтенсивно випаровується з розплаву (рис. 4).

Незважаючи на відносно слабку залежність втрат алюмінію випаровуванням від концентрації алюмінію в початковій шихті (рис. 4), детальний аналіз залежності цих втрат від вмісту алюмінію в початковій шихті показав (рис. 5), що чим більше вміст алюмінію в початковій шихті, тим більші втрати алюмінію на випаровування.

Аналіз втрат алюмінію на випаровування на кожній стадії ЕПП (рис. 6) показав, що в залежності від швидкості плавки відносні втрати алюмінію випаровуванням складають на торці заготовки, що витрачається, приблизно 25 % від загальних втрат алюмінію в процесі ЕПП, відносні втрати алюмінію випаровуванням в проміжній ємності складають 51 % від загальних втрат алюмінію, а в кристалізаторі — близько 24 %. Такий розподіл втрат алюмінію між стадіями плавки слабо залежить від швидкості плавки і обумовлюється, в першу чергу, площею вільної поверхні розплаву на кожній стадії плавки, з якої відбувається випаровування алюмінію. Даний факт необхідно враховувати при

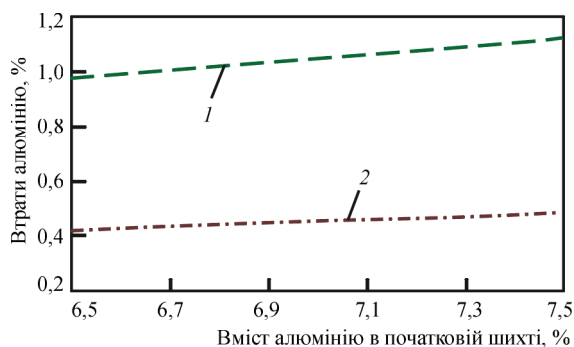


Рис. 5. Втрати алюмінію випаровуванням в залежності від вмісту алюмінію в початковій шихті при швидкості плавки, кг/год: 1 — 20; 2 — 50

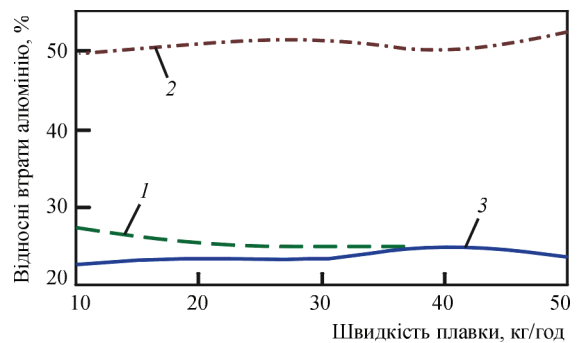


Рис. 6. Відносні втрати алюмінію випаровуванням на торці електрода (1), що витрачається, в проміжній ємності (2) та кристалізаторі (3) в залежності від швидкості плавки

проектуванні технологічного оснащення для виплавки зливків способом ЕПП.

Проведений аналіз процесу випаровування алюмінію під час ЕПП показує, що основними чинниками, які впливають на концентрацію алюмінію у зливку ЕПП, є його вміст в початковій шихті та швидкість плавки.

За результатами проведених за математичною моделлю розрахунків встановлено, що концентрація ніобію в сплаві  $Ti-6Al-7Nb$  при швидкості плавки більше 40 кг/год у зливку ЕПП практично не змінюється (див. рис. 3). Слід зазначити, що при швидкостях плавки до 30 кг/год вміст ніобію у зливку збільшується в порівнянні з їх концентрацією в вихідній шихті на 0,09...0,24 %, що пов'язано з відносно великими втратами алюмінію на випаровування при цих швидкостях плавки (див. рис. 4).

Таким чином, за результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що для забезпечення заданого хімічного складу зливка титанового сплаву медичного призначення  $Ti-6Al-7Nb$  діаметром 110 мм необхідно проводити плавку зі швидкістю 40...50 кг/год та додавати до початкової шихти алюміній в кількості на 0,5 % більше від цільового значення концентрації алюмінію у зливку.

З метою вдосконалення технології виробництва зливків сплавів титану медичного призначення в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України були проведені роботи по виплавці зливків сплаву системи  $Ti-Al-Nb$ . Отримували зливки діаметром 110 мм за технологією ЕПП з проміжною ємністю і порціонною подачею рідкого металу в водоохолоджуваній кристалізатор.

**Експериментальна частина досліджень.** На основі досліджень процесів випаровування компонентів сплавів з розплаву у вакуумі проводили розрахунки прогнозованого хімічного складу зливків, що виплавляються, за результатами яких здійснювалося коригування складових шихтової заготовки. Легуючі компоненти з високою пруж-



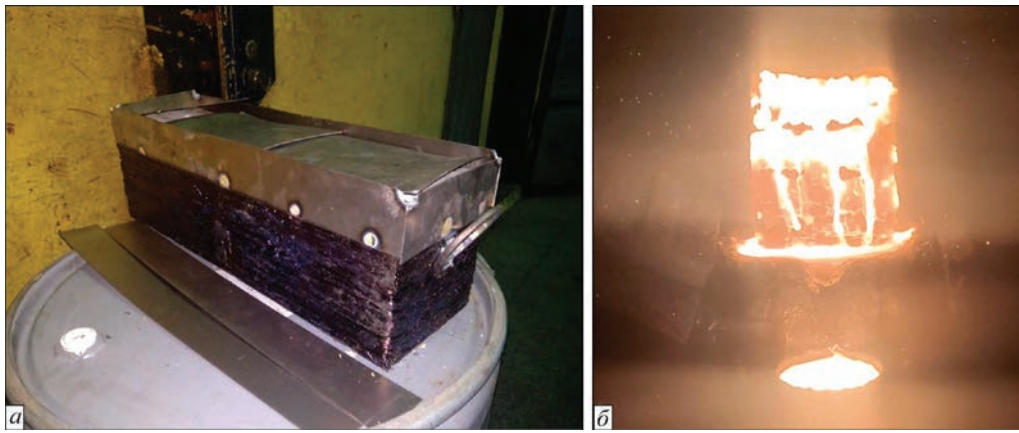


Рис. 7. Шихтова заготовка (а) і процес електронно-променевої плавки (б) зливка діаметром 110 мм титанового сплаву Ti-6Al-7Nb

**Таблиця 2.** Розподіл легуючих елементів і домішок по довжині зливка титанового сплаву Ti-6Al-7Nb, отриманого способом ЕПП, мас. %

Частина зливка	Al	Nb	Ta	Fe	C	H	O	N
Верхня	6,2	6,8	0,01	0,09	0,01	0,005	0,11	0,012
Середня	6,3	6,7	→→	0,10	→→	—	—	—
Нижня	6,2	→→	→→	0,08	→→	—	—	—
UNS R56700	5,6...6,6	6,5...7,5	<0,5	<0,25	<0,03	<0,05	<0,20	<0,05

ністю пари (Al) шихтувалися з урахуванням компенсації втрат на випаровування.

Шихтова заготовка являла собою попередньо одержаний з титанової губки ТГ-100 сляб з легуючими компонентами у вигляді чистого ніобію та первинного алюмінію (рис. 7).

Для проведення дослідних плавок з отримання зливків діаметром 110 мм сплаву титану Ti-6Al-7Nb використовували електронно-променеву установку УЕ-208М

В процесі плавки контролювали наступні технологічні параметри: прискорюючу напругу електронно-променевих гармат, струм променів, швидкість подачі вихідної шихти в зону плавки, швидкість витягування зливка із кристалізатора, температуру охолоджуючої води.

Чисельні значення технологічних параметрів плавки, що використовувалися при виплавці зливків діаметром 110 мм сплаву титану Ti-6Al-7Nb наступні:

швидкість плавки, кг/год	40...50
висота порцій, що одночасно заливаються в кристалізатор, мм	10
потужність в кристалізаторі, кВт	16
потужність в проміжній ємності, кВт	80

В кінці плавки проводили вивід усадки шляхом поступового зниження потужності обігріву верхнього торця зливка в кристалізаторі.

Бокова поверхня виплавлених зливків після охолодження в вакуумі до температури нижче 300 °С чиста, підвищена концентрація домішко-

вих елементів на поверхні у вигляді окисленого або альфованого шару відсутня (рис. 8). Глибина поверхневих дефектів типу гофр становить 1...3 мм, дефекти у вигляді розривів, тріщин або несплавлень відсутні.

Для оцінки якості металу отриманих зливків проводили дослідження хімічного складу зразків, відібраних по довжині зливка з верхньої, середньої та нижньої частин. Результати аналізу хімічного складу металу отриманих зливків показали, що розподіл легуючих елементів по довжині зливка рівномірний і відповідає марочному складу (табл. 2).

Приймаючи до уваги невеликі розміри зливка діаметром 110 мм сплаву титану Ti-6Al-7Nb, він був підданий механічній обробці поверхні на токарному верстаті. Поверхневий шар був видалений на глибину не більше 3 мм на сторону, торці механічно оброблені (рис. 9).

Макроструктуру зливків вивчали на поперечних темплетях, вирізаних з середини зливків. Виявлення структури проводили травленням темплетів у 15%-

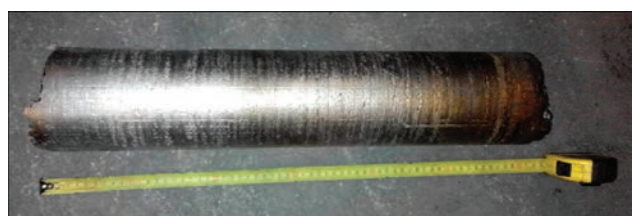


Рис. 8. Зливка діаметром 110 мм сплаву титану Ti-6Al-7Nb



Рис. 9. Механічно оброблений зливкок сплаву титану Ti-6Al-7Nb

ному розчині фтористої кислоти з додаванням 3%ної азотної кислоти при кімнатній температурі.

Структура металу зливка щільна, однорідна, з відсутністю зон, що по різному травляться по перетину зливка (рис. 10). Істотної різниці в структурі центральної і периферійної зон зливка не спостерігалось. Дефектів у вигляді пор, раковин, тріщин, неметалевих включень та характерної для зливоків ВДП сегрегації легуючих елементів не виявлено.

Кристалічна будова металу однакова по всій довжині зливка і характеризується кристалами за формою близькими до рівновісної. Ділянки стовбчастої структури відсутні.

Найважливішим критерієм якості зливоків сплавів титану є відсутність в металі неметалічних включень, особливо у вигляді азотовмісних альфованих частинок або нітридів титану. При переплаві титану за технологією ЕПП з проміжною ємністю створю-

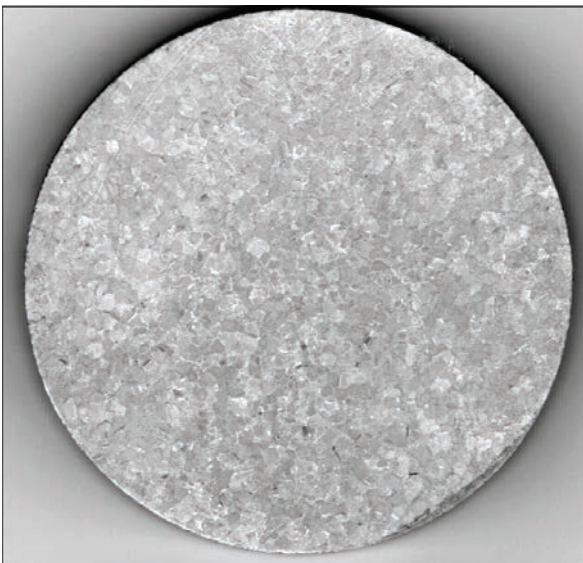


Рис. 10. Макроструктура литого металу зливка сплаву титану Ti-6Al-7Nb

ються термічні і фізико-хімічні умови, що забезпечують видалення вищевказаних включень.

Для дослідження наявності або відсутності в титанових зливках внутрішніх дефектів у вигляді неметалевих включень, а також пор і нещільностей використовували метод ультразвукової дефектоскопії. Дослідження проводили з використанням дефектоскопа ультразвукового УД4-76 відлуння-імпульсним методом при контактному варіанті контролю. Робоча частота аналізу становила 1,25 МГц, що забезпечувало максимальне співвідношення сигнал/шум. При дослідженні зливоків спостерігалися множинні відбивання малої амплітуди. Це типowo для литого металу і є результатом відбивання сигналу від границь зерен. Проведеним аналізом не виявлено відбивань, які можна було б інтерпретувати як великі неметалеві включення, пори, усадкові раковини. На скані чітко визначалося відбивання донного імпульсу (рис. 11). В районі введення зондуючих сигналів присутні шуми, які обумовлені нещільним приляганням датчика до поверхні зливка, яке не вдається компенсувати застосуванням ущільнюючого мастила.

Таким чином, проведені дослідження показали, що в виплавлених способом ЕПП зливках діаметром 110 мм титанового сплаву Ti-6Al-7Nb відсутні нещільності, неметалеві включення розміром більше 1 мм, а також щільні скупчення більш дрібних включень.

Мікроструктуру одержаного металу досліджували за допомогою світлового мікроскопа. Загальний вигляд мікроструктури виготовленого за розробленою технологією ЕПП сплаву титану Ti-6Al-7Nb наведено на рис. 12.

Метал сплаву титану Ti-6Al-7Nb складається з рівноосних зерен розміром 100...500 мкм (рис. 12). Позитивним моментом є формування однорідної структури, в якій відсутні будь-які прояви слідів зональної ліквіації (рис. 12, а). Це свідчить про оптимальний режим отримання зливка при електронно-променевому плавленні. Границі зерен обрамлені  $\alpha$ -оторочкою, місцями суцільною, місцями уривчастою. Товщина  $\alpha$ -оторочки складає 0,8...3,0 мкм (рис. 12, б). Внутрішньозеренна структура металу глибинних шарів пластинчаста, складається з  $\alpha$ -колоній різного розміру. Товщина  $\alpha$ -пластин становить 0,8...3,0 мкм. Між пластинами розташовуються прошарки  $\beta$ -фази. Ширина прошарків становить 0,3...1,0 мкм.

В тілі зерна спостерігається формування пластинчастої (відманштеттової) морфології виділень  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази. Протяжність пакетів фаз всередині зерен становить 10...40 мкм (рис. 12, в).

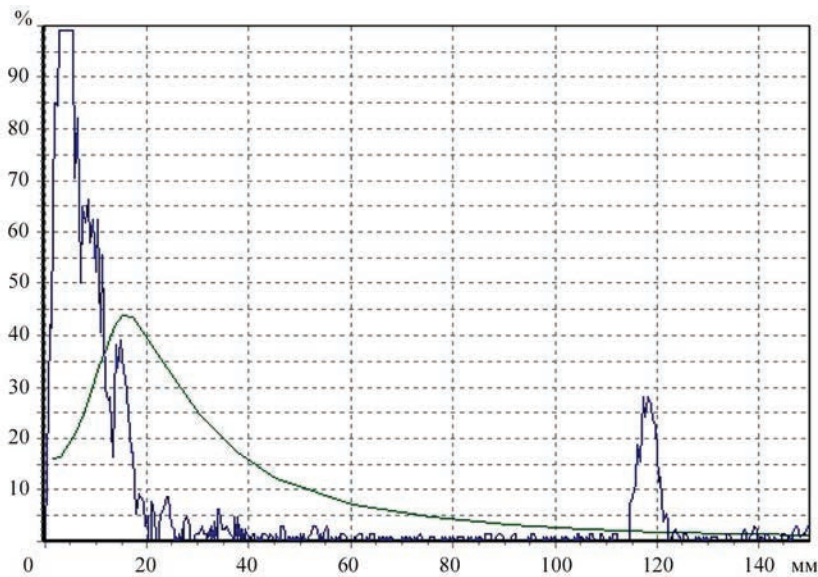


Рис. 11. Скан центральної частини зливка діаметром 110 мм

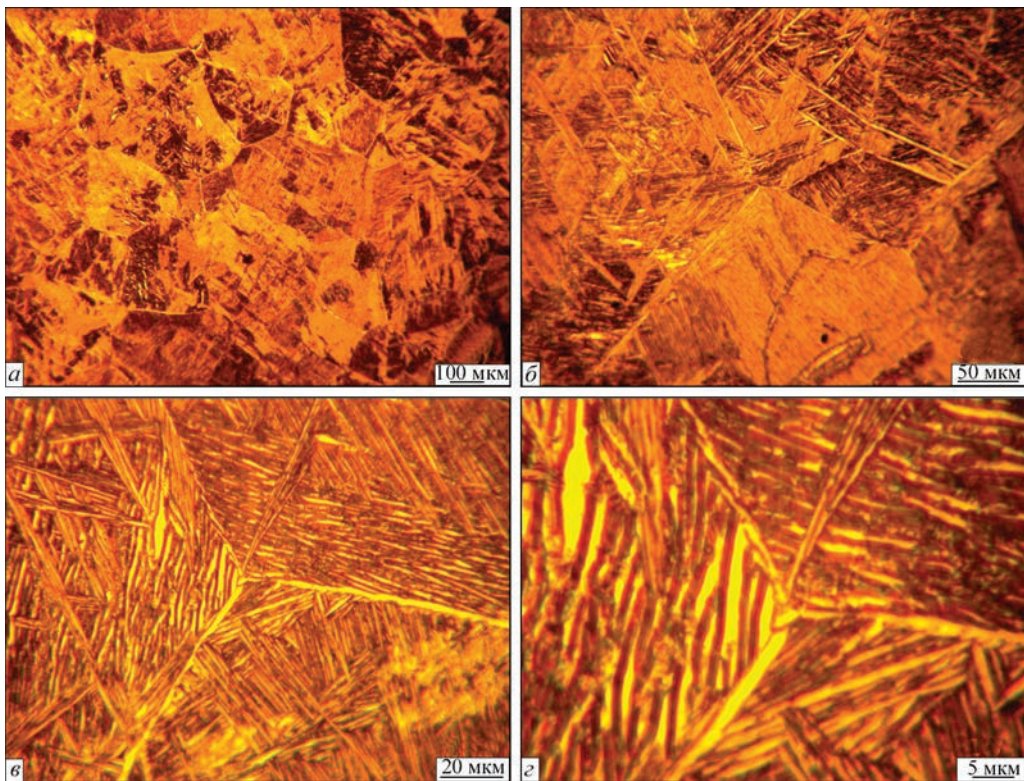


Рис. 12. Мікроструктура сплаву титану Ti-6Al-7Nb

Таким чином, дослідження мікроструктури дає підставу вважати, що сплав зазначеного вище складу є двофазним титановим  $\alpha+\beta$ -сплавом мартенситного типу.

Із зливка діаметром 110 мм сплаву титану Ti-6Al-7Nb, одержаного способом ЕПП, було ви-

готовлено стандартні зразки для дослідження механічних характеристик (табл. 3).

Отримані результати свідчили про високі показники пластичності сплаву титану Ti-6Al-7Nb при збереженні показників міцності. Такі дані можна пояснити формуванням рівновісної дріб-

Таблиця 3. Механічні характеристики сплаву титану Ti-6Al-7Nb, одержаного способом ЕПП

Ti-6Al-7Nb	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCV, Дж/см <sup>2</sup>
ЕПП	840,8	905,1	13,5	35,8	48,8
UNS R56700	793,0	862,0	>10	>25	—

нозернистої структури в одержуваних способом ЕПП зливках. Як видно із порівняльної таблиці, значення механічних характеристик виготовлених зразків повністю відповідають вимогам міжнародного стандарту UNS R56700, що свідчить про високу якість одержуваного металу за розробленою технологією.

Таким чином, за результатами проведеної роботи розроблено технологію отримання способом ЕПП титанового сплаву медичного призначення Ti–6Al–7Nb, якість якого за хімічним складом, структурою та механічними властивостями повністю відповідає вимогам стандартів.

## Висновки

1. Розроблено технологію отримання зливок діаметром 110 мм титанового сплаву медичного призначення Ti–6Al–7Nb способом електронно-променевої плавки при продуктивності процесу 40...50 кг/год та потужності електронно-променевого нагріву в кристалізаторі 16 кВт.

2. Методами математичного моделювання визначено залежності вмісту легуючих елементів у зливку титанового сплаву Ti–6Al–7Nb діаметром 110 мм від швидкості плавки при різному хімічному складі вихідної шихти і встановлено, що залежність вмісту алюмінію у зливку ЕПП від швидкості плавки має нелінійний характер: при швидкостях плавки до 20 кг/год втрати алюмінію на випаровування перевищують 1 % та сильно зростають при зменшенні швидкості плавки, тоді як при більших швидкостях плавки втрати алюмінію складають 0,5...0,7 %.

3. Визначено, що відносні втрати алюмінію випаровуванням в проміжній ємності складають близько 50 % від загальних втрат алюмінію в процесі ЕПП, а на торці заготовки, що витрачається, та в кристалізаторі — по 25 %, що обумовлено, в першу чергу, площею вільної поверхні розплаву на кожній стадії плавки.

4. Показано, що обрані режими електронно-променевої плавки забезпечують формування у сплаві титану Ti–6Al–7Nb однорідної дрібнозернистої структури з відсутніми будь-якими проявами слідів зональної ліквідації.

5. Показано, що розроблена технологія ЕПП є ефективним способом отримання зливок титанового сплаву медичного призначення Ti–6Al–7Nb з якісною поверхнею, однорідним хімічним складом і високими механічними властивостями.

## Список літератури/References

1. Kawahara, H. (1992) Cytotoxicity of implantable metals and alloys. *Bull. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **31**, 1033–1039.

2. Okazaki, Y., Ito, Y., Ito, A., Tateishi, T. (1993) Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. *Ibid.*, **5**, 332–337.
3. Niinomi, M. (2000) Development of high biocompatible titanium alloys. *Func. Mater.*, **20**, 36–44.
4. Mutsuo, Niinomi (2007) Titanium alloys for biomedical, dental and healthcare application. In: *Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (Kyoto, Japan 3–7 June 2007)*. The Japan Inst. of Metals, 1417–1424.
5. Robert, B. Heimann (2020) *Materials for medical application*. De Gruyter STEM. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110619249>
6. Fellah, Mamoun, Labaiz, Mohamed, Assala, Omar et al. (2014) Tribological behavior of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys for total hip prosthesis. *Advances in Tribology*, July, 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/451387>.
7. Chlebus, Edward, Kuźnicka, Bogumiła, Kurzynowski, Tomasz, Dybala, Bogdan (2011) Microstructure and mechanical behaviour of Ti–6Al–7Nb alloy produced by selective laser melting. *Materials Characterization*, **62**(5), 488–495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.006>
8. Liu, Xuanyong, Chu, Paul K., Ding, Chuanxian (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng.: R: Reports*, **47**(3), 49–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
9. López, M.F, Gutiérrez, A., Jiménez, J.A (2002) In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochimica Acta*, **47**(9), 1359–1364. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00860-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00860-X)
10. Ajeel, Sami Abualnoun, Alzubaydi, Thair L., Swadi, Abdulsalam K. (2007) Influence of heat treatment conditions on microstructure of Ti–6Al–7Nb alloy as used surgical implant materials. *Eng. and Technology J.*, **25**(3), 431–442.
11. Kobayashi, E., Wang, T.J., Doi, H. et al. (1998) Mechanical properties and corrosion resistance of Ti–6Al–7Nb alloy dental castings. *J. of Materials Sci.: Materials in Medicine*, **9**(10), 567–574. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008909408948>
12. Bolzoni, Leandro, Hari Babu, N., Ruiz-Navas, Elisa Maria, Gordo, Elena (2013) Comparison of microstructure and properties of Ti–6Al–7Nb alloy processed by different powder metallurgy routes. *Key Eng. Materials*, **551**, 161–179. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.551.161>
13. Oliveira, V., Chaves, R.R., Bertazzoli, R., Caram, R. (1998) Preparation and characterization of Ti–Al–Nb alloys for orthopedic implants. *Brazilian J. of Chemical Eng.*, **15**(4), 326–333. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66321998000400002>
14. Paton, B.E., Trigub, N.P., Akhonin, S.V., Zhuk, G.V. (2006) *Electron beam melting of titanium*. Kyiv, Naukovan Dumka [in Russian].
15. Grechanyuk, N.I., Kulak, L.D., Kuzmenko, N.N. et al. (2017) Melting of ingots of Ti–Nb–Si–Zr system titanium alloys by the method of electron beam melting. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 17–20. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2017.02.03>
16. Akhonin, S.V., Trigub, N.P., Zamkov, V.N., Semiatin, S.L. (2003) Mathematical modeling of aluminum evaporation during electron-beam cold-hearth melting of Ti6Al4V ingots. *Metallurgy and Materials Transact. B*, **34B**, 447–454.
17. Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Berezov, V.A., Erokhin A.G. (2013) Mathematical modelling of evaporation processes in melting of ingots of multicomponent titanium alloys in electron beam equipment with a cold hearth. *Advances in Electrometallurgy*, **4**, 288–295.
18. Varich, I.Yu., Akhonin, S.V., Trigub, N.P., Kalinyuk, A.N. (1997) Evaporation of aluminium from titanium-based alloys

- during process of electron beam cold hearth melting. *Problemy Spets. Elektromatellurgii*, 4, 15–21 [in Russian].
19. Zhukhovitsky, A.A., Shvartsman, L.A. (1976) *Physical chemistry*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
20. Schiller, Z., Haising, U., Pantser, Z. (1980) *Electron beam technology*. Moscow, Energiya [in Russian].

## ELECTRON BEAM MELTING OF TITANIUM ALLOYS FOR MEDICAL PURPOSES

V.O. Berezos, D.S. Akhonin

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: titan.paton@gmail.com

The established regularities of the processes of alloying element evaporation and crystallization at electron beam melting were the base for determination of the melting modes and optimization of the technology of producing defect-free and chemically homogeneous ingots of a promising Ti–6Al–7Nb titanium alloy for medical purposes, having a homogeneous fine-grained structure without any traces of zonal segregation. Microstructural studies showed that Ti–6Al–7Nb alloy is a two-phase  $\alpha+\beta$  titanium alloy of martensitic type, in which 1...2 mm thick precipitates of  $\alpha$ -phase are observed on the boundaries of primary  $\beta$ -grains, and in the grain body formation of a platelike (widmantaetten) morphology of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase precipitates is found, the length of which inside the grains is equal to 10...40  $\mu\text{m}$ . Such a structure ensures the best combination of the alloy mechanical characteristics, namely high values of strength (905 MPa) and ductility (13.5 %), which meet the requirements of international standards for titanium alloys for medical purposes. 20 Ref., 3 Tables, 12 Figures.

*Keywords:* titanium alloy, electron beam melting, medicine, evaporation, chemical composition, structure, mechanical properties

Надійшла до редакції 11.04.2023

### ЯК ЗАХИСТИТИ СЕБЕ ПІД ЧАС ЗВАРЮВАННЯ

Зварювання — складний та відповідальний процес, саме тому він вимагає підвищеної уваги у плані дотримання безпеки. Вільно підібране обладнання з урахуванням факторів захисту, надійності та зручності використання може значно знизити ризики та запобігти травмуванню персоналу, а також гарантувати комфортні умови праці без зниження продуктивності.

До основних загроз здоров'ю при проведенні зварювальних процесів відносять: вплив тепла, УФ-випромінювання, сильний дим і світло, а також випари, що становлять загрозу для здоров'я спеціаліста та його оточення. Через багаторазовий тривалий вплив забруднень, що містяться в повітрі, виникає більша частина професійних легеневих захворювань, а для пошкодження легень достатньо навіть одноразового такого впливу. Також зварювальники зазнають сильної втоми та професійних травм через необхідність виконувати роботи у складних просторових положеннях.

Захист для очей у фокусі уваги. Зварювальна маска та зварювальний фільтр здатні забезпечити надійний захист очей. Світлофільтри (з фільтром, що автоматично затемнюється) і пасивні світлофільтри (схвалені кольорові захисні скла) гарантують 100%-ий захист від ультрафіолетового випромінювання.

Захист легень — життєва необхідність у вирі зварювального процесу. Один з варіантів надійного захисту — маска зварювальна або маска для обличчя, що оснащена ущільненням для обличчя. У її конструкції є вентиляційна система очищення повітря, яка здатна убезпечити людину від щоденної дії канцерогенних токсичних випарів та газів. Повна респіраторна система складається з фільтру, набору шлангів та лицьової маски.

Дотримуючись певних заходів безпеки, шкідливий вплив випарів і газів можна мінімізувати шляхом:

- ◆ забезпечення вентиляції в зоні зварювання з метою відведення випарів та газів з району проведення робіт;

- ◆ використання тільки сертифікованого зварювального респіратора.

Робота в обмеженому просторі. У тому випадку, коли зварювальнику необхідно працювати в обмеженому просторі (резервуари, труби, ями) інертні гази та деякі хімічні реакції можуть викликати зменшення або витіснення кисню у робочій зоні. Завжди перед зварюванням у таких умовах слід проводити оцінку ризиків, оскільки рівень кисню у робочому просторі може впасти нижче 17 %.

Нагрів і вогонь — високий ризик опіків. Для того, щоб уникнути загоряння в робочій зоні, потрібно звільнити її від легкозаймистих матеріалів, таких як дерево або тканина. Важливо пам'ятати, що іскри та вогонь можуть поширюватись на значну відстань.

Ураження електричним струмом. Ураження електричним струмом серйозна небезпека для зварювальника, яка може спричинити важкі травми та навіть смерть. Існує кілька способів зниження ризику ураження електричним струмом під час проведення зварювальних робіт.

# ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ СРІБЛА ТА АНТИМІКРОБНА ДІЯ ЛІКАРСЬКИХ НАНОКОМПЗИТІВ

Г.Г. Дідікін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: [didikin@paton-icebt.kiev.ua](mailto:didikin@paton-icebt.kiev.ua)

Розглянуто технологічну схему процесу електронно-променевого випаровування та конденсації для синтезу нанокмпозитів ПВП–Ag. Оцінено вплив вихідної маси срібла, струму променя, часу і швидкості випарування на розмір наночастинок срібла. Методом ТЕМ і фотон-кореляційної спектроскопії досліджено структуру композиту ПВП–Ag і колоїдних систем ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O та ПВП–Ag–спирт. Розглянуто методологічну та експериментальну розробки лікарських субстанцій антимікробної дії на основі наночастинок Ag. Досліджувані субстанції — глюкозамін із наносріблом, ПВП із наносріблом та гелі з наночастинками срібла з низькою токсичністю. Досліджено тест-зразок з вираженою бактерицидною дією по відношенню до грамположитивних (*S.aureus*) та грамнегативних (*P.aeruginosa*) мікроорганізмів. Бібліогр. 21, табл. 5, рис. 7.

*Ключові слова:* електронно-променево випаровування та конденсація (ЕВ-РВД); наночастинки; срібло; колоїдні системи; гелі з наночастинками срібла; бактерицидність; лікарські засоби

**Вступ.** Навряд чи можливо знайти більш актуальну проблему, яка постійно акцентує увагу медичної спільноти, ніж лікування ран. Проблема інфікованих ран є надзвичайно актуальною для сучасної системи охорони здоров'я. Незважаючи на увагу, яка приділяється вирішенню цієї проблеми, частота хірургічних інфекцій у загальній структурі хірургічних захворювань зберігається на рівні 35...45 % (у тому числі нозокоміальні інфекції — 12...22 %). В першу чергу це обумовлено тим, що навіть при широкому асортименті сучасних препаратів для лікування інфікованих ран летальність залишається дуже високою (до 25 %). Незважаючи на відмінності в етіології, клінічних особливостях протікання ранового процесу та інфекційних ускладнень, що викликаються різними групами патогенних мікроорганізмів, всі рани мають однакові механізми репарації.

Основними збудниками є: стафілококи (*S.aureus*, *S.epidermidis*); представники сімейства *Enterobacteriaceae*; неферментуючі грам негативні бактерії; облигатні неспороутворюючі анаеробні мікроорганізми. Крім того, кількісний та якісний склад мікрофлори інфікованої рани залежить від локалізації та походження рани [1].

Створення нанопрепаратів, як лікарських засобів (ЛЗ) нового покоління, є перспективним та сучасним напрямком фармацевтичної науки і саме ці препарати — основа майбутнього фармакології.

Методи отримання наночастинок можна розділити на фізичні, хімічні та біологічні.

**Фізичні методи:** з погляду можливостей промислового виробництва наноматеріалів, найрозвиненішими сьогодні є технології: електронно-променеві, плазмові, анодні, магнетронні та ін. Метод молекулярних пучків, що здійснюється електронно-променевою технологією, дозволяє отримувати матеріали та нанокмпозити без домішок [2–4].

**Хімічні методи:** хімічна конденсація парів, одержання золів шляхом рідкофазного відновлення, електрохімічне осадження і синтез в нанореакторах, радіоліз, матричний синтез.

Заслугує на увагу метод біохімічного та радіаційно-хімічного відновлення в розчині іонів металів.

**Біохімічний метод:** в якості відновника використовуються рослинні пігменти, це розширює асортимент металів, з яких утворюються НЧ [5–7]. Біосинтез (зелений синтез) наносрібла є екологічно чистий метод синтезу, в якому використовують різні види бактерій, грибів, дріжджів, водоростей і рослин. Недоліком біосинтезу є те, що процес очищення може призвести до появи резистентних бактерій і бактеріального забруднення [8, 9].

Одними із найбільш досліджених наночастинок є наносрібло [10]. Зараз відомо, що срібло впливає не тільки на бактерії, але і на віруси та гриби. Спектр протимікробної дії включає більше 650 видів патогенних мікроорганізмів (спектр дії антибіотиків в середньому складає 5...10 видів мікроорганізмів). Крім того, дуже важливим є той факт, що срібло не впливає на склад нормальної мікрофлори, тобто лікування не супроводжується виникненням дисбактеріозу. В останні роки у зв'язку з ростом кількості ускладнень антибактеріальної терапії (ріст резистентності до

Г.Г. Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>

© Г.Г. Дідікін, 2023

антибіотиків, алергічні ускладнення терапії, висока токсичність протимікробних препаратів, виникнення дисбіотичних ускладнень) інтерес до препаратів срібла поновлюється [11, 12]. Спектр ефектів наносрібла дозволяє застосовувати його не тільки як лікарський засіб, а і у складі косметичних і дезінфікуючих засобів. Дослідження токсичності препаратів срібла доводять, що дози срібла 50...250 мкг/л є фізіологічними і не викликають токсичної дії на організм при тривалому застосуванні. Таким чином, застосування срібла у вигляді наночастинок дозволяє у сотні разів знизити концентрацію срібла, зберігаючи при цьому антимікробну активність [13]. Важливим аргументом, який говорить на користь наносрібла як антибактеріального засобу, є механізм бактерицидної дії, який оснований на специфічній згубній дії на клітини патогенних мікроорганізмів і індивідуальності по відношенню до клітин макроорганізму [11, 14]. Препарати срібла використовувались у якості топічних лікарських форм при інфікованих ранах, опіках і у пацієнтів з післяопераційними інфекційними ускладненнями [15]. У всіх випадках була відмічена позитивна динаміка — зменшення кількості бактеріальної флори у рані, не спостерігалось побічних ефектів при лікуванні сріблом. Зараз срібло застосовується приблизно у 70 % випадків опіків у якості антисептичного, репаративного засобу [16].

Метою цієї роботи було: використовуючи сучасну технологію нанесення срібла на поверхню порошкоподібних носіїв шляхом електронно-променевого вакуумного випаровування та конденсації, вибрати параметри технологічного процесу випарування срібла для отримання НЧ срібла сферичної форми на поверхні полівінілпіромідону (ПВП); дослідити колоїдні системи з НЧ срібла; провести дослідження гострої токсичності гелів, які містять наночастинок срібла, в умовах гнійно-некротичного ранового процесу; виконати експериментальну розробку лікарських засобів антимікробної дії на основі наночастинок Ag.

**Експериментальна частина.** Для синтезу нанокompозиту ПВП–Ag використовували полімери Пласдон® (ПВП) із серії синтетичних гомополімерів, що мають поверхнево-активні властивості, добре розчинні у воді, спирті (етанол) та ряді органічних розчинників. У роботі використано полімери з різними молекулярними масами (м. м.) (табл. 1).

Нанокompозиції із зазначеними ЛЗ розроблені Лабораторією електронно-променевої нанотехнології неорганічних матеріалів для медицини Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. Для цього застосовували сучасну технологію нане-

Таблиця 1. Марки полімерів Пласдон®

Полімер	Число К	Молекулярна маса
Пласдон® К-15	15,5...17,5	8000
Пласдон® К-17	16,0...17,5	10000

сення срібла на поверхню порошкоподібних носіїв шляхом електронно-променевого вакуумного випаровування і конденсації (ЕВ-РVD) срібла із парового потоку, сформованого у просторі та спрямованого на матеріал носія, охолоджений до температури, що є нижчою за температуру його плавлення [17, 18]. Цей спосіб дозволяє дозувати кількість срібла у потоці його парів та забезпечувати нанесення необхідної кількості на поверхню частинок носія для одержання композиту заданого складу та структури. Переважно використовували поверхнево активні речовини (ПАР) у порошкоподібному або гранульованому вигляді, коли дисперсністю матеріалу та його перемішуванням можна забезпечувати більш рівномірне розподілення частинок срібла на поверхні гранул носія. Вибір носія з тих ПАР, що спроможні стабілізувати частинки срібла в дисперсійному середовищі колоїдного розчину, дозволяє одержувати колоїдний розчин розчиненням нанокompозиту безпосередньо у дисперсійному середовищі без попереднього вивільнення наночастинок срібла із нанокompозиту розчиненням носія в проміжній рідині. Такими носіями можуть бути розчинні у воді і/або в інших рідинах ПАР, обрані з групи, що включають: полівінілпіролідон, поліетиленоксид, поліакриламід, декстран, крохмаль. ПВП використовували як матеріал носія.

На рис. 1 показана схема випаровування з використанням реактора, що служить для генерації та формування спрямованого атомно-молекулярного потоку Ag, матеріал реактора графіт. ККД процесу становив 43...45 %. Синтез нанокompозитів з НЧ срібла здійснювали на лабораторній установці УЕ-142. Реактор 1 розташований у технологічній камері 2 установки. В його нижній частині розміщена ємність 3 для випарюваного матеріалу (срібло), отвір 4 з насадкою 5 для забезпечення спрямування парового потоку до охолоджуваної ємності 6 з матеріалом носія; екран 7 для захисту матеріалу носія від перегріву. У частину 3 випарника 1 поміщають випарований матеріал — срібло у вигляді металевого зливка з відповідною масою. А в мідній ємності 6 розміщують матеріал носія. В технологічній камері створюють вакуум порядку  $10^{-4}$  мм рт. ст. й включають систему охолодження та перемішування в ємності 6 носія. За допомогою гармати 8 нагрівають випарник, що забезпечує випарювання срібла. Пари срібла через отвір 4 та насадку 5

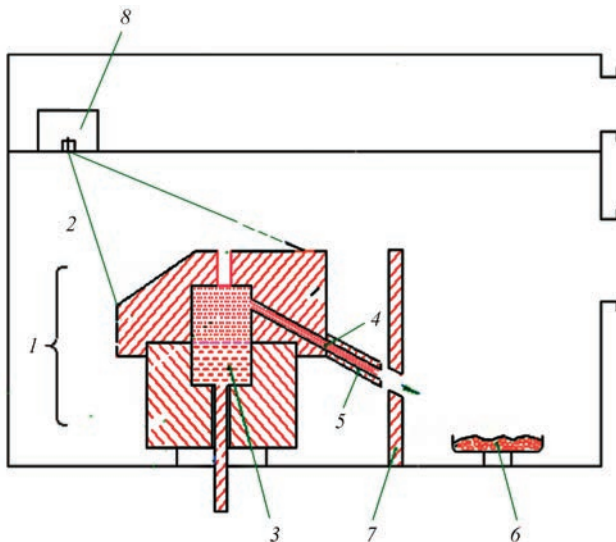


Рис. 1. Технологічна схема процесу EB-PVD у вакуумі молекулярних пучків Ag з метою отримання наночастинок Ag: 1 — реактор; 2 — технологічна камера; 3 — ємність для випарюваного матеріалу; 4 — отвір; 5 — насадка; 6 — ємність з матеріалом носія; 7 — екран; 8 — гармата

спрямовуються до ємності 6. При контакті парів срібла з порошком носія на поверхні його гранул відбувається конденсація срібла та створюється нанокompозит з НЧ Ag, який виймають після охолодження установки. У проведених експериментах гранули та порошки поміщали у плоскі мідні охолоджувані тиглі діаметром 150 мм та висотою стінки 20 мм. За допомогою механічних пристроїв здійснювалося їхнє ефективне перемішування з одночасним осадженням парового потоку. Температура гранул і порошоків у процесі осадження покриттів досягала 40...60 °С. Тривалість процесу осадження становила від 5 до 10 хв.

Отримані нанокompозити ПВП-Аг використовували для приготування колоїдних систем на основі води та етилового спирту. Розподіл частинок за розміром у КС ПВП-Аг-Н<sub>2</sub>O визначали методом ФКС на лазерному кореляційному спектрометрі «Zeta Sizer-3» (Malvern, Великобританія). Концентрацію срібла визначали методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100 DV фірми «Perkin Elmer» (США) відповідно до методів. Методом трансмісійної електронної мікроскопії на мікроскопі НІТАСНІ Н-800 при прискорювальній напрузі 150 кВ в режимі просвіту були досліджені опади, отримані після видалення ПВП та води з колоїду ПВП-Аг-Н<sub>2</sub>O. Математичну обробку отриманих результатів здійснювали за допомогою програм статистичного аналізу Microsoft Excel, використовуючи методи варіаційної статистики [19].

На рис. 2 показано вид усередині технологічної камери електронно-променевої установки УЕ-142

графітового реактора для випаровування легкоплавких металів та ємності з порошком ПВП перед осадженням срібла (а) та після його осадження на поверхню частинок ПВП (б). У збільшеному масштабі показані гранули ПВП у технологічній ємності, підготовлені для осадження наночастинок срібла (в), та вигляд поверхні композиту ПВП-Аг після осадження срібла (г).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Для одержання колоїдних розчинів як дисперсійне середовище можна застосовувати воду, інші полярні, а також неполярні рідини: аліфатичні та ароматичні вуглеводні, їх похідні та ін. Використання як носія частинок срібла ПВП, в котрому частинки срібла закріплюються як в носії, дозволяє більш простим і ефективним способом одержувати нанокompозит срібла, який вже містить стабілізатор, що перешкоджає агрегації частинок срібла під час розчинення безпосередньо у дисперсійному середовищі цільового колоїдного розчину або в іншій проміжній рідині. Таким чином досягається спрощення процесу як на стадії синтезу наночастинок срібла, так і на стадії приготування колоїдних розчинів із забезпеченням їх агрегатованої стійкості.

Традиційно в медицині як замітники плазми використовують препарати на основі ПВП з водою, утворюють колоїдні розчини, які містять стабільну в часі суміш молекул та їх асоціатів. Було проведено серію експериментів та отримано композиції ПВП-Аг. Використовували порошок ПВП марки К-17. Для одержання колоїдного розчину срібла у воді в чисту суху склянку поміщали 0,10 г порошку нанокompозиту ПВП-Аг, додавали 20 мл деіонізованої дистильованої води, закривали пробкою і для прискорення розчинення поміщали у водяну баню з температурою 50...60 °С. Після 10-хвилинної витримки з перемішуванням та обробкою ультразвуком одержували прозорий колоїдний розчин срібла світло-коричневого кольору.

Було встановлено, що при дослідженні методом ФКС інтенсивність розсіювання світла в колоїдних розчинах системи Н<sub>2</sub>O-ПВП у середньому на 2 порядки менша, ніж у тих же системах, що містять наночастинки срібла. Тому вклад ПВП у розподіл частинок у колоїдних системах Н<sub>2</sub>O-ПВП-Аг незначний. Досліджували (методом ФКС) КС 5%ПВП-Аг-Н<sub>2</sub>O. На рис. 3 показано розподіл частинок отриманої КС. Середній розмір частинок у системі становив 15 нм.

На прохання Замовника (НФаУ, м. Харків) було проведено серію експериментів і приготовлено партію композиції ПВП-Аг загальною масою понад 100 г. Використовували порошок ПВП марки





Рис. 2. Загальний вигляд усередині технологічної камери UE-142 з реактором та технологічною ємністю з порошком ПВПІ перед осадженням срібла (а) та після (б); гранули ПВПІ у технологічній ємності (в); вид гранул композиту ПВПІ–Ag після осадження срібла (г)

Пласдон® К-17. Вміст срібла визначали в Інституті медицини праці (докт. біол. наук І.М. Андрусишина) методом атомно-емісійного спектрометру з індуктивно-зв’язаною плазмою (АЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100 DV фірми «Perkin Elmer» (США). У табл. 2 наведено дані за деякими технологічними параметрами процесу отримання та хімічним аналізом окремих партій продукту.

Вибору режиму випаровування срібла передували попередньо проведені експерименти (рис. 4, режими 2 і 3). Було встановлено, що відносно важка початкова маса наважки срібла (900...1500 мг) не дає змоги прецизійно керувати процесом її випаровування, щоб випарувати наперед задану кількість срібла з точністю до кількох міліграмів. Використовувати вихідну наважку, що має точно задану розрахункову масу, яка випаровується, також недоцільно через складність її повного випаровування. Для цього треба було б різко збільшити струм нагріву графітового реактора на останньому етапі, щоб повністю випарувати срібло. У зв’язку з цим було

ухвалено рішення закладати в реактор вихідну наважку срібла масою на 20...30 мг більшою за розрахункову масу срібла, що підлягає випаровуванню.

На рис. 4 представлено приклади режимів випаровування срібла в залежності від вихідної маси срібла, струму променя нагрівання реактора та часу процесу випаровування після виходу реактора на контрольний режим роботи (протягом 2 хв). Як приклад, випаровування срібла в експеримен-

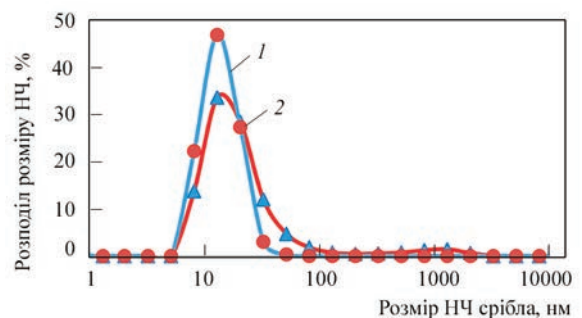


Рис. 3. Розподіл частинок в системі 5 % ПВПІ–Ag–H<sub>2</sub>O: 1 — кількість; 2 — об’єм

Таблиця 2. Технологічні параметри процесу отримання ПВП–Ag

Зразок	Завантажено ПВП, г	Початкова маса Ag, мг	Випарувано Ag, мг	Тривалість процесу, хв:с	Швидкість випарування Ag, мг/хв	Концентрація Ag, мас. %
1	34	167,8	150,5	5:30	27,36	0,0637
2	35	163,2	153,2	5:45	26,64	0,0617
3	36	172,2	153,7	—»—	26,73	0,0665
4	37	175,1	140,0	5:49	24,07	0,0426
5	—»—	177,0	136,5	6:00	22,75	0,0502

тах, представлених в табл. 2, виконано за режимами графіка 1 (рис. 4).

Полівінілпіролідон добре розчиняється в етиловому спирті. Тому для визначення розміру наночастинок в отриманих за технологічними режимами композиціях ПВП–Ag були приготовлені КС складу 2 % ПВП–Ag–спирт. КС готували в пробірках об’ємом 20 мл: брали порцію порошку ПВП–Ag масою 50 мг кожної окремої партії, всипали в пробірку, доливали 15 мл етилового спирту, закривали пробірку пробкою. Перемішуючи вміст пробірки, намагалися одержувати прозорий колоїдний розчин срібла світло-коричневого кольору. Після цього пробірки (без пробки) з вмістом поміщали у ванну УЗД з водою, нагрітою до 55 °С, протягом 30 хв подавали УЗ обробці за режимом «SWEEP». За 20 год після приготування було проведено вимірювання розподілу частинок методом ФКС.

На рис. 5 наведено залежність середнього розміру частинок (кількість) від швидкості випарування срібла при отриманні композиції ПВП–Ag. Як видно, зі збільшенням швидкості випарування срібла загальна тенденція зміни середнього розміру НЧ спрямована у бік їхнього зменшення. Дві точки на графіку (рис. 5) для швидкості випарування

32,3 мг/хв отримані через 30 діб після приготування КС.

На рис. 6 наведено результати ФКС вимірювання та ТЕМ розподілу частинок срібла у КС 1,4 % ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O (ПВП Пласдон® К-15, м.м. 8000). Середня швидкість випарування срібла становила 14,4 мг/хв. Наведений на рис. 6 результат є свідомством принципової можливості отримання наночастинок срібла. Слід, однак, врахувати важливий момент, а саме: ПВП різних постачальників відрізняються різною дисперсністю частинок порошку, а також своєю поведінкою в процесі осадження срібла у вакуумній камері. Зокрема, деякі порошки ПВП, в нашій практиці, комковалися при перемішуванні під час експерименту.

З огляду на цю обставину, Замовник не ставив якихось обмежень щодо технологічних параметрів отримання продукту (ПВП–Ag), окрім складу продукту за сріблом (напрацювати ПВП з наносріблом концентрацією від 0,05 до 0,1 %). Для отримання цього продукту потрібно було скоригувати швидкість випарування срібла, як це мало місце, зокрема, при роботі з порошком ПВП марки Пласдон® К-17, м.м. 10000 (м. Харків, Замовник). Напрацьовані окремі партії продукту (табл. 2) були змішані та усереднені за складом. Контрольна проба суміші була розчинена у воді з метою отримання колоїдної суміші складу 1 % ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O. Зразок КС із контрольної суміші

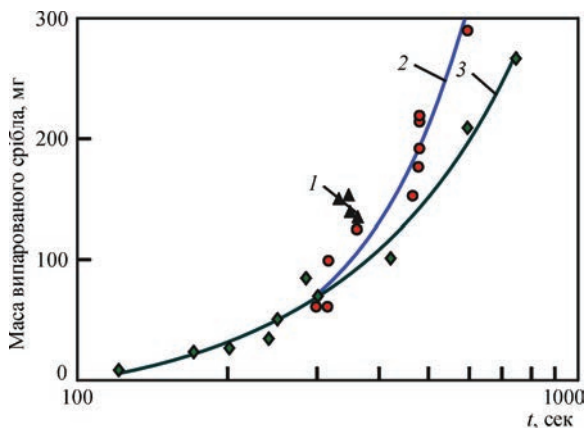


Рис. 4. Залежність маси випарованого срібла від вихідної маси срібла, струму нагріву реактора та часу випарування; вихідна маса срібла, мг: 170...180 (1); 1230...1470 (2); 900...1000 (3); реактор графітовий, струм нагрівання реактора, А: 0,20...0,23 (1); 0,19...0,20 (2); 0,15...0,17 (3)

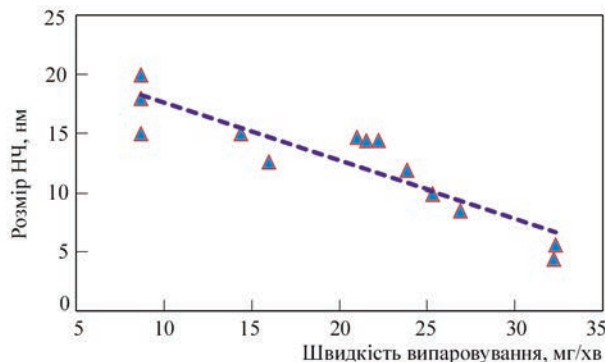


Рис. 5. Розподіл середнього розміру НЧ срібла залежно від швидкості випарування срібла при синтезі композиції ПВП–Ag

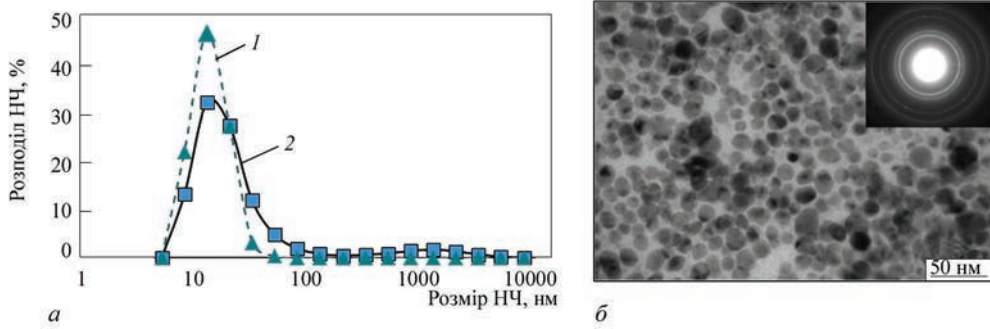


Рис. 6. Розподіл частинок срібла за розмірами в КС 1,4 % ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O; вимірювання методом ФКС (а) та частинки срібла (б) (ТЕМ): 1 — кількість; 2 — об’єм

Таблиця 3. Результати дослідження КС 1 % ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O

Номер зразка	Angle	КСps,	ZAve	Poly	Fit	Time
1	90,0	45,0	144,9	1,000	0,001786	14:53:54
2	→→	43,9	83,2	0,716	0,002595	14:54:56
3	→→	43,5	117,9	0,546	0,002834	14:55:58
4	→→	43,0	100,5	0,504	0,003230	14:57:00
Average	—	—	43,9	111,6	0,692	—
+/-	—	0,9	26,3	0,225	Стабільність	

після приготування досліджено в Інституті біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України (проф. Горчев В.Ф.). Отримані результати наведено в табл. 3.

Результати досліджень показали (рис. 7), що: зразок стабільний у часі; середній розмір усіх частинок близько 92 нм; точність визначення середнього ГДД близько 8 %; містить дві фракції частинок; перша фракція — близько 3...50 нм, кількість частинок 99,9 %, маса — 99,9 %, найімовірніший розмір частинок — 12,7 нм (об’єм) і 8,4 нм (кількість); друга фракція — від 50 до 500 нм, кількість частинок — менше 0,1 %, маса — 0,1 %, найімовірніший розмір частинок — 162 нм; полідисперсність (PI) становить 0,50.

**Результати дослідження антимікробної активності лікарських форм з наночастинками срібла.** На кафедрі заводської технології НФаУ було створено 6 гелів (табл. 4). Гостру токсичність субстанцій Глюкозамін із наносріблом та ПВП із наносріблом, а також гелів, які вводили внутрішньо шлунково, вивчали експрес-методом на мишах [20]. За результатами попереднього дослідження антимікробної активності *in vitro* було обрано 4 перспективні зразки гелів: 1, 2, 4 та 6 (табл. 4).

Репаративну активність вивчали паралельно з антимікробною активністю в умовах *in vivo* на моделі рани в щурів [20]. Дану модель обрано з огляду на те, що вона дозволяє дослідити не лише антибактеріальну активність препарату, але й репаративні властивості, оскільки відтворює одразу три фази ранового процесу: гнійно-некротичну, грану-

ляції та епітелізації. Досліджувані гелі, виходячи зі складу, найбільш активно повинні працювати саме в першій фазі, виявляючи антибактеріальні (наносрібло), протизапальні та анальгетичні властивості (глюкозамін). Як відомо, адекватна терапія першої фази ранового процесу визначає швидкість подальших репаративних процесів у рані.

Препарат порівняння (крем Дермазин) обрано на підставі того, що він містить 1 % сульфадіазину срібла та показаний для лікування гнійних ран, тобто за складом та показаннями добре зіставляється із досліджуваними гелями.

Через три дні після інфікування ран починали лікування. Гелі наносили 1 раз на добу тонким шаром в емпіричній дозі 20 мг/см<sup>2</sup>. Загоєння ран спо-

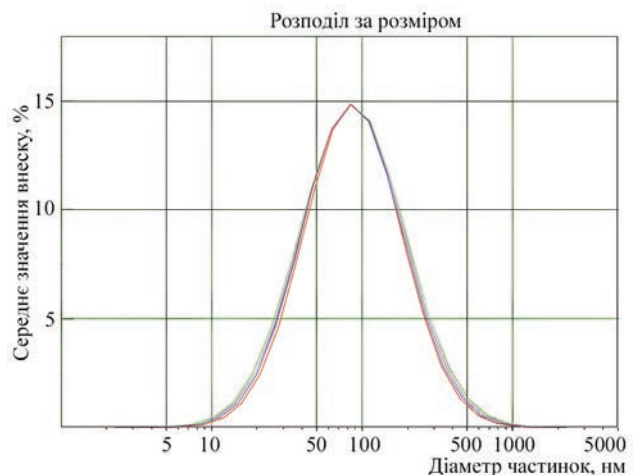


Рис. 7. Лазерний кореляційний спектр колоїдної системи 1 % ПВП–Ag–H<sub>2</sub>O

Таблиця 4. Склад гелів з наночастками срібла

Гель	Склад	
	Основні діючі речовини	Основа
1	Глюкозамін (1,0 %) + ПВП (2,0 %)	Гідрофільна: карбопол Ulter — 2,0 %, гліцерин — 5,0 %, вода очищена — до 100 %
2	ПВП (Ag 0,164 % — 0,1 %) + ПВП (2,0 %)	
3	ПВП (2,0 %)	
4	Глюкозамін (1,0 %) + ПВП (Ag 0,164 % — 0,1 %) + ПВП (до 2,0 %)	
5	Глюкозамін (Ag 0,175 % — 0,1 %) + глюкозамін (до 1,0 %) + ПВП (2,0 %)	
6	Глюкозамін (Ag 0,175 % — 0,01 %) + глюкозамін (до 1,0 %) + ПВП (2,0 %)	

Таблиця 5. Антимікробна активність тест-зразків

Тест-зразок	Зона затримки росту мікроорганізмів, мм					
	S.aureus	E.coli	Kl.pneumoniae	P.aeruginosa	P.vulgaris	C.albicans
1	24 ± 1,08	0	0	31 ± 1,06	0	0
2	29 ± 1,07	—>—	21,5 ± 1,04	16 ± 1,13	—>—	14,5 ± 1,07
3	0	—>—	10,5 ± 1,1	21 ± 0,9	—>—	0
4	23,5 ± 0,95	—>—	0	17 ± 1,2	—>—	—>—
5	27,5 ± 0,96	—>—	—>—	0	—>—	—>—
6	16 ± 1,13	22,5 ± 0,45	—>—	—>—	—>—	14 ± 1,15

стерігали у динаміці на 1, 3, 5, 7, 9 день досліджу. Для об'єктивної оцінки лікувальної дії досліджуваних гелів проводили морфологічне вивчення зони ранової поверхні, для верифікації системної дії — окремих внутрішніх органів. Гістологічному дослідженню підлягали зразки шкіри, серця, печінки, нирок, легень щурів, яким відтворювали модельну патологію — інфіковані рани, що загоювалися природним шляхом (контрольна патологія) та зразки аналогічних органів щурів з інфікованими ранами, яких лікували одним з гелів з наносріблом (1, 2, 4 та 6) або препаратом порівняння — маззю «Дермазин». Лікування досліджуваними гелями з наносріблом і препаратом порівняння проводили впродовж 9-ти днів, починаючи з 3-го дня після інфікування збудником. Огляд мікропрепаратів проведено під мікроскопом Micros 400.

За результатами проведених досліджень встановлено, що виявили антимікробну активність по відношенню до грампозитивних мікроорганізмів (*S.aureus*) тест-зразки гелів 1, 2, 4, 5, 6. По відношенню до представників грамнегативних мікроорганізмів отримані наступні результати: до *P.aeruginosa* виявили антимікробну активність тест-зразки 1, 2, 3, 4; до *Kl.pneumoniae* — 2, 3; до *E.coli* — 6 відповідно. Тест-зразки 2, 6 виявили помірну фунгістатичну активність. Результати досліджень представлені в табл. 5.

Дослідженнями встановлено, що найбільш широкий спектр вибірково виражених антибактеріальних властивостей до відповідно регламентованих

ДФУ 1 тест-штамів притаманні тест-зразкам 2, 6, 4. При цьому, враховуючи особливості складу тест-зразка 2 (ПВП (Ag 0,164 % – 0,1 %) + ПВП (2,0 %)) та рівень антимікробної здатності тест-зразка 6, слід зазначити, що досліджений тест-зразок 4 позитивно характеризується вираженою бактерицидною дією по відношенню до грампозитивних (*S.aureus*) та грамнегативних (*P.aeruginosa*) мікроорганізмів.

### Висновки

1. Електронно-променева технологія випаровування та конденсації у вакуумі з використанням реактора для випаровування елементів (Ag, Cu, Au, Pt, Pd) дозволила синтезувати наноматеріал композиції ПВП–Ag з розміром частинок срібла 12,7 нм (об'єм) і 8,4 нм (кількість). Це було досягнуто вибором вихідної маси срібла (170...180 мг), струму нагріву реактора (0,20...0,23 А), тривалості процесу (5,5...6,0 хв).

2. Отриманий наноматеріал композиції ПВП–Ag був використаний у Національному Фармацевтичному Університеті (м. Харків), для розробки лікарських засобів на основі глюкозаміна та гелів з низькою токсичністю, ранозагоювальною здатністю та вираженою бактерицидною дією в умовах гнійно-некротичного ранового процесу.

3. Найкращу ранозагоювальну дію за показниками достовірної нормалізації біохімічних, імунобіохімічних та гематологічних показників при лікуванні виявив гель (тест-зразок 4) з глю-

козаміном за складом: глюкозамін + 1,0 %; ПВП + 0,164 % Ag у перерахунку на срібло 0,10 %; ПВП до 2,0 %; карбопол Ultrez 10...2,0 %; триетаноламін до рН 6,4; гліцерин 5,0 %; вода очищена до 100 %, який за швидкістю епітелізації перевищував референс-препарат — мазь Дермазин.

4. Досліджений гель позитивно характеризується вираженою бактерицидною дією по відношенню до грампозитивних (*S.aureus*) та грамнегативних (*P.aeruginosa*) мікроорганізмів.

5. Узагальнюючи результати дослідження, можна обґрунтовано дійти висновку про необхідність подальшого мікробіологічного та фармакологічного дослідження зразків 2, 6 (див. табл. 5), а найбільш перспективним слід визнати тест-зразок 4.

*Автор висловлює щире подяку професору О.А. Рубан, зав. кафедри заводської технології НФаУ та професору Н.І. Філімоновій, зав. кафедри мікробіології НФаУ.*

#### Список літератури

- Янов Ю.К. (1997) Актуальные проблемы эпидемиологии и профилактики послеоперационных инфекций. *Вестн. хирургии им. И.И. Грекова*, 156(3), 106–109.
- Борисевич В.Б., Борисевич Б.В., Каплуненко В.Г. (2009) *Нанотехнологія у ветеринарній медицині (впровадження інноваційних технологій)*. Київ, ТОВ «Наноматеріали і нанотехнології».
- Сергеев Г.Б. (2007) *Нанохимия*. 2-е изд. Москва, Изд-во МГУ.
- Чекман І.С., Сердюк А.М., Кундієв Ю.І., Трахтенберг І.М. (2009) Нанотоксикологія: напрямки досліджень. *Довкілля та здоров'я*, 7, 3–7.
- Сергеев Г.Б. (2009) *Нанохимия: учебное пособие*. 3-е изд. Москва, КДУ.
- Nam K.T., Lee Y.J., Krauland E.M. et al. (2008) Peptide-mediated reduction of silver ions on engineered biological scaffolds. *ACS Nano*, 2(7), 1480–1486. DOI: 10.1021/nm800018n
- Velusamy P., Das J., Pachaiappan R. et al. (2015) Greener approach for synthesis of antibacterial silver nanoparticles using aqueous solution of neem gum (*Azadirachta indica* L.). *Industrial Crops and Products*, 66(1), 103–109. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.12.042
- Nanda A., Saravanan M. (2009) Biosynthesis of silver nanoparticles from *Staphylococcus aureus* and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 15(4), 452–456.
- Albrecht M.A., Evans C.W., Raston C.L. (2006) Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green Chemistry*, 18(5), 417–432.
- Kaspar T.C., Droubay T., Chambers S.A., Bagus P.S. (2010) Spectroscopic evidence for Ag(III) in highly oxidized silver films by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 114(49), 21562–21571.
- Брызгунов В.С., Липин В.Н., Матросова В.П. (1964) Сравнительная оценка бактерицидных свойств серебряной воды и антибиотиков на чистых культурах микробов и их ассоциациях. *Научн. тр. Казанского мед. ин-та*, 14, 121–122.
- Савадян Э.Ш., Мельникова В.М., Беликова Г.П. (1989) Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков. *Антибиотики и химиотерапия*, 11, 874–878.
- Shahverdy A.R., Fakhimi Ali, Minaian Sara (2007) Synthesis and effect of silver nanoprecipitates on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus and escherichiacoli. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3(2), 168–171.
- Иванов В.Н., Ларионов Г.М., Кулиш Н.И. (1995) *Некоторые экспериментальные и клинические результаты применения катионов серебра в борьбе с лекарственно-устойчивыми микроорганизмами*. Препринт № 4 «Серебро в медицине и технике». Новосибирск, Издательство СО РАМН, 53–62.
- Alexander J.W. (2009) History of the medical use of silver. *Surgical Infections*, 10(3), 289–292.
- Shahverdy A.R., Fakhimi Ali, Minaian Sara (2007) Synthesis and effect of silver nanoprecipitates on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus and escherichiacoli. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3(2), 168–171.
- Movchan B.A. (2015) Discrete nanosized metallic coatings produced by EB-PVD. *Surface Engineering*, 160221040713007. DOI: <https://doi.org/doi:10.1179/1743294415y.0000000092>
- Мовчан Б.О., Яковчук К.Ю. (2012). *Пристрій та спосіб електронно-променевого випарювання й спрямованого осадження парового потоку на підкладку у вакуумі*. Україна, Пат. 98085 С23С 14/24, С23С 14/28, С23С 14/30/.
- Антомонов М.Ю. (2006) *Математическая обработка и анализ медико-биологических данных*. Киев, ФМД.
- Белова О.В., Арион В.Я., Сергиенко В.И. (2008) Роль цитокинов в иммунологической функции кожи. *Иммунопатология, аллергология, инфектология*, 1, 41–45.
- Брунь Л.В., Зупанець І.А., Ісаєв С.Г. (2002) Експериментальне вивчення взаємозв'язку протизапальних і репаративних властивостей N-феніллантанілових кислот та похідних глюкоза міну. *Фізіологічно активні речовини*, 34(2), 65–69.

#### References

- Yanov, Yu.K. (1997) Actual problems of epidemiology and prophylaxis of postoperative infections. *Vestnik Khirurgii I.I. Grekova*, 156(3), 106–109 [in Russian].
- Borysevych, V.B., Borysevych, B.V., Kaplunenko, V.G. (2009) *Nanotechnology in veterinary medicine (Implementation of innovative technologies)*. Kyiv, TOV Nanomaterialy i Nanotekhnologii [in Ukrainian].
- Sergeev, G.B. (2007) *Nanochemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed. Moscow, MGU [in Russian].
- Chekman, I.S., Serdyuk, A.M., Kundiev, Yu.I., Trakhtenberg, I.M. (2009) Nanotoxicology: Directions of investigations. *Dovkillya ta Zdoroviya*, 7, 3–7 [in Ukrainian].
- Sergeev, G.B. (2009) *Nanochemistry: Manual*. 3<sup>rd</sup> Ed. Moscow, KDU [in Russian].
- Nam, K.T., Lee, Y.J., Krauland, E.M. et al. (2008) Peptide-mediated reduction of silver ions on engineered biological scaffolds. *ACS Nano*, 2(7), 1480–1486. DOI: 10.1021/nm800018n
- Velusamy, P., Das, J., Pachaiappan, R. et al. (2015) Greener approach for synthesis of antibacterial silver nanoparticles using aqueous solution of neem gum (*Azadirachta indica* L.). *Industrial Crops and Products*, 66(1), 103–109. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.12.042
- Nanda, A., Saravanan, M. (2009) Biosynthesis of silver nanoparticles from *Staphylococcus aureus* and its antimicro-

- bial activity against MRSA and MRSE. *Nanomedicine: Nano-Technology, Biology, and Medicine*, 15(4), 452–456.
9. Albrecht, M.A., Evans, C.W., Raston, C.L. (2006) Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green Chemistry*, 18(5), 417–432.
  10. Kaspar, T.C., Droubay, T., Chambers, S.A., Bagus, P.S. (2010) Spectroscopic evidence for Ag(III) in highly oxidized silver films by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 114(49), 21562–21571.
  11. Bryzgunov, V.S., Lipin, V.N., Matrosova, V.R. (1964) Comparative evaluation of bacterial properties of silver water and antibiotics on pure culture microbes and their associations. *Tr. Kazanskogo Med. In-ta*, 14, 121–122 [in Russian].
  12. Savadyan, E.Sh., Melnikova, V.M., Belikova, G.P. (1989) Modern tendencies of application of silver-containing antiseptics. *Antibiotiki i Khimioterapiya*, 11, 874–878 [in Russian].
  13. Shahverdy, A.R., Fakhimi, Ali, Minaian, Sara (2007) Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotic against staphylococcus and escherichiacoli. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3(2), 168–171.
  14. Ivanov, V.N., Larionov, G.M., Kulish, N.I. (1995) *Some experimental and clinical results of application of silver cations againt drug-resistant microorganisms*. Novosibirsk, SO RAMN, 53–62 [in Russian].
  15. Alexander, J.W. (2009) History of the medical use of silver. *Surgical Infections*, 10(3), 289–292.
  16. Shahverdy, A.R., Fakhimi, Ali, Minaian, Sara (2007) Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus and escherichiacoli. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3(2), 168–171.
  17. Movchan, B.A. (2015) Discrete nanosized metallic coatings produced by EB-PVD. *Surface Engineering*, 160221040713007. DOI: <https://doi.org/doi:10.1179/1743294415y.0000000092>
  18. Movchan, B.O., Yakovchuk, K.Yu. (2012) *Device and method for electron beam evaporation and directional vapor deposition on vacuum substrate*. Ukraine, Pat. 98085, C23C 14/24, C23C 14/28, C23C 14/30/ [in Ukrainian].
  19. Antomonov, M.Yu. (2006) *Mathematical processing and analysis of biomedical data*. Kyiv, FMD [in Russian].
  20. Belova, O.V., Arion, V.Ya., Sergienko, V.I. (2008) Role of cytokines in immunological function of skin. *Immunopatologiya, Alergologiya, Infektologiya*, 1, 41–45 [in Russian].
  21. Brun, L.V., Zuoanets, I.A., Isaev, S.G. (2002) Experimental investigation of interaction of anti-inflammatory and reparative properties of N-phenylanthronilic acids and derivatives of glucosamine. *Fiziologichno Aktyvni Rehovyny*, 34(2), 65–69 [in Ukrainian].

## ELECTRON BEAM TECHNOLOGY

### OF PRODUCING NANOSTRUCTURED SILVER COATINGS, AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF PHARMACEUTICAL FORMS OF NANOCOMPOSITES

G.G. Didikin

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [didikin@paton-icebt.kiev.ua](mailto:didikin@paton-icebt.kiev.ua)

A technological scheme of the process of electron beam evaporation and condensation for synthesis of PVP–Ag nanocomposites is considered. The influence of output mass of silver, beam current, time and rate of silver evaporation on the size of silver nanoparticles is evaluated. The TEM method and photon-correlation spectroscopy were used to study the structure of PVP–Ag composite and PVP–Ag–H<sub>2</sub>O and PVP–Ag–alcohol colloid systems. Methodological and experimental developments of medicinal substances with antimicrobial activity based on Ag nanoparticles are considered. The studied substances were glucosamine with nanosilver, PVP with nanosilver and low-toxic gels with silver nanoparticles. A test sample with a pronounced bactericidal action against gram-positive (*S.aureus*) and gram-negative (*P.aeruginosa*) microorganisms was studied. 21 Ref., 5 Tables, 7 Figures.

*Keywords: electron beam evaporation and condensation (EB-PVD), nanoparticles, silver, colloid systems, gels with silver nanoparticles, bactericidal activity, drugs*

Надійшла до редакції 03.10.2022

### 19-та Міжнародна конференція з моніторингу технічного стану 12–14 вересня 2023 року, Нортгемптон, Велика Британія

Конференцію організовано BINDT у тісному партнерстві з Міжнародним товариством моніторингу стану (ISCM) і Товариством США з технології запобігання відмовам машин (MFPT). Таке поєднання зусиль цих провідних організацій створює одну з найбільших подій такого роду на дійсно міжнародному рівні та базується на дуже успішних 18-и міжнародних конференціях з моніторингу стану, організованих BINDT, Першому Всесвітньому конгресі з СМ у 2017 році, організованому BINDT і ISCM та 71-й щорічній конференції, організованій Товариством MFPT.

Щорічна конференція Інституту з моніторингу стану дає можливість усім, хто займається моніторингом стану, зустрітися в комфортній обстановці, повчитися у видатних людей у своїй галузі і обмінятися новинами та думками з колегами, а також є час для відновлення дружби та створення нових знайомств. Завдяки численним паралельним технічним презентаціям, постерним сесіям і громадським заходам з місцевим колоритом, бізнес і відпочинок поєднуються, щоб гарантувати, що справді знайдеться щось для кожного.



# СТРУКТУРА ТА БІОМЕДИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ОСАДЖЕННЯМ

Л.А. Крушинська<sup>1</sup>, Я.А. Стельмах<sup>1</sup>, І.М. Андрусішина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150. м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: lkrushynska@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут медицини праці ім. Ю.І. Кундієва НАМН України.

01033, м. Київ, вул. Саксаганського, 75. E-mail: andrusyshyna.in@gmail.com

Методом електронно-променевого осадження на титанових підкладках сформовані багатофазні, нанорозмірні кальцій-фосфатні матеріали з атомним співвідношенням Са/Р нижче стехіометричного. Розглянуто вплив температури підкладки на елементний і фазовий склад кальцій-фосфатних матеріалів. Показано, що структурою складових таких матеріалів можливо керувати технологічно, температурою осадження. Титанати кальцію, що утворюються в процесі осадження, перспективні для конструювання багатшарових композитних матеріалів або протезних виробів. Представлені результати дослідження резорбції кальцій-фосфатних матеріалів в біологічних та модельних розчинах різних рН. Загалом сформовані кальцій-фосфатні матеріали належать до біорезорбційних та можуть бути використані для підвищення біосумісності з кістковою тканиною. Бібліогр.13, табл. 2, рис. 6.

*Ключові слова:* EB PVD; структура; біорезорбція; кальцій-фосфатні матеріали; трифосфат кальцію; титан

**Вступ.** Як відомо, кісткова тканина людини складається з різноманітних неорганічних та органічних сполук, серед яких основними є різні фосфати кальцію [1]. Найперспективнішим матеріалом для використання в сучасній медицині є гідроксиапатит (ГА) — основний фосфат кальцію складу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  [2], унікальну біологічну сумісність якого та здатність активно стимулювати утворення й ріст кісткових клітин було виявлено ще в 70-х роках минулого століття [3]. Проте досі не вдалося знайти ключове поєднання структури, товщини, морфології поверхні та швидкості розчинення різних покриттів з кальцій-фосфатних матеріалів для реалізації успішної остеоінтеграції. Різні зразки кальцій-фосфатних матеріалів залежно від їхніх фізико-хімічних властивостей (елементний і фазовий склад, морфологія структури, розчинність тощо) мають різну здатність підтримувати кісткоутворення. Фізико-хімічні та біомедичні властивості таких матеріалів взаємопов'язані й перебувають у тісній залежності від способу їх формування.

Основними технологічними методами формування біосумісних покриттів є: плазмове напилення; метод лазерної абляції; методи, що базуються на кристалізації покриттів із різних розчинів; високочастотне магнетронне розпилення.

У роботі [4] методом електронно-променевого осадження (EB PVD) було сформовано композитний матеріал, який складався з основи (титану з пористою структурою), вкритої шаром кальцій-фосфату. Даний метод має низку переваг, серед яких

можливість варіювати елементний склад і структуру шляхом зміни параметрів процесу осадження.

Об'єктами дослідження цієї роботи були кальцій-фосфатні матеріали, сформовані методом EB PVD, а метою роботи було встановлення взаємозв'язку між структурними, деякими хімічними характеристиками отриманих матеріалів і режимами їх формування.

**Матеріали і методи досліджень.** Кальцій-фосфатні товсті плівки (шари), сформовані за температур підкладки ( $T_p$ ) 50/100/150 °С, для досліджень одержували електронно-променем випаровуванням трикальційфосфату (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  чистотою 99,7 % на водоохолоджувальну підкладку, регулюючи її температуру інтенсивністю протоки води (рис. 1, а).

Композити системи  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  для досліджень отримували електронно-променем випаровуванням компонентів у вакуумі за два етапи з метою забезпечення якісного зчеплення компонент. На першому етапі електронним пучком виконували випаровування зливка титану чистотою не менше 99,9 %. Осадження парового потоку титану виконували на підкладку ВТ-0, прогріту електронним променем до температури приблизно 500 °С. На наступному етапі на поверхню сформованого покриття  $\text{Ti}$  виконували осадження ТКФ чистотою 99,7 %. Кальцій-фосфатні плівки одержували в стаціонарному режимі на підкладці  $\text{Ti}$ , прогрітій до фіксованої температури (рис. 1, б) та з заданим уздовж її осі градієнтом температур (рис. 1, в),

Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>, І.М. Андрусішина — <https://orcid.org/0000-0001-5827-3384>

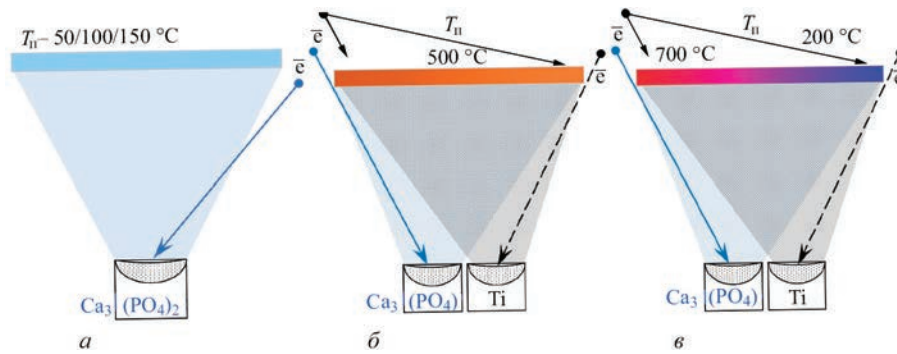


Рис. 1. Технологічна схема отримання кальцій-фосфатних матеріалів (товстих плівок) на водоохолоджувальній (а), титановій (б) та титановій з прикладеним градієнтом температури (в) підкладках

який забезпечували підігріванням одного краю та постійним тепловідведенням за допомогою водоохолоджувальної оснастки протилежного. Вимірювання температури виконували хромель-алюмелевими термопарами з точністю  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Швидкість осадження в експериментах становила в середньому 1 мкм/хв для титану і 1 мкм/хв для ТКФ. Тиск залишкових газів у робочій камері під час процесу випаровування складав  $(1...2) \cdot 10^{-2}$  Па. Товщина сформованого кальцій-фосфатного шару на титані становила 20 мкм.

Структуру поверхні та в перерізі покриттів досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на мікроскопі Cam Scan 4D у режимах вторинних і пружно-відбитих електронів.

Для визначення елементного складу отриманих кальцій-фосфатних плівок використовували рентгеноспектральний мікроаналізатор (приставка EDX до мікроскопа Cam Scan 4D). Програма обробки результатів — INCA-200. Похибка вимірювань становила  $\pm 0,3\%$ .

Дослідження фазового складу отриманих кальцій-фосфатних плівок і композитних зразків  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  проводили за допомогою рентгєнівського дифрактометра ДРОН-4-07 із застосуванням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання за геометрії зйомки за Бреггом–Брентано в кутовому інтервалі  $2\theta$   $10...80^\circ$  із кроком сканування  $0,05^\circ$  та експозицією в точці 1 с. Для фазового аналізу використовували стандартні картки ASTM, напівкількісний фазовий аналіз виконували за допомогою програми «Match», оцінку середнього розміру кристалітів проводили відповідно до формули Шеррера.

Оцінку біологічної активності отриманих за різних режимів кальцій-фосфатних зразків виконували витримкою їх у модельному середовищі, що імітує плазму крові та слину людини при температурі  $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , з подальшим вимірюванням концентрації фосфору, кальцію і титану методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ОЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100

DV фірми «PerkinElmer» згідно з методом [5]. Для цього використовували модельні розчини, приготовані на основі сироватки крові людини і буферних систем: фосфатної, ацетатної, тетраоксалатної і татраборатної. Наважка досліджуваного матеріалу становила 0,03 г, об'єм розчину — 20 мл, час експозиції — 1 год, 3, 12 і 18 діб. Вимірювали як загальний вміст досліджуваних елементів, що перейшов у розчин, так і кількість кальцію та фосфору в іонізованій формі, що є суттєвим для розуміння діючих механізмів адсорбції цих металів у формуванні кісткової тканини. Вміст елементів у розчині вимірювали методом ОЕС-ІЗП. Математичне опрацювання отриманих даних проводили з використанням методів варіаційної статистики за допомогою програми «Statistica-6». Статистичну значущість міжгрупових відмінностей оцінювали за  $t$ -критерієм Стьюдента [6].

**Результати досліджень та їх обговорення.** До матеріалів, які створюють і використовують у регенеративній медицині, висувають високі вимоги, вони повинні мати цілий набір необхідних характеристик. Для кальцій-фосфатних матеріалів основними, що мають практичне значення, є: елементний склад, стехіометрія, дисперсність і морфологія структури, фазовий склад, розчинність залежно від рН середовища, остеокондуктивні властивості.

У цій роботі наведено дослідження вище перерахованих характеристик кальцій-фосфатних матеріалів, отриманих методом ЕВ PVD і розглянуто вплив основного технологічного параметра осадження — температури підкладки ( $T_{\text{п}}$ ) на ці характеристики.

Результати досліджень елементного складу зразків свідчать, що у складі всіх отриманих за різних режимів плівок переважають кисень, фосфор і кальцій, домішок інших елементів, не властивих ТКФ, не виявлено. Дослідження 50-ти зразків, отриманих із 10-ти різних експериментів, свідчать, що вміст кисню, фосфору та кальцію перебуває в таких межах:  $43 \leq \text{O} \leq 51$ ,  $17 \leq \text{P} \leq 19$ ,



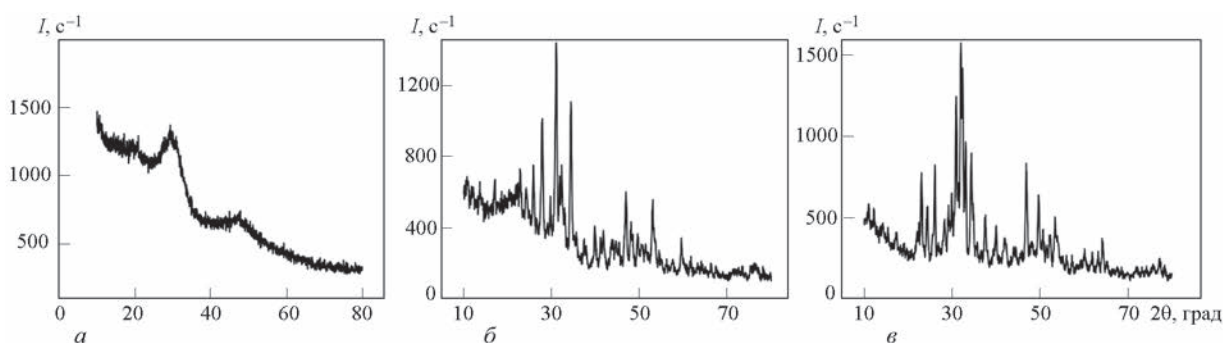


Рис. 2. Рентгенофазовий аналіз кальцій-фосфатних товстих плівок (шарів), отриманих при  $T_n = 50$  °С (а), і термооброблених при  $T = 700$  °С на протязі 24 (б) та 72 (в) годин

$32 \leq \text{Ca} \leq 38$  мас. % і відповідно  $63 \leq \text{O} \leq 70$ ,  $12 \leq \text{P} \leq 15$ ,  $18 \leq \text{Ca} \leq 22$  ат. %.

Дані елементного аналізу дозволяють оцінити ступінь стехіометричності отриманих кальцій-фосфатних плівок. Усі плівки мають близьке до стехіометричного співвідношення Ca/P (1,3...1,5). Однак це співвідношення є нижчим порівняно з істинною стехіометрією сполуки гідроксиапатиту (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  (за ідеального стехіометричного складу атомне співвідношення Ca/P становить 1,67 [7]), а також вмістом у кістковій тканині (атомне співвідношення Ca/P — 1,5...1,9).

Одна з основних вимог до ГА — наближеність до стехіометрії сполуки. Однак плівки з отриманим співвідношенням становлять практичний інтерес, оскільки відомо [8, 9], що фосфати кальцію зі співвідношенням Ca/P < 1,67 слід відносити до біорезорбційних матеріалів, які є більш ефективними під час фіксації матеріалів з кісткою. Такі матеріали здатні розчинятися в середовищі організму, воді, модельних рідинах. Тому інколи для підвищення біосумісності з кістковою тканиною застосовують ГА нестехіометричного складу, додаючи до нього більш розчинні фосфати кальцію, ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [9, 10].

Дослідження виявили, що структура отриманих зразків однорідна як за поверхнею, так і за перерізом і слабо роздільна електронною мікроскопією.

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено фазовий склад отриманих і відокремлених від підкладки кальцій-фосфатних плівок і композитних матеріалів  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

З розшифровки наведених на рис. 2, а рентгенограм плівок, сформованих за описаною методикою за температур в інтервалі  $T_n = 50...150$  °С, виходить, що вони перебувають у рентгеноаморфному стані. На це вказує значне розширення дифракційних ліній. Встановити їх фазовий склад у такому стані не вдається.

З метою ідентифікації фаз було проведено відпал кальцій-фосфатних плівок за температури

700 °С протягом 24 і 84 год. Результати свідчать, що після термічної активації отриманий матеріал складається з кристалічної фази ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  (99 %) з домішкою аморфної фази (рис. 2, б). Збільшення часу відпалу не впливає на зміни у фазовому складі зразків. Розрахований за формулою Шеррера розмір кристалічної фази становить 35...55 нм (рис. 2, в).

Оскільки така характеристика матеріалу, як фазовий склад, є дуже важливою як для подальшого планування досліджень, так і перспективного практичного застосування, були проведені додаткові дослідження фазового складу композитних матеріалів  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , сформованих на титановій підкладці за різних температур осадження в інтервалі  $T_n = 200...700$  °С. У даному випадку кристалізаційний відпал кальцій-фосфатних плівок відбувається вже в процесі формування композиту. Встановлено, що фазовий склад таких композитів подібний до складу відокремлених плівок і до температур  $T_n = 350...400$  °С включає тільки рентгеноаморфну фазу. Зі збільшенням температури осадження ступінь кристалічності збільшується. На рентгенограмах, знятих зі зразків, отриманих в інтервалі  $T_n = 440...575$  °С (рис. 3), з'являються піки, відповідні до ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , кількість аморфної фази зменшується, проте сліди її зберігаються до  $T_n = 700$  °С. У зразках, отриманих за  $T_n > 500$  °С, основною фазою є вітлокит — фосфат кальцію  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з недосконалою кристалічною структурою. Також на рентгенограмах виявлено рефлекси, що відповідають  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3$  та іншим титанатам кальцію, поява яких вочевидь є наслідком взаємодії осаджуваного ТКФ з титаном підкладки. Розмір усіх структурних складових перебуває в нанорозмірній ділянці і становить 30...60 нм.

Таким чином, за будь-яких технологічних параметрів отримані матеріали мають нанорозмірну структуру.

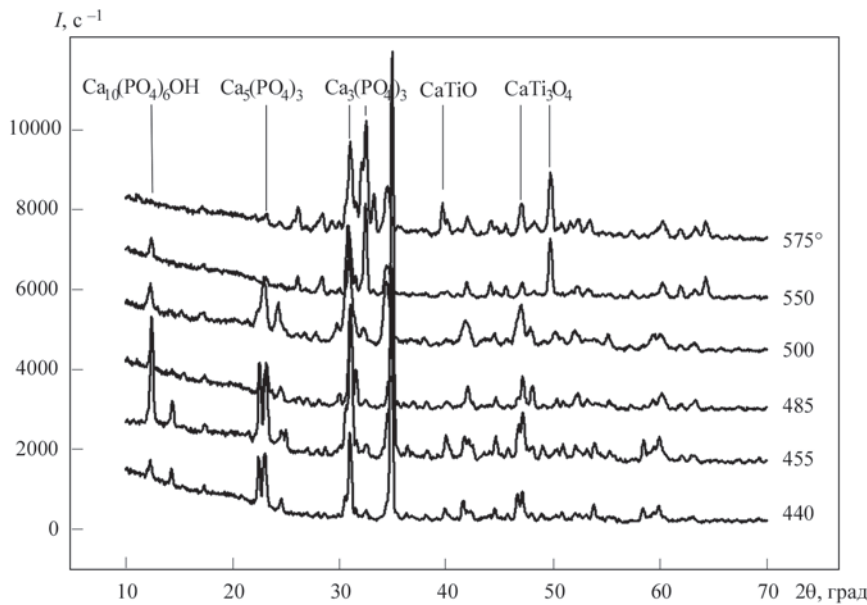


Рис. 3. Рентгенофазовий аналіз кальцій-фосфатних композитів, отриманих при  $T_n = 440 \dots 575 \text{ }^\circ\text{C}$

Утворені в процесі осадження титанати кальцію можуть відігравати важливу роль при формуванні (конструюванні) багатошарового композитного матеріалу або протезного виробу [10]. Так, зокрема, титанат кальцію, про формування якого в режимі іскріння повідомляли автори роботи [11], підвищує адгезійну міцність між титаном і гідроксиапатитом, а перовскіт  $\text{CaTiO}_3$  має високу біорезорбованість.

Згідно з сучасними вимогами, матеріали, які створюють і використовують у регенеративній медицині, крім відповідної мікроструктури та біосумісності, повинні мати ще й біоактивність, заданий рівень стійкості або здатність резорбуватися.

Розчинність кальцій-фосфатів є важливою функціональною характеристикою, що визначає їхню біологічну активність. Локалізація протезних виробів в організмі людини передбачає їхній контакт найчастіше з кров'ю або слиною. Тому в роботі для оцінки біоактивності отриманих нестехіометричних наноструктурних кальцій-фосфатних матеріалів використовували модельні розчини, приготовані на основі сироватки крові людини, а також буферних систем.

У процесі життєдіяльності в організмі людини, наприклад під час фізичного навантаження, у кров надходять кислоти (соляна, піровиноградна, молочна та ін. кислоти) або лужні продукти. Буферні системи забезпечують постійне значення рН в організмі доти, доки продукти, що надійшли, не виведуться за допомогою дихальної та сечовидільної систем або не будуть використані в процесах метаболізму. Основних систем чотири [12]: гемоглобінова (на її частку припадає близько 75 % усієї буферної ємності), бікарбонатна (до 10 %), білкова (близько

7 %), фосфатна (близько 2 %). За норму в людини прийнято діапазон коливань рН крові 7,37...7,44 із середньою величиною 7,4.

Слина є важливим біологічним середовищем порожнини рота. Буферна функція слини зумовлена наявністю фосфатного буфера і білків. З її допомогою підтримується слаболужна реакція ротової рідини, у нормі рН слини коливається від 6,4 до 7,8.

Тому в цій роботі досліджували можливість резорбції зразків у сироватці крові людини (рН 7,0), а також для досліджень використовували такі буферні розчини: фосфатний (рН 6,80), тетраоксалатний (рН 1,68) і тетраборатний (рН 9,18). У складі останнього присутній бор, який поряд із такими елементами як Al, Ca, P, Mg необхідний для формування міцної кісткової системи.

Для оцінки в лабораторних умовах біологічної активності отриманих кальцій-фосфатних матеріалів було відібрано три зразки, що відрізняються фазовим складом і в невеликій мірі атомним співвідношенням Ca/P (табл. 1).

Результати досліджень розчинності обраних трьох зразків кальцій-фосфатних матеріалів у сироватці крові людини (рН 7,0) подано в табл. 2.

Перехід елементів Ca і P в іонізовану форму забезпечує можливість реалізації найбільш ефективного механізму резорбції кальцій-фосфатного матеріалу. Безперервне зростання концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{P}^{3-}$  у сироватці крові, що спостерігається протягом 3 діб, експериментально підтверджує біологічну активність отриманого матеріалу.

Функціонально оптимальним прототипом сироватки крові та близьким до ротової рідини є фосфатний буфер з рН 6,80. Тому подальші до-

**Таблиця 1.** Характеристики досліджених зразків кальцій-фосфатних матеріалів

Номер п/п	Елемент	Концентрація в порошку, %	EDX, мас. %	Ca/P, ат. %	Фазовий склад
1	Ca	65,57	37,8	1,52	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) — 60 % Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> — 40 %
	P	16,26	19,2		
2	Ca	37,98	35,2	1,51	аморф
	P	10,27	18,1		
3	Ca	44,62	36,2	1,52	→→
	P	10,98	18,5		

**Таблиця 2.** Концентрація кальцію і фосфору в сироватці крові людини (рН 7,0), мг/л

Номер п/п	Ca <sup>2+</sup> 1 год	Ca <sup>2+</sup> 3 доби	Ca + Ca <sup>2+</sup> 1 год	P <sup>3-</sup>		P + P <sup>3-</sup> 1 год
				1 год	3 доби	
1	6,54	12,36	360,5	10,56	18,49	146,50
2	6,20	14,39	291,10	9,51	22,08	134,0
3	6,71	11,54	335,10	19,0	20,73	177,0

слідження з уточнення отриманих результатів, а також для оцінки динаміки переходу елементів в іонізовану форму проводили на цьому буферному розчині та за більш тривалої витримки (до 18 діб) отриманого матеріалу в модельному середовищі. Залежності зміни концентрації іонів Ca та P для обраних зразків кальцій-фосфатних матеріалів, що були пронормовані для наочності та визначення характеру динаміки вмісту іонізованої форми та відносного порівняння, представлено на рис. 4.

Згідно з представленими даними, концентрація іонів Ca<sup>2+</sup> і P<sup>3-</sup> у фосфатному буфері з плином часу змінюється не монотонно. Спостерігається зростання концентрації обох іонів після витримки матеріалу до 3 діб, це узгоджується з отриманими раніше результатами в плазмі крові. Подальша витримка призводить до зниження концентрації цих іонів, після 12 діб швидкість цього процесу сповільнюється. Подібне зниження концентрації спостерігали також автори роботи [13] при моделюванні осадження ГА на поверхню досліджуваного матеріалу з розчину SBF (Simulated Body

Fluid — розчин, що імітує сольовий склад плазми крові) і пов'язували це з мінералізацією кісткового матриксу, що полягає в осадженні кристалів ГА з розчину, який омиває матеріал.

Різниця в динаміці та характері переходу Ca і P в іонізовану форму для різних зразків не помічено.

Для отримання відомостей про розчинність кальцію і фосфору залежно від рН розчину було обрано тетраоксалатний (рН 1,68) і тетраборно-кислий (рН 9,18) буфери.

Зміна концентрації іонів Ca<sup>2+</sup> у тетраоксалатному буфері (рН 1,68) упродовж 18 діб має немонотонний характер і дещо відрізняється для різних зразків (рис. 5, а). Для аморфних зразків № 2 і 3 концентрація Ca<sup>2+</sup> збільшується до 3 діб, надалі практично не змінюється і має тенденцію до зниження після 12 діб. Швидкість розчинення кристалічного зразка № 1 нижча, ніж попередніх, практично не змінюється до 12 діб, а потім також падає. Концентрація іонів P<sup>3-</sup> (рис. 5, б) під час розчинення всіх зразків зростає до 3 діб, а потім падає, при цьому більш активно для зразків № 1 і 2.

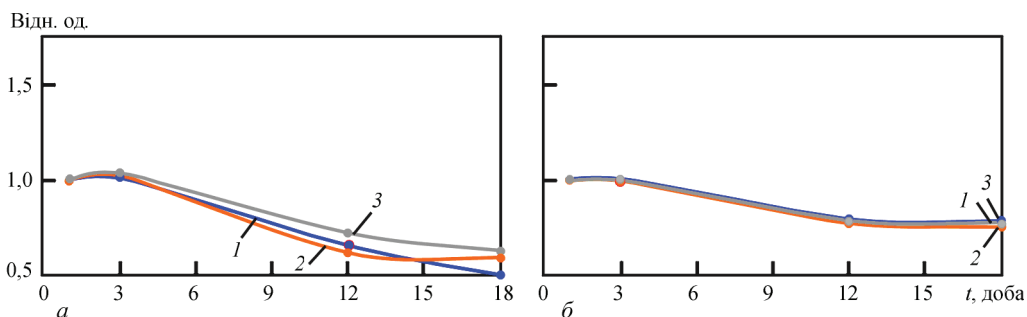


Рис. 4. Відносна зміна концентрації іонів кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у фосфатному буфері (рН 6,8): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

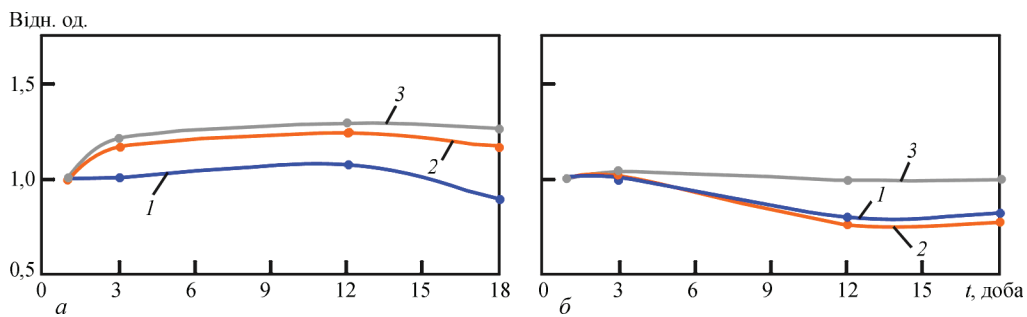


Рис. 5. Відносна зміна концентрації іонної форми кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у тетраоксалатному буфері (рН 1,68): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

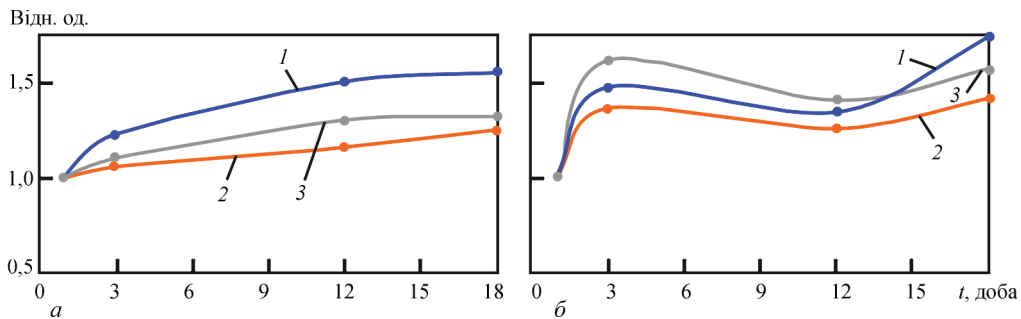


Рис. 6. Відносна зміна концентрації іонів кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у тетраборно-кислому буфері (рН 9,18): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

У тетраборнокислому буфері (рН 9,18) концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  впродовж 18 діб для всіх зразків підвищується безперервно (рис. 6, а), а підвищення концентрації іонів  $\text{P}^{3-}$  між 3 і 12 добами має зону гальмування (рис. 6, б).

Таким чином, отриманий нестехіометричний наноструктурний кальцій-фосфатний матеріал у часовому інтервалі до 18 діб однозначно має резорбуючі властивості в нейтральних (рН 7,0) і слабкокислих (рН 6,8) біологічних рідинах. У кислому середовищі (рН 1,68) отриманий кальцій-фосфатний матеріал практично стабільний у досліджуваному часовому інтервалі. Найбільша швидкість резорбції в лужному тетраборнокислому буфері (рН 9,18).

### Висновки

1. Методом електронно-променевого осадження на титанових підкладках сформовані багатофазні (що містять гідроксиапатит, трикальційфосфат та титанати кальцію) нанорозмірні (від рентгеноаморфної фази до 60 нм) кальцій-фосфатні композити з атомним співвідношенням Са/Р (1,3...1,5) нижче стехіометричного. Фазовим складом, а також розмірністю структурних складових у названих інтервалах можливо керувати контролюючи температуру осадження.

2. Отримані кальцій-фосфатні матеріали становлять практичний інтерес, належать до біорезорбційних матеріалів та можуть бути використані для підвищення біосумісності з кістковою тканиною.

3. Титанати кальцію, що утворюються в процесі осадження, представляють перспективні можливості застосування у якості перехідного слою при конструюванні багатошарових композитних матеріалів або протезних виробів на основі титану та ТКФ.

### Список літератури

1. Эппле М. (2007) *Биоматериалы и биоминерализация*. Пер. с нем., ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск, Ветер.
2. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (2004) *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. 2<sup>nd</sup> Ed. Elsevier Inc.
3. Jarho M., Kay J., Gumaer K., Doremus R., Drobeck H. (1977) Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *J. Bioengineering*, **1**, 79–92.
4. Крушинская Л.А., Стельмах Я.А. (2019) Композитный материал на основе пористого титана, полученного осаждением из паровой фазы. *Современная электрометаллургия*, **4**, 51–57. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.04.08>
5. ДСТУ ISO 11885:2019: *Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою у воді*. Київ, Держспоживстандарт України.
6. Антомонов М.Ю. (2006) *Математическая обработка и анализ медико-биологических данных*. Киев, МДК.
7. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. (2004) Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*, **48**, 52–64.
8. Gnezdenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L. et al. (2012) Functional coatings for implants. *Pacific Medical J.*, **1**, 12–19.
9. Putljaev V.I. (2004) Modern bio-ceramic materials. *Sorosovskij Obrazovatelnyj Zhurnal*, **8(1)**, 44–50.

10. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В. и др. (2004) Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины. *Физическая мезомеханика*, 7, Ч. 2, 123–126.
11. Zhao Z., Wen S. (2007) Direct preparation of  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  coatings on the surface of titanium substrate by micro arc oxidation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 18(12), 2275–2281.
12. Камышников В.С. (2009) Клинические лабораторные тесты от А до Я и их диагностическое значение. 4-е изд. Москва, МЕДпресс-информ.
13. Xiao Bai, Stefan Sandukas, Mark R. et al. (2009) Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coating on titanium. *Acta Biomaterialia*, 5, 3567–6572.
5. DSTU EN ISO 11885:2019: *Determination of 33 elements by atomic emission spectrometry method with inductively coupled plasma in water*. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
6. Antomonov, M.Yu. (2006) *Mathematical processing and analysis of medicobiological data*. Kyiv, MDK [in Russian].
7. Veresov, A.G., Putlyaev, V.I., Tretiyakov, Yu.D. (2004) Chemistry of inorganic biomaterials based on calcium phosphate. *J. of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society*, 48, 52–64 [in Russian].
8. Gnezdenkov, S.V., Sharkeev, Yu.P., Sinebryukhov, S.L. et al. (2012) Functional coatings for implants. *Pacific Medical J.*, 1, 12–19.
9. Putljaev, V.I. (2004) Modern bio-ceramic materials. *Sorosovskij Obrazovatelnyj Zhurnal*, 8(1), 44–50.
10. Shashkina, G.A., Ivanov, M.B., Legostaeva, E.V. et al. (2004) Bioceramic coatings with high calcium content for medicine. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 7(2), 123–126 [in Russian].
11. Zhao, Z., Wen, S. (2007) Direct preparation of  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  coatings on the surface of titanium substrate by micro arc oxidation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 18(12), 2275–2281.
12. Kamysnikov, V.S. (2009) *Clinical laboratory tests from A to Z and their diagnostic meaning*. 4th Ed. Moscow, MEDpress-inform [in Russian].
13. Xiao Bai, Stefan Sandukas, Mark, R. et al. (2009) Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coating on titanium. *Acta Biomaterialia*, 5, 3567–6572.

## References

1. Epple, M. (2007) *Biomaterials and biomineralization*. Ed. by V.F. Pichugin et al. Tomsk, Veter [in Russian].
2. Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. (2004) *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. 2nd Ed. Elsevier Inc.
3. Jarho, M., Kay, J., Gumaer, K., Doremus, R., Drobeck, H. (1977) Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *J. Bioengineering*, 1, 79–92.
4. Krushinskaya, L.A., Stelmakh, Ya.A. (2019) Composite material based on porous titanium, produced by vapour-phase deposition. *Suchasna Elektrometal.*, 4, 51–57 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.04.08>

## STRUCTURE AND BIOMEDICAL CHARACTERISTICS OF CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS, PRODUCED BY ELECTRON BEAM DEPOSITION

L.A. Krushinska<sup>1</sup>, Ya.A. Stelmakh<sup>1</sup>, I.M. Andrusyshyna<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [lkrushynska@gmail.com](mailto:lkrushynska@gmail.com)

<sup>2</sup>Kundiev Institute of Occupational Medicine of the NAMS of Ukraine.

75 Saksaganskogo Str., 01033, Kyiv, Ukraine. E-mail: [andrusyshyna.in@gmail.com](mailto:andrusyshyna.in@gmail.com)

The method of electron beam deposition on titanium substrates was used to produce multiphase nanosized calcium-phosphate materials with Ca/P atomic ratio lower than the stoichiometric one. The influence of substrate temperature on the elemental and phase composition of calcium-phosphate materials is considered. It is shown that the structure of the components of such materials can be controlled by technological means, using deposition temperature. Calcium titanates, forming during deposition, are promising for designing multilayer composite materials or prosthesis products. Results of studying resorption of calcium-phosphate materials in biological and model solutions with different pH are presented. On the whole, the formed calcium-phosphate materials belong to bioresorbable ones, and they can be used to improve the biocompatibility with bone tissue. 13 Ref., 2 Tables, 6 Figures.

*Keywords:* EB PVD, structure, bioresorption, calcium-phosphate materials, calcium triphosphate, titanium

Надійшла до редакції 14.02.2023

### 7-а Міжнародна конференція

#### «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи діагностування і прогнозування»

**18–20 жовтня 2023 року** на базі Тернопільського національного технічного університету ім. І. Пулюя відбудеться 7-а Міжнародна конференція «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи діагностування і прогнозування» (VII International Conference «In-service Damage of Materials: Diagnostics and Prediction»).

Організатори заходу — Європейське товариство з цілісності конструкцій (ESIS), Українське товариство з механіки руйнування матеріалів, Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України та Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка НАН України.

Наукові напрями конференції: методи оцінювання, прогнозування та виявлення пошкодження матеріалів, неруйнівний контроль, методи оцінювання деградації та запобігання руйнуванню, проблеми впливу середовища на руйнування і міцність матеріалів, довговічність, цілісність та подовження терміну служби конструкцій.

Робоча мова: англійська. Форма участі у конференції: очна, онлайн.

Кінцевий термін реєстрації учасників — 1 вересня 2023 року. Тези доповідей приймаються до 1 вересня 2023 року.

Виголошені доповіді після рецензування буде опубліковано у спецвипуску «Procedia Structural Integrity», що індексується базами «Scopus» і «WoS».

# ВСТАНОВЛЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ

О.В. Горностай

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: [gornostai.o.v@gmail.com](mailto:gornostai.o.v@gmail.com)

Проаналізовано підходи синтезу наночастинок Ag, Cu в рідких матрицях та на поверхні як органічних, так і неорганічних порошків та гранул різної дисперсності біомедичного призначення. Наведено переваги синтезу наночастинок методами фізичного осадження у вакуумі над методами хімічного і гібридного синтезу. Показано високу ефективність та перевагу осадження із випарника з спрямованим паровим потоком у вакуумі в порівнянні з класичною тигельною схемою випаровування. Визначено оптимальні технологічні режими осадження із випарника для досягнення однорідності спрямованого парового потоку. Експериментально визначено залежність між температурою мішені, коефіцієнтом корисної дії схеми випаровування та відстанню випарника від мішені. Бібліогр. 15, табл. 1, рис. 2.

*Ключові слова:* наночастинок; електронно-променеве випаровування і осадження; композити; дисперсні системи; срібло; мідь; спрямований паровий потік; вакуум

**Вступ.** Завдяки розмірному ефекту наночастинок (НЧ) мають унікальні властивості, що дозволяє використовувати їх в якості компонентів сучасних матеріалів для широкого спектра застосувань, таких як оптика, каталіз та біомедицина. Ведуться дослідження в областях діагностичного, терапевтичного і профілактичного застосувань наночастинок Au, TiO<sub>2</sub>, Ag, Cu, Zn, Si, CeO<sub>2</sub>, Pt [1, 2].

**Аналіз літературних даних та постановка задачі.** Сьогодні існують тисячі різноманітних методів синтезу НЧ, що дозволяють отримати стабільні колоїдні розчини монодисперсних НЧ та дискретні покриття з НЧ на порошках, гранулах. Однак не всі представлені методи синтезу підходять для розширеного виробництва через низьку ефективність (продуктивність), погану відтворюваність або складні процеси очищення [3–5]. Наявні технологічні варіанти отримання подібних систем можна, з певною мірою умовності, розділити на три основні групи: хімічні, фізичні, гібридні (біодопоміжні методи, зелений синтез) [6]. Зазвичай хімічні методи є малозатратними і дозволяють отримувати великої кількості НЧ. Однак можна виділити декілька недоліків, серед яких — забруднення хімічними речовинами-попередниками, використання розчинників та утворення небезпечних побічних продуктів. Так звані біодопоміжні методи, біосинтез або зелений синтез також привертають увагу багатьох дослідників через екологічну природу цих процесів, які сприяють залученню біологічних систем або через те, що вони безпосередньо пов'язані з біологічними системами [6–8]. Ці методи використовують, серед

іншого, бактерії, гриби, віруси, дріжджі та рослинні екстракти для синтезу НЧ. Хоча біологічні процедури є дуже перспективними, основною проблемою є відтворюваність процесів. Крім того, точні механізми, що лежать в основі утворення НЧ за допомогою екстрактів зелених рослин, досі не з'ясовані. Фізичні методи є цінними, оскільки вони вільні від забруднення розчинниками, відновниками та іншими продуктами реакцій [9]. Проте швидкість виробництва є відносно низькою, а вартість виробництва дуже високою, головним чином за рахунок споживання енергії для підтримки необхідних умов тиску та температури, що використовуються в процесі синтезу. Методи хімічного синтезу та механічного подрібнення не відповідають в повній мірі вимогам отримання хімічно чистих НЧ металів. Найперспективнішими серед фізичних методів, що використовуються для синтезу НЧ, є методи, засновані на конденсації парової фази (КПФ), які можна класифікувати, взявши за основу джерело енергії. Це методи магнетронного, електроіскрового, імпульсно-дугового, іонно-плазмового синтезу та ін., серед яких електронний промінь за питомою енергетичною потужністю, легкістю управління, ефективністю і локальністю нагріву перевершує всі перелічені джерела. Також слід зауважити, що попри відносну хімічну чистоту отриманих наночастинок, методи КПФ мають невисоку ефективність, притаманну більшості фізичних методів. Оскільки утворений паровий потік розповсюджується за законом ( $\cos \varphi$ ) по всьому об'єму робочої камери, це призводить до небажаних витрат матеріалу, що конденсується, особливо при синтезі наночастинок з дороговартісних металів (Cu, Ag, Au, Pt), а також в деякій мірі обмежує перелік матеріалів, які можна

О.В. Горностай — <https://orcid.org/0000-0003-4961-7397>

© О.В. Горностай, 2023

використовувати в якості мішені (рідини, порошки) [10]. В роботах [10, 11] продемонстрована можливість застосування електронно-променевого випаровування з подальшим осадженням у вакуумі (ЕВ-РVD) з використанням випарника та паропроводу, що дає можливість направляти паровий потік безпосередньо на мішень під кутом  $45^\circ$ . Використання випарника з направленням парового потоку під кутом  $90^\circ$  може збільшити коефіцієнт корисної дії (ККД) схеми випаровування та підвищити відтворюваність процесу синтезу НЧ. В роботах [12, 13] продемонстрована можливість застосування методу ЕВ-РVD з спрямованим паровим потоком для синтезу наночастинок Ag та Cu в діапазоні розмірів 20...40 нм в рідких матрицях на основі мономерів, прекурсорів поліуретану, жирних та синтетичних олій. Також представлена можливість отримання дискретних покриттів з Ag та Cu нанометрового розміру на порошках і гранулах різної дисперсності [14] та медичних бинтах [15].

**Мета роботи та завдання дослідження** — встановити оптимальні параметри технологічної схеми електронно-променевого випаровування з використанням випарника з спрямованим паровим потоком для досягнення високого значення ККД та відтворюваності процесу синтезу наночастинок в об'ємі рідких матриць-носіїв та на поверхні порошків, гранул, тканин. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: виготовити випарники з можливістю направляти паровий потік під заданим кутом; розробити методику та адаптувати електронно-променеве обладнання для визначення ККД та розподілу парового потоку по поверхні мішені; встановити технологічний режим спрямованого осадження срібла та

міді, що забезпечить високе значення ККД та відтворюваність процесу синтезу НЧ.

**Матеріали, обладнання та методи досліджень.** Експериментальні роботи з визначення ефективності технологічної схеми використання випарників з спрямованим паровим потоком та однорідності розподілення парового потоку на поверхні мішені проводили на електронно-променевій установці УЕ-142. Нагрів матеріалів і переведення їх в парову фазу здійснювали електронною гарматою з прискорюючою напругою 20 кВ з рівнем вакууму у робочій камері  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Були розроблені і застосовані схеми (кутова і вертикальна) випаровування з спрямуванням парового потоку згори донизу (рис. 1). Паровий потік направлявся під від'ємним кутом до горизонтальної площини  $45^\circ$  та  $90^\circ$  відповідно. В якості матеріалу випарника застосовували тугоплавкий матеріал — графіт. Для паропроводу використовувався молібден, який має хімічну стійкість при високих температурах до металів, що випаровуються: срібло і мідь.

Паровий потік над мішенню формувалася у вигляді конусу. Захоплення мішенню якомога більшого об'єму утвореного парового потоку можливо при зменшенні відстані від паропроводу до мішені та збільшенні площі (поверхні) самої мішені. При цьому відстань між паропроводом та мішенню впливає не тільки на ККД, а й на прогрів мішені за рахунок теплопереносу. Відстань від паропроводу реактора до поверхні дисперсної рідини визначали виходячи зі значення ККД, теплового впливу і рівномірності розподілу парового потоку металу по поверхні мішені. Довжина паропроводу була обрана виходячи з оптимальної довжини, при якій не відбувається конденсація металу з парового потоку на поверхні внутрішніх стінок молібденової трубки.

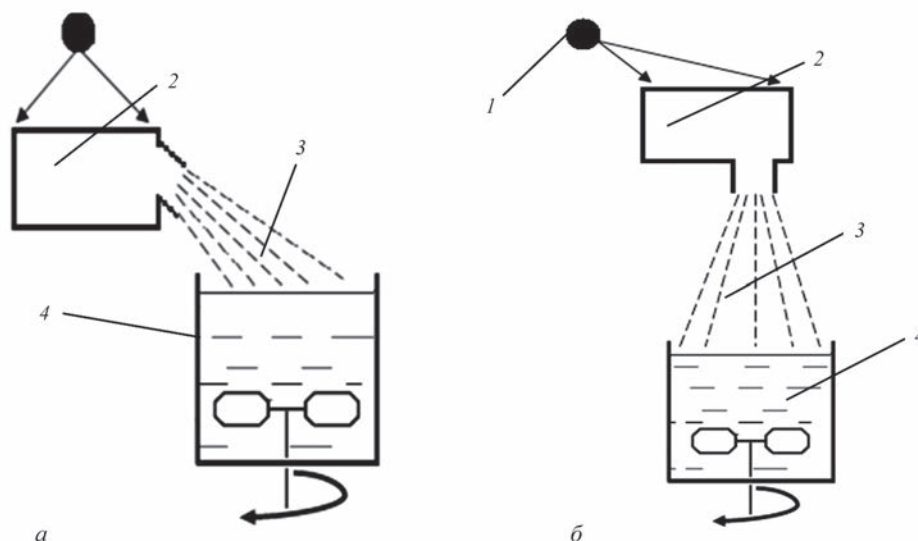


Рис. 1. Технологічні схеми осадження парового потоку: *a* — кутова; *б* — вертикальна, де 1 — електронно-променева гармата; 2 — графітовий випарник з молібденовим паропроводом; 3 — спрямований паровий потік; 4 — рідка матриця

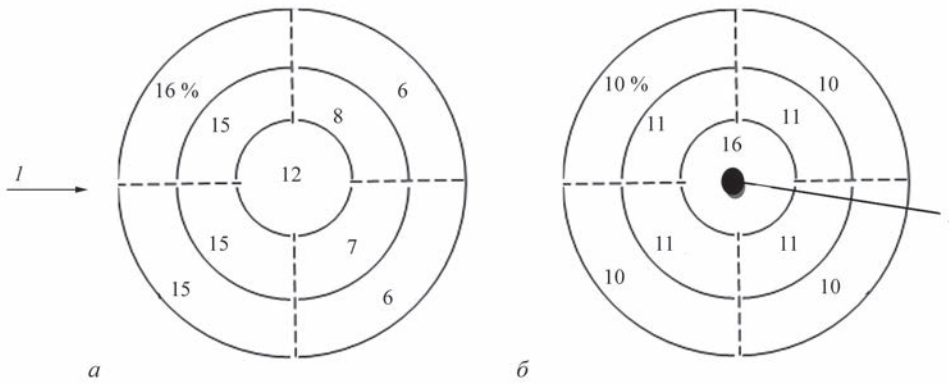


Рис. 2. Рівномірність розподілу парового потоку на поверхні тестового мідного диска в залежності від розташування графітового випарника, %: *a* — кутова схема осадження парового потоку; *б* — вертикальна, де *I* — напрям парового потоку

Осадження проводили на поверхню плоского мідного диска діаметром 90 мм. Розмір диска відповідав внутрішньому діаметру мідної водоохолоджувальної чаші, в якій розміщувався матеріал мішені (рідина або порошок). Перед осадженням поверхня диска була очищена і знежирена за допомогою технічного спирту. Диск розміщували на місті чаші так, щоб вісь паропроводу співпадала з центром мідного диска. Відстань між випарником і диском відповідала відстані між випарником і поверхнею рідкої, порошкоподібної мішені. Перед розміщенням мідного диска у вакуумній камері його зважували. Після проведення експерименту з осадження спрямованого парового потоку на поверхню диска його вагу повторно фіксували. Так само, до експериментальних робіт та після, фіксували вагу навески срібла. Знаючи кількість випарованого срібла та приріст ваги мідного диска, по пропорції визначали ККД. Також за допомогою хромель-алюмельової термопари фіксували температуру мідного диска під час процесу осадження.

На наступному етапі експериментальних робіт визначали процес розподілу парового потоку на поверхню мішені. З цією метою були виготовлені свідки — мідні плоскі квадрати розміром 10×10 мм. Свідки розміщували на поверхні мідного диска уздовж і поперек горизонтального та вертикального діаметра мідного диска з кроком 10 мм з метою визначення розподілу парового потоку по його поверхні. Так само, як і для мідного диска, вагу свідків фіксували до осадження та після.

Перелік експериментальних даних

Відстань від паропроводу до поверхні мідного диска, мм	ККД схеми випаровування, %	Температура поверхні мідного диска, °С
25	61	116
45	56	72
65	40	47
85	33	41
115	22	36

Встановивши кількість випарованого срібла, попередньо зваживши навески срібла до експерименту та після, за допомогою пропорції визначали відсотковий приріст ваги на кожному свідку відносно сумарного приросту ваги на свідках. На основі отриманих даних побудували діаграми розподілу парового потоку на поверхні мішені для обох типів випарників (рис. 2). Обробку статистичних даних проводили за допомогою комплексу комп'ютерних програм «Statgraphics».

**Результати досліджень та їх обговорення.**

Експериментальні роботи з визначення розподілу парового потоку по поверхні мішені продемонстрували, що отримані результати свідчать про неоднорідність розподілення парового потоку для кутового випарника (рис. 2, *a*). Градієнт концентрації парового потоку спостерігається вздовж мішені з інтервалом 12...16 та 12...6 % для лівої та правої частин мішені відповідно. На ліву частину мішені припадає 67 %, на праву — 33 % осадженого матеріалу. Для вертикального випарника (рис. 2, *б*) спостерігався градієнт концентрації парового потоку від центру до краю мішені, про що свідчать інтервал розподілу парового потоку 16...10 % як для лівої, так і для правої частин мішені. Це свідчить про відносну однорідність (симетричність) розподілу парового потоку для лівої та правої частин мішені і пояснюється співпадінням осі паропроводу з центром мішені.

Розподіл парового потоку встановлювали за допомогою покривного скла однакової площі, масу якого порівнювали до осадження та після. Серія експериментальних робіт була проведена для двох типів випарників — вертикального та кутового. Встановлено, що в залежності від відстані до мішені ККД випарника з кутовою орієнтацією паропроводу становив від 16 до 18 %, а з вертикальною — 36...40 %. Виходячи з того, що ККД вертикального реактора в 2,2 рази більше, ніж кутового і таке розташування дає більш рівномірне розподілення па-



рового потоку, для подальшого дослідження була вибрана схема з вертикальним розташуванням. Отримані експериментальні дані залежності ККД та температури мідного диска-мішені в залежності від відстані до мішені приведені в таблиці.

### Висновки

1. Запропонований варіант випарників з можливістю формування в заданому напрямку інтенсивного парового потоку матеріалу, що випаровується (Ag, Cu), дає можливість знизити його витрати у 6...10 разів у порівнянні з традиційною схемою.

2. Встановлено, що ККД випарника з кутовою орієнтацією паропроводу становить 16...18%, а з вертикальною — 22...61%. Випарник з вертикальною орієнтацією паропроводу має вищу однорідність розподілу парового потоку по поверхні мішені в порівнянні з кутовим випарником, що дає вище значення відтворюваності процесу синтезу наночастинок в об'ємі рідких матриць — носіїв та на поверхні порошків, гранул, тканин. Оптимальна відстань складає 70 мм, оскільки при таких значеннях не відбувається перевищення граничної температури і доволі високе значення ККД схеми випаровування.

### Список літератури/References

1. Khezerlou, A., Alizadeh-Sani, M., Azizi-Lalabadi, M., Ehsani, A. (2018) Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses. *Microbial Pathogenesis*, **123**, 505–526. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/347167>
2. Malarkodi, C., Rajeshkumar, S., Paulkumar, K. et al. (2014) Biosynthesis and antimicrobial activity of semiconductor nanoparticles against oral pathogens. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/347167>
3. Stavis, S.M., Fagan, J.A., Stopa, M., Liddle, A.A. (2018) 15 Nanoparticle manufacturing — heterogeneity through processes to products. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 4358–4385. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01239>
4. Liz-Marzán, L.M., Kagan, C.R., Millstone, J.E. (2020) Reproducibility in nanocrystal synthesis? Watch out for impurities. *ACS Nano*, **14**, 6359–6361. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04709>
5. Sebastian, V., Arruebo, M., Santamaria, J. (2013) Reaction engineering strategies for the production of inorganic nanomaterials. *Nano Micro Small*, **10**(5), 835–853. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201301641>
6. Sergievskaya, A., Chauvin, A., Konstantinidis, S. (2022) Sputtering onto liquids: A critical review. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **13**, 10–53. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.2>
7. Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X.J. et al. (2015) Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances*, **127**, 105003–105037. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e>
8. Shanker, U., Jassal, V., Rani, M., Kaith, B.S. (2016) Towards green synthesis of nanoparticles: from bio-assisted sources to benign solvents. *Inter. J. of Environmental and Analytical Chemistry*, **0**, 801–835.
9. Irvani, S. (2011) Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, **10**, 2638–2650. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
10. Yakovchuk, K.Yu. (2013) Application of electron beam evaporation technology for coating deposition on powders and granules. *Tekhnologicheskie Sistemy*, **3**, 49–55 [in Russian].
11. Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2012) *Device and method of electron beam evaporation and directed deposition of vapor flow on substrate in vacuum*. Pat. 98085, C23C 14/24, C23C 14/28, C23C 14/30; No. a2011 06568 [in Ukrainian].
12. Makhynia, L.M., Movchan, B.O., Gornostai, O.V. et al. (2017) Effect of silver nanoparticles on the physical and chemical properties of plant oil and the antimicrobial activity. *Biotechnologia Acta*, **6**, 35–44. DOI: <https://doi.org/10.1015407/biotech10.06.035>
13. Gornostai (2021) Acquisition of bandaging materials with silver nanoparticles by the methods of vacuum physical deposition. *Visnyk KrNu M. Ostrogradskogo*, **131**, 85–91 [in Ukrainian].
14. Savelyev, Y., Gonchar, A., Movchan, B. et al. (2017) Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, **4**, 87–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.196>
15. Kovinskii I.S., Gornostai A.V. (2012) Nanosized discrete copper oxide coatings on sodium chloride crystals deposited in vacuum from the vapour phase. *Advances in Electrometallurgy*, **2**, 146–149.

## DETERMINATION OF THE PRODUCTIVITY OF PRODUCING METAL NANOPARTICLES BY EB PVD TECHNOLOGY

O.V. Hornostay

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [gornostai.o.v@gmail.com](mailto:gornostai.o.v@gmail.com)

Approaches to synthesis of Ag, Cu nanoparticles in liquid matrices and on the surface of both organic and inorganic powders and granules of different dispersity for biomedical purposes were analyzed. The advantages of nanoparticle synthesis by the methods of physical deposition in vacuum over the methods of chemical and hybrid synthesis are given. The high effectiveness and advantage of deposition from the evaporator with a directed vapour flow in vacuum are shown, compared to the classical crucible evaporation scheme. Optimal technological modes of deposition from the evaporator were established for achieving uniformity of the directed vapour flow. The dependence between the target temperature, efficiency of the evaporation scheme and evaporator to target distance was experimentally determined. 15 Ref., 1 Tables, 2 Figures.

*Keywords:* nanoparticles, electron beam evaporation and deposition, composites, dispersed systems, silver, copper, directed vapour flow, vacuum

Надійшла до редакції 14.02.2023

## 3D ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ЗЛИТКІВ У ВИГЛЯДІ ПОРОЖНИСТИХ ЦИЛІНДРІВ ІЗ ВОЛЬФРАМУ

Ю.О. Никитенко, В.О. Шаповалов, В.В. Якуша, О.М. Гніздило, О.В. Карускевич

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: [nikyu80@gmail.com](mailto:nikyu80@gmail.com)

Наведено результати подальшого розвитку технології вирощування супервеликих монокристалів тугоплавких металів, що розроблено в ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. На основі відпрацьованої технології та набутих навиків створено обладнання нового покоління, що дозволяє вирощувати монокристали тугоплавких сплавів у вигляді тіла, що обертається. Проведено експерименти з вирощування монокристала вольфраму у вигляді порожнистого циліндра, з якого можливо виготовити такий виріб як тигель. Встановлено технологічні параметри та енергетичні режими, які дозволили контролювати товщину стінки, що наплавляється. В результаті експериментів вирощено злиток з висотою напавленої стінки 68 мм, товщиною 20...22 мм та зовнішнім діаметром 85 мм. Бібліогр. 9, табл. 1, рис. 9.

*Ключові слова:* вольфрам; вирощування монокристала; порожнисте тіло, що обертається; тигель; плазмово-індукційна зонна плавка

**Вступ.** Сьогодні в Україні та за кордоном існує потреба у монокристалах тугоплавких сполук ( $YAlO_3$ ,  $Y_2Al_3O_3$ ,  $LiCaF$ ,  $YLiF_4$  та ін.), легованих рідкісноземельними елементами (Nd, Ce та ін.), для виробництва потужних твердотільних лазерів і надчутливих скінтіляторів. Стрімко розвивається світлодіодна промисловість, зокрема, виробництво ультрафіолетових світлодіодів, що потребує розширення виробництва монокристалів нітриду алюмінію. Більшість вищезазначених кристалів вирощують із рідкої фази з використанням тиглів [1, 2], що мінімізують забруднення розплаву, забезпечують високі робочі температури та ін. Для виготовлення тиглів переважно використовують кварц, алунд, графіт, платину, молібден, тантал або вольфрам. Ураховуючи сукупність фізико-хімічних властивостей наведеного ряду матеріалів, вольфрам найбільш повно відповідає вимогам для високотемпературного застосування при вирощуванні оксидів та нітридів певних металів з температурою плавлення вище за 1800 °С. Крім того, вольфрам має найнижчий коефіцієнт лінійного теплового розширення, що дуже важливо при використанні тиглів у нестационарних теплових умовах [3, 4].

Традиційно промислове виготовлення тиглів із вольфраму пов'язане з технологією порошкової металургії. Суттєвий недолік таких виробів — низька щільність металокерамічного вольфраму (18,0...18,5 г/см<sup>3</sup>) у порівнянні зі щільністю вольфраму в переплавленому стані (19,20...19,25 г/см<sup>3</sup>). Щільність матеріалу тигля визначає його стійкість

(кількість теплосмін). Більш значущим у порівнянні зі щільністю фактором, що впливає на стійкість тигля, є структурний. Під час технологічного процесу в полікристалічній структурі стінок вольфрамового тигля, внаслідок циклічних процесів нагрівання (охолодження), набувають суттєвого розвитку рекристалізаційні процеси, які спричиняють появу та розвиток шпарин, що призводить до руйнування внутрішньої частини тигля, особливо на границі розплав–атмосфера. Ще більшою проблемою у спеченого металокерамічного вольфраму є проникнення розплаву у шпарини. Розплав, що потрапляє до шпарин порошкового металу, призводить до руйнування внутрішньої поверхні тигля. Цей процес носить неконтрольований лавиноподібний характер, після руйнування першого шару виникає тріщина, яка швидко поширюється в стінці тигля. Крім механічного руйнування є і хімічна взаємодія високореакційних елементів розплаву з матеріалом тигля, що призводить до забруднення розплаву та швидкому зносу тигля.

Вирішення питання підвищення стійкості вольфрамів тиглів лежить у напрямку створення бездефектної, щільної та однорідної структури.

Відомо, що монокристалічний вольфрам при термоциклічних навантаженнях має високу стабільність структури і супроводжується значно меншою зміною форми, ніж полікристалічний. Порівняно з полікристалічними зразками в монокристалі гальмуються процеси високотемпературної зернограничної дифузії дефектів кристалічної структури.

Ю.О. Никитенко — <https://orcid.org/0000-0002-3603-2333>, В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3089>,  
В.В. Якуша — <https://orcid.org/0000-0001-5962-9194>, О.М. Гніздило — <https://orcid.org/0000-0001-7537-6481>,  
О.В. Карускевич — <https://orcid.org/0000-0002-7037-5903>

© Ю.О. Никитенко, В.О. Шаповалов, В.В. Якуша, О.М. Гніздило, О.В. Карускевич, 2023

Стійкість геометричної форми монокристалічних деталей пов'язана з більш досконалою структурою, високою чистотою та щільністю, що впливає на стабільність теплового поля та градієнта температури на фронті кристалізації розплаву.

Монокристали вольфраму, що виробляються за плазово-дуговою технологією мають у перетині розміри до 40 мм у діаметрі та великі внутрішні напруження, що іноді призводять до утворення шпарин [5]. Це унеможливило виготовлення з них великогабаритних виробів, насамперед порожнистих циліндрів.

Принципово проблема вирощування великогабаритних монокристалів вольфраму успішно вирішена в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України (ІЕЗ). Запропоновано унікальний плазово-індукційний спосіб вирощування надвеликих монокристалів тугоплавких металів (W, Mo). Розроблено новітнє технологічне обладнання та відпрацьовано технологію вирощування найбільших у світі плоских монокристалів вольфраму розміром 170×160×20 мм [6, 7].

Напрацьований багаторічний досвід став підґрунтям для створення новітньої 3D плазово-індукційної установки для вирощування монокристалів вольфраму у вигляді тіл, що обертаються (рис. 1) [8]. Але технологія вирощування монокристалів у вигляді тіл, що обертаються, особливо порожнистих, має суттєві відмінності від технології вирощування профільованих монокристалів у вигляді пластин. При вирощуванні монокристала у вигляді пластини індуктор охоплює монокристал з певним проміжком і здійснює підігрів поверхні монокристала по всьому периметру. Крім підігріву ще однією важливою функцією індуктора є утримання металеві ванни від витікання, тобто забезпечення її просторової стабілізації. У випадку з вирощування монокристалів у вигляді порожнистих тіл індуктор підігріває тільки зовнішню бокову поверхню тигля. Внутрішня поверхня тигля не підігрівається індуктором, а металева ванна утримується силами поверхневого натягу. Це накладає певні ускладнення в розробленні технології. Тому вирощування монокристалічних тиглів з використанням 3D плазово-індукційної технології потребує всебічного вивчення.

У цьому сенсі мета роботи — створення технологічних засад виробництва монокристалічних тиглів із вольфраму, є актуальною.

**Технологічне обладнання, матеріали та методика проведення експериментів.** Створене в ІЕЗ обладнання є наступним поколінням устаткування, що відрізняється комп'ютеризованою системою керування механізмами, датчиками пере-

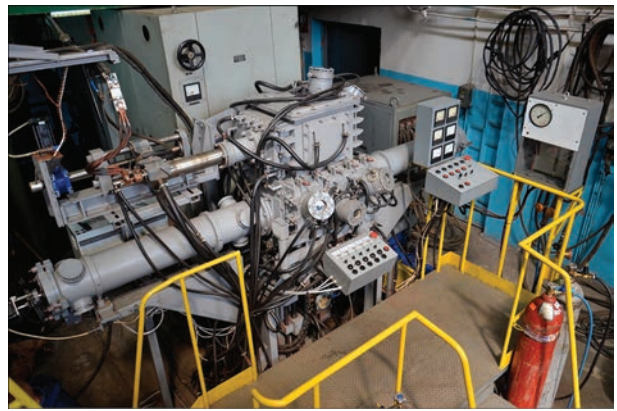


Рис. 1. Обладнання для вирощування монокристалів вольфраму у вигляді тіл, що обертаються

міщення крокових двигунів та контролем процесу росту монокристала. При проектуванні передбачено можливість вирощування монокристалів у вигляді тіл, що обертаються: злиток або порожнистий циліндр зовнішнім діаметром до 100 мм (4 дюйми). Щодо розроблення технологічних основ, то відпрацювання технології вирощування монокристалів вольфраму буде відбуватися для тиглів діаметром 85 мм. З одного боку, у теплофізичному аспекті технологія практично не відрізняється від тигля діаметром 100 мм і більше, а з іншого боку, відбувається економія ресурсів у вигляді витратних матеріалів (вольфрам, чисті інертні гази тощо), енергоресурсів та часу.

Принципово 3D технологія вирощування порожнистих монокристалів у вигляді тіл, що обертаються, враховує основні технологічні підходи до процесу вирощування профільованих монокристалів у вигляді пластин: пошарове формоутворення виробу на монокристалічному зародковому кристалі. Відмінністю є наступне. При вирощуванні монокристалічних пластин шари нарощуються шляхом поступового переміщення плазмотрона. Кристал опускається донизу періодично після завершення формування шару, при цьому для формоутворення наступного шару витратні прутки подають по чергові з кожної касети. Відмінністю в роботі нової установки при формоутворенні тигля є те, що тигель безперервно обертається навколо вертикальної осі, плазмотрон не рухається, а витратний прутки безперервно подаються в зону металеві ванни. Так здійснюється поступове 3D наплавлення локальною ванною шарів на зародковий кристал. Пошарове формоутворення монокристала за рахунок переміщення локально ванни має певні переваги. Постійна швидкість та напрямки добудови нівелює можливі відхилення заданої кристалографічної осі росту кристала, яке зазвичай спостерігається при вирощуванні осесиметричних кристалів, коли ванна не є локальною, а охоплює весь горизонтальний переріз кристала. Причиною

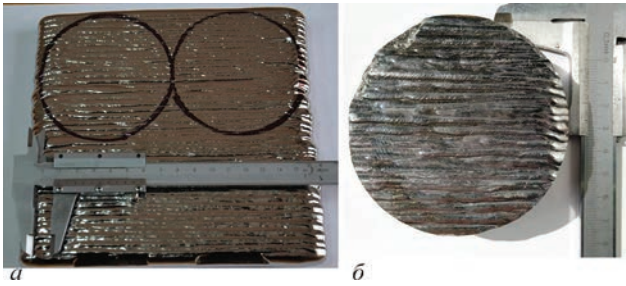


Рис. 2. Монокристал вольфраму (а) та зародковий кристал, що з нього вирізаний, для вирощування кристалів у вигляді тіл, що обертаються, діаметром 85 мм (б)

відхилення осі циліндричних кристалів може стати неповна симетрія теплового потоку джерела нагріву і умов тепловіддачі поверхні монокристала.

При використанні 3D технології кристал формується контрольовано. Температурне поле в зоні формування кристала при плазмово-індукційному способі вирощування визначається сумарною дією

теплових потоків від плазмотрона та високочастотного індуктора. Картина температурного поля в тілі кристала залежить від співвідношення енергетичних параметрів джерел нагріву і їх просторового положення відносно вирощуваного монокристала.

Одним із визначальних чинників отримання якісних монокристалів, що не мають грубих відхилень від заданої геометричної форми, є незмінність геометрії ванни рідкого металу в процесі вирощування. Виходячи із цих технологічних передумов, у якості критерію, що визначає співвідношення потужностей, які вкладаються плазмово-дуговим і індукційним джерелами нагріву в тіло монокристала, було прийнято незмінність діаметра металевої ванни.

У якості зародкового кристала використовувався плоский кристал із заданою орієнтацією кристалічних площин, вирощений в ІЕЗ. З нього вирізали диски (рис. 2). Один з дисків закріплюва-

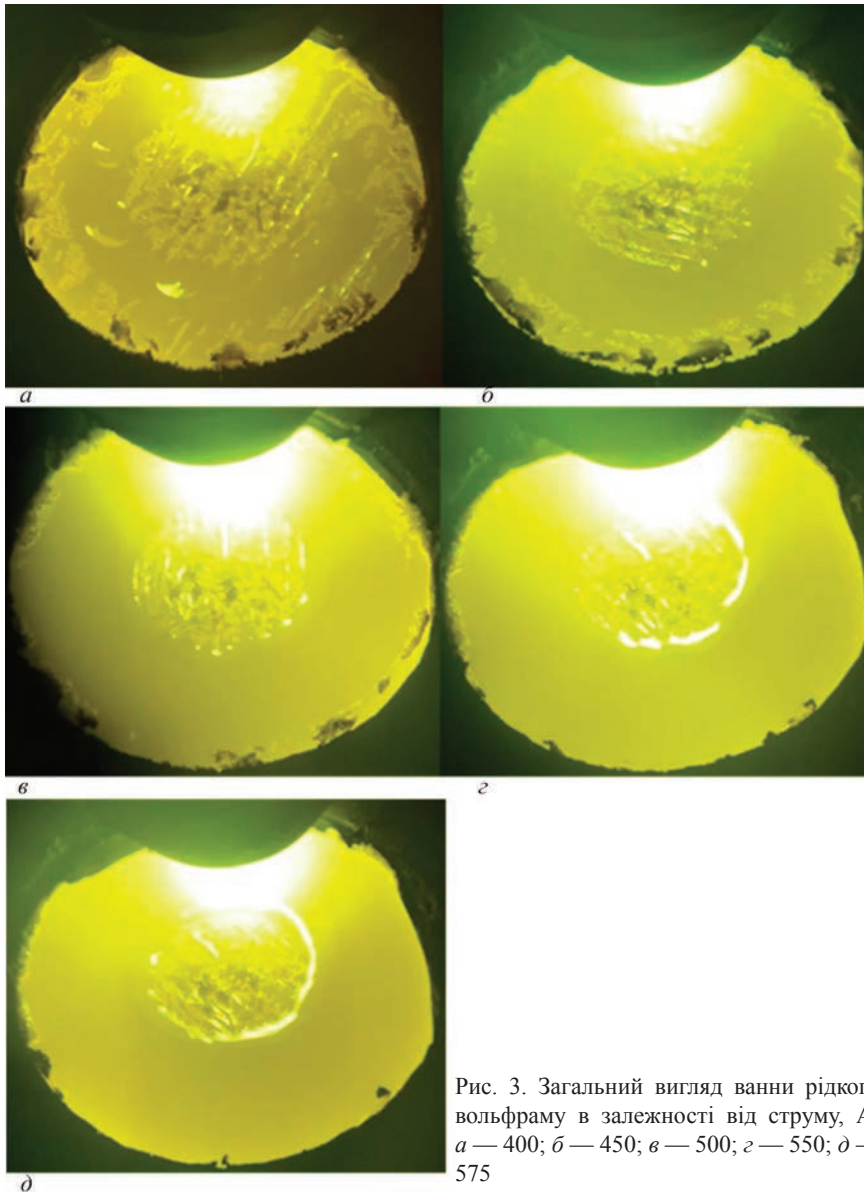


Рис. 3. Загальний вигляд ванни рідкого вольфраму в залежності від струму, А: а — 400; б — 450; в — 500; г — 550; д — 575

ли на піддоні та центрували його відносно індуктора з певним проміжком.

**Результати експериментів та їх аналіз.** Першим завданням при вирощуванні монокристалів вольфраму у вигляді порожнистих тіл, що обертаються, було встановлення залежності впливу технологічних параметрів на діаметр рідкої ванни, тобто товщину стінки, яку буде сформовано. При проведенні експериментів з визначенням параметрів роботи плазмотрона було досліджено вплив струму на ширину ванни, що мала утворювати стінку тигля при безперервному обертанні зародкового кристала (рис. 3).

Змінюючи потужність плазмово-дугового джерела нагріву, візуально фіксували діаметр металевої ванни на зародковому кристалі, який безперервно обертася в горизонтальній площині. За допомогою фотозйомки фіксували усі етапи формування концентричних кіл. Після повного обороту змінювали струм, що дозволило чітко виміряти ширину ванни. Швидкість обертання зародкового кристала склала 30 град/хв, що приблизно становила лінійну швидкість центру ванни 14 мм/хв. Енергетичні параметри експерименту: зміна струму від 300 до 600 А, напруга на дузі — 38...42 В, потужність додаткового індукційного нагрівання — 105...110 кВт (потужність на аноді ВЧ лампи). Як показали експерименти, ванна почала утворюватися при струмі плазмотрона лише 400 А. Зміщення плазмотрона від осі обертання зародкового кристала склало 24 мм. Досліджено вплив струму на ширину рідкої ванни на зародковому кристалі, у результаті було отримано залежність (рис. 4). Але при подальшому нарощуванні стінки порожнистого циліндра та збільшенні висоти злитка енергетичні параметри (струм дуги та індукційний підігрів) мають зростати. Це пов'язано зі збільшенням маси кристала, який потрібно підтримувати у розігрітому стані, і зростанням поверхні випромінювання та тепловтрат.

Кінцевий вигляд поверхні зародкового кристала після експериментів та оплавлення центральної частини для вирівнювання усієї верхньої частини наведено на рис. 5.

Спираючись на досвід вирощування плоских та циліндричних монокристалів вольфраму, діаметр локальної ванни підтримували на рівні 22 мм. Формування монокристалічного тигля здійснювали внаслідок сканування локальною ванною уздовж концентричних траєкторій у площині нарощування середнім радіусом 30...31 мм. Для підживлення ванни використовували калібровані прутки вольфраму діаметром 8 та довжиною 800 мм (переплавляється приблизно 650 мм), чистотою 99,95 мас. % (табли-

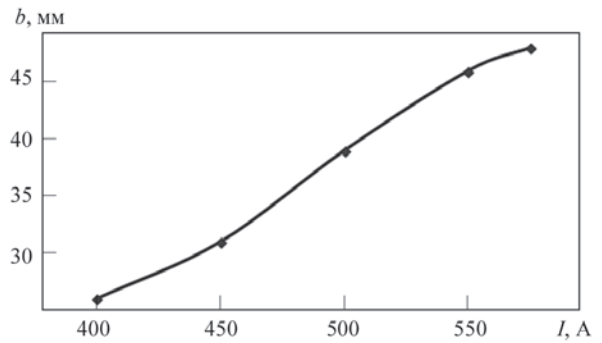


Рис. 4. Вплив струму плазмотрона на ширину металевих ванн (ця). Як показали попередні дослідження, рафінування та забруднення при плазмово-індукційній зонній плавці вольфраму не відбувається. Режими плавки відпрацьовували за умови стабільності співвідношення лінійної швидкості руху локальної ванни та швидкості подачі прутка.

Процес вирощування злитків у вигляді порожнистих циліндрів виконували уперше, тому його вивчення було поділено на три етапи. На кожному етапі нарощували задану кількість шарів монокристала. Після виконання завдання етапу процес зупиняли, кристал досліджували, потім встановлювали на піддон і продовжували нарощування наступних шарів. Такий підхід дозволив детально вивчити процеси формоутворення окремих шарів, відпрацювати технологію позиціонування злитка та плазмотрона при зупинках, дослідити спадковість кристалічної структури та зародження дефектів. Між плавками кристал виймали, здійснювали травлення хімічними реагентами верхньої, зовнішньої та внутрішньої поверхонь.

Після перших випробувань було переплавлено два витратних прутка, що склало приблизно шість циліндричних шарів. У результаті при відпрацю-



Рис. 5. Зовнішня поверхня зародкового кристала перед експериментами з нарощування стінок порожнистого циліндра монокристала

Хімічний склад прутків вольфраму діаметром 8 мм, мас. %

Si	Mg	Sn	Ni	Al	Mo	N	C
<0,001	<0,0001	<0,0001	0,0002	0,0002	0,017	0,002	0,001
As	Sb	Pb	Fe	Bi	Ca	P	O
<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0013	<0,0001	<0,001	<0,001	0,0046

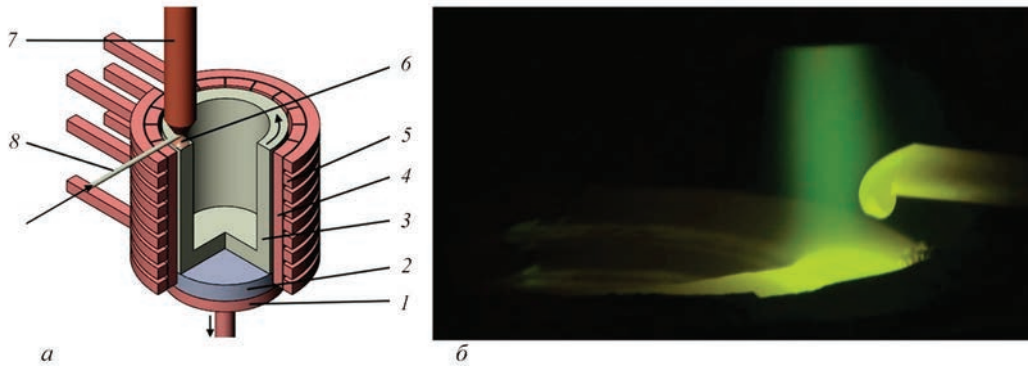


Рис. 6. Схема (а) і процес переплаву витратного прутка (б) при вирощуванні злитка у формі порожнистого циліндра: 1 — піддон; 2 — підставка; 3 — монокристал; 4 — секційна стінка; 5 — індуктор; 6 — тепловий потік від плазмотрона; 7 — витратний пруток; 8 — плазмотрон

ванні процесу вирощування порожнистого циліндра було отримано стінку товщиною 20...22 мм і висотою приблизно 13...15 мм. Технологічна схема та процес крапельного переносу розплаву наведено на рис. 6.

Особливістю новітньої технології є те, що при вирощуванні зовнішня сторона тигля, що формується із рідкого стану в полі високочастотного електромагнітного поля, піддається сильному впливу поля, яке підтримує металеву ванну та формує, практично, досконалу циліндричну форму. А металева ванна з внутрішньої сторони тигля не має підтримки електромагнітного поля, що може призвести до проливу розплаву. Тому при вирощуванні кристала у вигляді порожнистого циліндра застосовується схема формоутворення шару, коли плазмове джерело нагріву зміщене з середини ванни ближче до індуктора. Ванна набуває досить складний фронт кристалізації, який утворюється за певних факторів — відсутності підігріву внутрішньої сторони стінки тигля при значному перегріві зовнішньої. Внаслідок цього виникають дещо різні умови росту кристала у вертикальній площині, яка проходить через вісь та радіус. У зв'язку з такою особливістю теплового поля внутрішня поверхня тигля буде більш холодна по відношенню до зовнішньої. Це створить різні умови твердіння вольфраму і утворення дислокацій у різних частинах тигля. На наш погляд за таких обставин на внутрішній поверхні тигля будуть більш помітні субграніці, субзерна та виходи граней кристалічної решітки.

Після виплавки зразок кристала було протравлено хімічним розчином  $H_2SO_4:HNO_3:H_2O$  у співвідношенні 2:2:4, що дозволило виявити границі субзерен та особистості формування структури та її орієнтації. У залежності від орієнтації кристалічної решітки швидкість витравлення металу різна, тому можливо провести спостереження за формуванням та спадковістю монокристалічної структури. У результаті травлення зразок набуває матового відтінку (рис. 7, а).

На другому етапі було проведено подальші дослідження процесу переплаву та формоутворення при вирощуванні монокристала вольфраму у вигляді порожнистого тіла, що обертається. При встановленні тих же режимів, що і при першому експерименті, було наплавлено дев'ять горизонтальних шарів. Експеримент показав, що процес протікає стабільно, товщина стінки не змінюється, проливів з зовнішньої та внутрішньої сторін не відбувається. З зовнішньої сторони затверділі шари утворювали деякі хвилі, що пов'язано з гідродинамікою ванни рідкого металу у електромагнітному полі високочастотного індуктора. Але до великого витоку металу це не приводило, також не було і електричних замикань. Загальна висота наплавленої стінки складала приблизно 35...37 мм, вага зразка — 5,23 кг (рис. 7, б).

На третьому етапі підтверджено стабільність та закономірності обраних параметрів для вирощування кристала у вигляді 3D об'єкта. Загальна висота стінки наплавленого кристала складала приблизно 68 мм, вага — 7,635 кг при зовнішньому діаметрі 85 мм і товщині стінки 20...22 мм



Рис. 7. Монокристал вольфраму: *a* — після першого етапу наплавлення 6-ти шарів та травлення поверхні; *б* — після другого етапу нарощування, висота стінки — 35...37 мм



Рис. 8. Загальний вигляд монокристала вольфраму у вигляді порожнистого тіла, що обертається, діаметром 85 мм

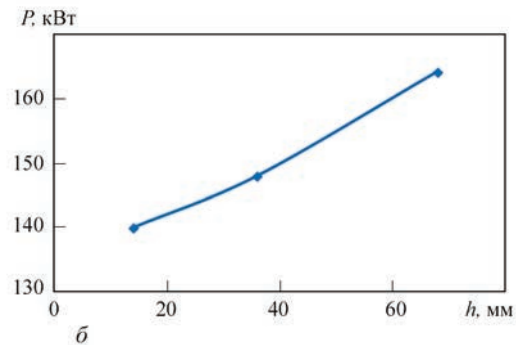
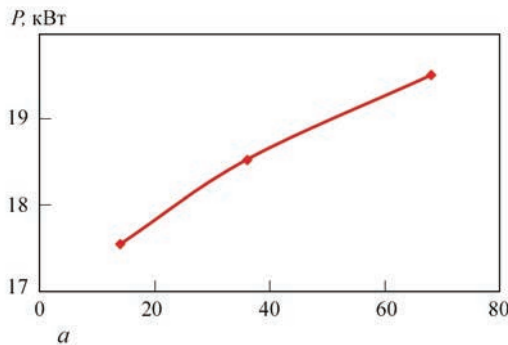


Рис. 9. Залежності зміни енергетичних параметрів від збільшення висоти при вирощуванні порожнистого монокристала вольфраму діаметром 85 мм: *a* — зміна потужності плазмової дуги; *б* — зміна загальної потужності височастотного генератора

(рис. 8). Кінцевий режим вирощування кристала: струм плазмової дуги — 475...550 А, загальна потужність височастотного генератора — 170 кВт, залежність наведена на рис. 9. Ураховуючи ККД генератора, конструкції теплового вузла, завантаженість індуктора кристалом, ефективна потужність, що передається кристалу, може складати 60...70 % [9]. При швидкості переміщення ванни в межах 15...16 мм/хв маса крапель, що формуються та переходять до локальної ванни, складає від 1,3 до 1,4 г. При цьому масова швидкість вирощування — 14...15 г/хв. Для поверхні монокристала характерна незначна ребристість, яка пов'язана з пошаровим формуванням. Товщина нарощеного моношару складає 2,3...2,4 мм.

При візуальному огляді на поверхні злитка можна побачити вертикальні смуги, що відрізняються за відбивною здатністю світла. Ці смуги відповідають будові елементарної кристалічної решітки (ОЦК) вольфраму, що спадково розповсюджена у всьому злитку, утворюючи монокристалічну структуру. У сусідніх смугах відбивна здатність змінюється, це відповідає площинам чи граням кристалічної решітки, що свідчить про спадковість монокристалічної структури у всьому об'ємі. До того ж ці смуги відповідають частині зародкового кристала, що не зазнала оплавлення.

## Висновки

Уперше в світі за новітньою технологією, розробленою в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, вироблено злиток вольфраму у вигляді порожнистого циліндра на суцільному монокристалічному зародковому кристалі діаметром 85 мм. Вирощений кристал має 68 мм наплавленої стінки товщиною 20...22 мм. Поверхневий огляд після травлення хімічними реагентами злитка показав спадковість структури від монокристалічного зародкового кристала та всі ознаки монокристалічної структури у всьому кристалі.

*Ця робота була підтримана та виконана за сприяння Міністерства освіти і науки України. Наказ від 02.02.2021 № 134 «Про фінансування у 2021 р. науково-технічних робіт в рамках виконання державного замовлення на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію», згідно договору № ДЗ/103-2021 від 09.03.2021 року: «Розроблення інноваційної 3D-технології вирощування монокристалічних тиглів із вольфраму».*

## Список літератури/References

1. Wunsch, I.O., Kyle, M.L., Pierce, R.D., Burris, Jr.L. (1967) Tungsten crucibles in pyrochemical processing of nuclear

- fuels. *Nuclear Applications*, 3(4), 245–251. DOI: <https://doi.org/10.13182/NT67-A27764>.
2. Junhyuk Jang, Seungyoub Han, Tack-Jin Kim et al. (2019) Stability of tungsten crucible against uranium, rare earth, cadmium, and chlorides for cathode process in pyroprocessing. *Sci. and Technol. of Nuclear Installations*, **31 July**, 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/4121285>.
  3. Kofanov, D., Gerasymov, Ia., Sidletskiy, O. et al. (2022) LuAG:Ce and LuYAG:Ce scintillation crystals grown under reducing conditions from W crucibles. *Optical Materials*, **134**, Pt A, 113176.
  4. Takahiro Suda, Yuui Yokota, Takahiko Horiai et al. (2022) Crystal growth of La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by micro-pulling-down method using W crucible. *J. of Crystal Growth*, 583(1), 126547.
  5. Savitsky, E., Burkhanov, G., Kirillova, V. (1982) *Single crystals of refractory and rare metals, alloys, and compounds. Analytical methods high-melting metals*. Springer-Verlag, 107–148. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-68731-0>
  6. Shapovalov, V.A., Yakusha, V.V., Gnizdylo, A.N., Nikitenko, Yu.A. (2016) Application of additivetechnologies for growing large profiled single crystals of tungsten and molybdenum. *The Paton Welding J.*, **5**, 134–136.
  7. Shapovalov, V.O., Gnizdylo, O.M., Yakusha, V.V. et al. (2022) Intensification of the process of plasma-induction growing of large profiled tungsten single crystals. *PAST*, 137(1), 40–45.
  8. Shapovalov, V.O., Nikitenko, Yu.O., Yakusha, V.V. et al. (2020) Manufacture of super large tungsten single crystals in the form of rotation bodies. *Ibid.*, 125(1), 60–63.
  9. Shapovalov, V.O., Nykytenko, Yu.O., Gnizdylo, O.M. et al. (2022) Investigation of energy balance in the system of the crystal-high-frequency heating module at plasma-induction growing of refractory metal single-crystals. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 27–33 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.04.05>

### 3D TECHNOLOGY OF GROWING SINGLE-CRYSTAL INGOTS IN THE FORM OF HOLLOW TUNGSTEN CYLINDERS

Yu.O. Nykytenko, V.O. Shapovalov, V.V. Yakusha, O.M. Gnizdylo, O.V. Karuskevych  
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [nikyu80@gmail.com](mailto:nikyu80@gmail.com)

The paper presents the results of further development of the technology of growing superlarge single-crystals of refractory metals, developed at PWI of the NAS of Ukraine. Proceeding from the optimized technology and acquired experience, new generation equipment was manufactured, which allows growing single-crystals of refractory alloys in the form of the body of revolution. Experiments were performed on growing tungsten single-crystals in the form of a hollow cylinder, which can be used to manufacture such a product as a crucible. Technological parameters and energy modes were established, which allowed controlling the thickness of the wall being deposited. An ingot with the deposited wall height of 68 mm, thickness of 20...22 mm and outer diameter of 85 mm was grown as a result of the experiments. 9 Ref., 1 Table, 9 Figures.

*Keywords: tungsten, single-crystal growing, hollow body of revolution, crucible, plasma-induction zone melting*

Надійшла до редакції 01.03.2023

WORLD TRADE FAIR FOR WELDING ENGINEERING —  
JOINING, CUTTING, SURFACING

LET'S JOIN  
THE WORLD!

11. – 15. September, 2023

REGISTER NOW!

SCHWEISSEN  
& SCHNEIDEN  
No. 1  
IN THE WORLD

MESSE  
ESSEN

DVS GERMAN WELDING  
SOCIETY

[www.schweissen-schneiden.com](http://www.schweissen-schneiden.com)



# ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЖАРОМІЦНОГО НІКЕЛЕВОГО СПЛАВУ ДЛЯ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБІННОГО ДВИГУНА

Ю.Г. Квасницька<sup>1</sup>, Г.П. Мьяльниціца<sup>2</sup>, К.Г. Квасницька<sup>1</sup>, І.І. Максютя<sup>1</sup>, В.О. Нога<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФТІМС НАН України, Україна.

03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 34/1. E-mail: [jul.kvasnitskaja@gmail.com](mailto:jul.kvasnitskaja@gmail.com)

<sup>2</sup>ДП НВКГ «Зоря»-«Машпроект».

54018, м. Миколаїв, просп. Богоявленський, 42-А. E-mail: [mialniza@gmail.com](mailto:mialniza@gmail.com)

З метою підвищення екологічності та безпечності процесу виготовлення виливків охолоджувальних лопаток турбіни енергетичного газотурбінного двигуна потужністю 25 МВт проведені дослідження по визначенню впливу нової технології на формування структури та забезпечення необхідного хімічного та фазового складу виробів. Виливки лопаток було одержано із жароміцного корозійностійкого сплаву СМ88У у вакуумно-індукційній печі УППФЗ-М литтям за моделями, що витоплюються. Для збереження навколишнього середовища запропоновано використати автоклав щодо видалення керамічного стрижня з внутрішньої порожнини виливків. Керамічні стрижні одержували методом твердофазного спікання з використанням суміші на основі  $Al_2O_3$ . Така технологія одержання виливків лопаток з внутрішніми каналами дозволила на два порядки скоротити час такої важливої операції, як видалення стрижня. Досліджено макро- і мікроструктуру поперечних зразків, вирізаних з перової і хвостової частин п'яти лопаток, аналіз яких після термічної обробки показав, що карбіди у перовій частині мають розмір 10...30 мкм, у хвостовій — 20...50 мкм. Спостерігалось рівномірне виділення зміцнюючої  $\gamma'$ -фази і розчинення значної частки ( $\gamma$ - $\gamma'$ )-евтектики. Виділення  $\gamma'$ -фази мають кубічну форму і групуються в кластери. Встановлено, що макро- і мікроструктура, одержаних за вдосконаленою технологією лопаток, відповідає вимогам діючих стандартів. Бібліогр. 15, табл. 3, рис. 3.

*Ключові слова:* жароміцний корозійностійкий сплав; лопатка турбіни; газотурбінний двигун; макро- і мікроструктура; сплав СМ88У

**Вступ.** Стан і розвиток більшості галузей виробництва у всьому світі залежить від рівня розвитку енергетики, як основної сфери економіки. Енергетичне машинобудування — ключова галузь виробництва та обслуговування промислового обладнання, що використовується для розподілу електроенергії, а також для її створення і передачі. Основний фактор, що сприяє зростанню даної галузі, це виготовлення енергетичного обладнання включно з газотурбінними установками.

Розвиток вітчизняного газотурбобудування пов'язано з підвищенням технічних характеристик газотурбінних двигунів (ГТД), насамперед, з їх відповідальними конструктивними елементами — лопатками [1–3]. Підвищення температури газу на вході в турбіну у ГТД останнього покоління вимагає високої надійності властивостей робочих лопаток першого ступеня турбіни. Точне вакуумне литво заготовок з охолоджувальними порожнинами за моделями, що витоплюються, є основним способом виготовлення лопаток. Так як на вході в турбіну повітряно-газовий потік подається з температурою до 1150...1200 °С, у цих лопатках для

інтенсифікації повітряного охолодження передбачені внутрішні спеціальні канали для охолодження основи до температури 900...950 °С.

Сучасні дослідники весь час працюють над вдосконаленням матеріалів та технологій виготовлення складнопрофільних деталей для підвищення експлуатаційних характеристик лопаток ГТД [4–6]. У Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України (ФТІМС НАН України) сумісно з співробітниками підприємств, що виробляють газотурбінні установки, розробляються нові склади жароміцних корозійностійких сплавів, матеріали для керамічних оболонкових форм та стрижнів, удосконалюються технології їх одержання [7–11].

Використання керамічних стрижнів для формування внутрішньої охолоджувальної порожнини сприяє високій розмірній точності та чистоті поверхні виливків. На підприємствах газотурбобудування України (ВАГ «Мотор Січ», ДП ЗМКБ «Прогрес», м. Запоріжжя; ДП НВКГ «Зоря-Машпроект», м. Миколаїв) для одержання охолоджуваних лопаток ГТД зі складнолегованих жароміцних сплавів методом лиття за моделями,

Ю.Г. Квасницька — <https://orcid.org/0000-0003-3790-2035>, Г.П. Мьяльниціца — <https://orcid.org/0000-0003-2144-4519>,

К.Г. Квасницька — <https://orcid.org/0000-0001-8712-9285>, І.І. Максютя — <https://orcid.org/0000-0001-9517-9709>,

В.О. Нога — <https://orcid.org/0009-0002-0796-3240>

Таблиця 1. Види браку охолоджуваних лопаток ГТД, %\*

Тип лопаток	Відхилення від геометричних розмірів	Засмічування	Рихлість	Плівки	Тріщини
Робоча I ступеня	24...50	20...30	2,5...8,0	1,5...8,5	2,0...14,0
Соплова I ступеня	→—	22...33	2,0...2,5	1,2...6,0	0,5...7,5

*Примітка.* \*Кількість відлитих лопаток — 100.

що виплавляються, використовують переважно керамічні стрижні на основі корунду та плавленого кварцу [12]. Незважаючи на значні досягнення у технології виробництва литих охолоджуваних лопаток, брак деталей сягає значних обсягів. Аналіз його видів показує, що до 40 % припадає на різностінність, термічні тріщини та жолоблення стрижнів при їх багаторазовому прожарюванні в процесі виготовлення та отримання виливків. В табл. 1 наведено аналіз видів браку охолоджуваних лопаток ГТД [13]. Видно, що для підвищення виходу придатного литва потрібно отримати внутрішні поверхні лопаток з мінімальним гідродинамічним опором, відсутністю водню в процесі видалення кераміки та виключення шкідливих фторвміщуючих компонентів. Зниження частини браку можливо оптимізацією складу та властивостей стрижневої маси, удосконаленням технологій формування внутрішньої порожнини.

ФТІМС НАН України веде роботи щодо удосконалення технологій одержання стрижнів на основі плавленого кварцу, електрокорунду, циркону та діоксиду цирконію [14]. Дуже важливим моментом на етапі виготовлення стрижня є можливість його видалення з виливка. Видалення стрижня на основі корунду з лопатки з розвиненими внутрішніми каналами можливе тільки хімічним шляхом у фториді калію, що екологічно шкідливо і небезпечно. У зв'язку з цим запропоновано використати автоклавну технологію видалення стрижнів. Вона дозволила відмовитися від екологічно шкідливого та на два порядки більш дорогого (який на цей час використовується) — фториду калію.

Метою цієї роботи було дослідження макро- та мікроструктури охолоджувальних лопаток турбіни першого ступеня газотурбінного двигуна для енергетики (потужність 25 МВт), що виготовлені з жароміцного корозійностійкого нікелевого сплаву CM88Y за вдосконаленою екологічною технологією.

**Матеріали та методика випробувань.** Для проведення досліджень було використано жароміц-

ний корозійностійкий сплав CM88Y(Ni57Cr16Co11W6Ti4Al4Mo2Hf) на нікелевій основі, з якого одержують лопатки турбіни ГТД. Хімічний склад сплаву показано в табл. 2 [8]. Для визначення вмісту головних компонентів та кількості домішок використовували стандартні методи хімічного аналізу. Контроль мікролегуючих добавок РЗМ проводили за допомогою хіміко-спектрального методу з точністю до 0,001 %. Для визначення вмісту вуглецю використовували аналізатор «Лесо» (США).

Робочі лопатки були виготовлені за допомогою технології з використанням вакуумної індукційної плавки в ливарному агрегаті УППФ-3М. Ця технологія передбачала розливання металу у керамічні форми, що дозволяло отримати лопатки з потрібними характеристиками. Для цього використовувалися керамічні форми, створені на основі електрокорунду, які нагрівалися до 800 °С. Також важливою умовою була певна температура заливання, яка становила 1540...1560 °С, та тиск у печі — 1,2...2,5 Па.

Для зменшення кількості відбракованих охолоджувальних лопаток ГТД і збереження довкілля розроблена вдосконалена технологія, яка полягає в використанні автоклавної методики з 30...40%-ним розчином КОН або NaOH для видалення керамічного стрижня на основі корунду з лопаток з розвиненими внутрішніми каналами. Цей метод дозволяє скоротити на два порядки час видалення керамічного стрижня та не містить небезпечних для довкілля речовин, що робить процес більш екологічним. Стрижні виготовляли з керамічної суміші на основі корунду (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) методом твердофазного спікання.

Отримані заготовки піддавали термічній обробці, яка включала кілька етапів. Спочатку проводили гомогенізацію при температурі 1170 °С протягом 4 год, охолоджували їх за допомогою аргону зі швидкістю 60...80 °С/хв. Потім проводили термічну обробку при температурі 1050 °С протягом 4 год з охолодженням в вакуумі при залишко-

Таблиця 2. Хімічний склад жароміцного сплаву на основі нікелю, мас. %

C	Cr	Co	Mo	Ti	Al	W	Nb	B	Zr	Si	Hf
0,07	15,6	11,0	2,0	4,2	3,8	5,9	0,2	0,07	0,05	0,04	0,3

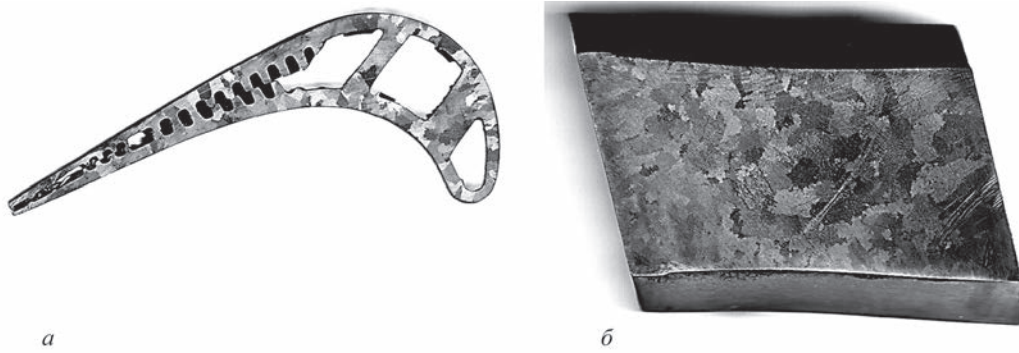


Рис. 1. Макроструктура ( $\times 2$ ) лопатки 3 турбіни першого ступеня: *a* — перо лопатки; *б* — замок

вому тиску від 0,133 до 0,00133 Па. Після цього зразки витримували при температурі 850 °С протягом 16 год і охолоджували їх до кімнатної температури в динамічному вакуумі не менш як 80 хв. Для проведення термообробки використовувалася вакуумна установка фірми «TAV» (Італія), що має вентилятор, який спрямовує інертний газ на кошик з виливками, що термооброблюються, для забезпечення необхідної швидкості охолодження.

В роботі досліджували макроструктуру двох зон лопатки, де була найбільша вірогідність утворення усадкових рихлот, тріщин та інших дефектів. Макроструктуру вивчали на темплетях, виготовлених з поперечних перерізів перової та хвостової частин. Травлення макротемплетів проводили у водному розчині соляної кислоти та хлорного заліза (1 частина  $\text{FeCl}_3$  + 1 частина  $\text{HCl}$  + 1 частина  $\text{H}_2\text{O}$ ). Макроструктуру зразків лопаток вивчали за допомогою бінокюляра марки МБС-10.

Для проведення дослідження мікроструктури шліфи були піддані травленню реактивом Васи́льєва наступного складу: 150 г мідного купоросу, 35  $\text{cm}^3$  сірчатої кислоти з питомою вагою не менш 1,8  $\text{г/см}^3$ , 500  $\text{cm}^3$  соляної кислоти з питомою вагою не менш 1,17  $\text{г/см}^3$ , 400  $\text{cm}^3$  води, ортофосфорної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 500 мл + 50 г оксиду хрому ( $\text{CrO}_3$ ), час витримки  $\leq 10$  с. Дослідження проводили на оптичному мікроскопі Neofot-3М, Німеччина (точність вимірювання 0,5...1,0  $\mu\text{м}$ ) і рентгенівському спектрометрі з дисперсією за енергією рентгенівських квантів (модель INCA Energy-350 фірми «Oxford Instruments», Великобританія).

**Результати досліджень.** В роботі досліджено 5 лопаток першого ступеня турбіни енергетичного ГТД потужністю 25 МВт. Середній хімічний склад показано в табл. 2.

Макроструктура робочих лопаток щільна, відсутні дефекти такі як несучільність (рис. 1). У пері всіх дослідних лопаток макроструктура складається з рівноосних зерен діаметром не більше 7 мм, у хвостовій частині — не більше 10 мм (табл. 3), що відповідає вимогам [15].

Фото типових мікроструктур перової та хвостової частин натурних робочих лопаток I ступеня зі сплаву СМ88У після термічної обробки представлено на рис. 2. Видно, що сплави мають дендритно-коміркову структуру, яка складається з  $\gamma$ -твердого розчину, зміцнюючої  $\gamma'$ -фази та карбідів. В структурі СМ88У присутні карбіди на основі Cr, Ti, Nb і Hf, які збагачують границі комірок. Розміри зміцнюючих карбідів у перовій частині становлять 10...30  $\mu\text{м}$ , хвостовій — 20...50  $\mu\text{м}$ . У міжвісних просторах дендритів розташовуються виділення евтектик ( $\gamma+\gamma'$ )-фази, їх розміри становлять: у пері — 40...60  $\mu\text{м}$ , хвості — 60...120  $\mu\text{м}$ . Спостерігається рівномірне виділення зміцнюючої  $\gamma'$ -фази і розчинення значної частки ( $\gamma-\gamma'$ )-евтектики. Мікроструктура металу усіх дослідних лопаток ідентична і задовольняє вимогам до матеріалів. Завдяки обраному режиму термічної обробки у лопатках усунуто неоднорідність. Ливарних дефектів у досліджених перерізах не виявлено.

Головною метою процесу гомогенізації, необхідної для забезпечення експлуатаційних характеристик сплавів даного типу, є розчинення нерівноважних сегрегацій ( $\gamma+\gamma'$ )-евтектики і подальше виділення вторинної, більш дисперсної та рівномірно розподіленої  $\gamma'$ -фази переважно кубічної морфології в аустенітній матриці. За літературними даними [3] і власними дослідженнями авторів [6] така морфологія є найбільш сприятливою для гальмування процесів повзучості. Проведені дослідження показали, що виділення  $\gamma'$ -фази складу  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  мають кубічну форму і групуються в

Таблиця 3. Макроструктура лопатки турбіни ГТД

Номер лопатки	Розмір зерна, мм	
	перо	замок
1	3...5	6...10
2	3...6	5...9
3	—»—	5...10
4	2...6	6...8
5	2...5	5...9

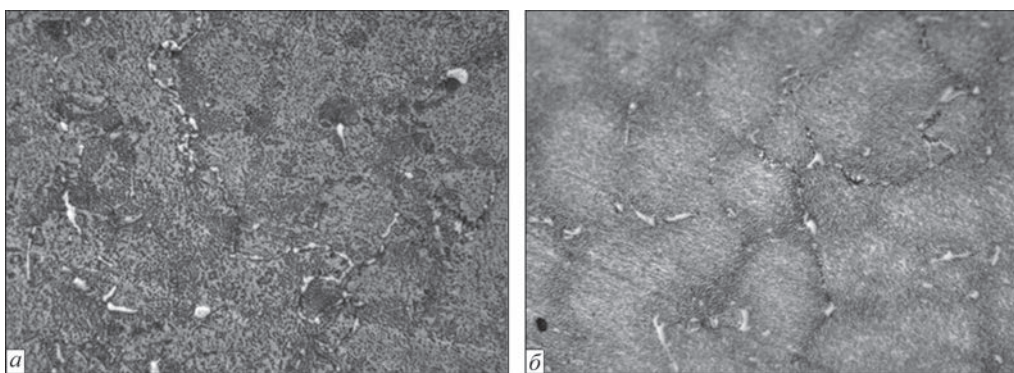


Рис. 2. Мікроструктура ( $\times 400$ ) зразків сплавів CM88Y після термічної обробки (лопатка 3): а — перо лопатки; б — замок

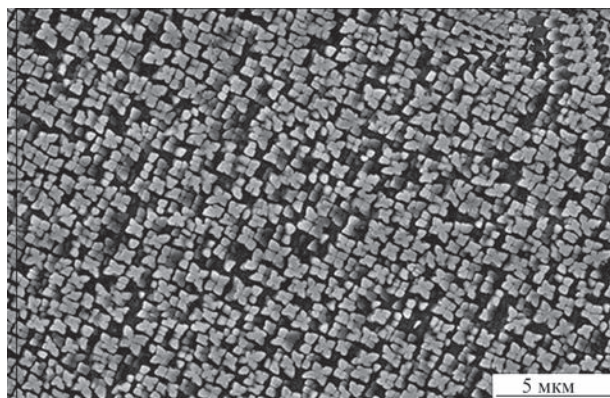


Рис. 3. Мікроструктура ( $\times 10000$ ) перової частини лопатки

кластери з чотирьох частинок (рис. 3). Середні розміри частинок становлять, мкм: у перовій частині — 0,40; хвостовій — 0,45.

### Висновки

1. За результатами досліджень макро- та мікроструктури отриманих за автоклавною технологією робочих лопаток встановлено, що ливарні дефекти у вигляді плен, недоливів як на зовнішніх, так і внутрішніх поверхнях лопатки відсутні. Розмір і конфігурація макрозерен та мікроструктура зразків лопаток відповідає діючому стандарту [15].

2. Запропонована в роботі автоклавна технологія видалення залишків кераміки із виливків дозволяє відмовитись від екологічно шкідливого та на два порядки більш дорогого хімічного травлення у фториді калію.

3. Для остаточного визначення інтервалів робочих параметрів процесу в подальших дослідженнях необхідно встановити фізико-механічні властивості та тривалу міцність матеріалу дослідних лопаток, одержаних за автоклавною технологією.

### Список літератури/References

1. Khalatov, A.A., Yushchenko, K.A., Isakov, B.V. et al. (2013) Gas turbine construction in Ukraine: State-of-the-art and prospects of development. *Visnyk NANU*, **12**, 40–49 [in Ukrainian].

2. Coakley, J., Whittaker, M.T., Kolisnychenko, S. (2020) *Ni-based superalloys*. Switzerland, Trans. Tech. Publ. Ltd.
3. Sims, C.T., Stoloff, N.S., Hagel, W.C. (1987) *Superalloys II: High-temperature materials for aerospace and industrial power*. New York, John Wiley & Sons.
4. Rame, J., Caron, P., Locq, D. et al. (2020) Development of AGAT, a third-generation nickel-based superalloy for single crystal turbine blade applications. *Superalloys*, 31–40. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51834-9\\_106](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51834-9_106)
5. Swain, B., Mallick, P., Patel, S. et al. (2020) Failure analysis and materials development of gas turbine blades. *Materials Today: Proceedings*, **33(8)**, 5143–5146.
6. Balitskii, O.I., Kvasnytska, Y.H., Ivaskevych, L.M. et al. (2022) Fatigue fracture of the blades of gas turbine engine made of a new refractory nickel alloy. *Materials Sci.*, **57(5)**, 475–483. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00568-z>
7. Glotka, A.A., Ol'shanetskii, V.E. (2022) Forecasting the properties of heat-resistant nickel alloys equiaxial crystallization. *Archives of Metallurgy and Materials*, **67(1)**, 51–56. DOI: <https://doi.org/10.24425/amm.2022.137471>.
8. Balyts'kyi, O.I., Kvasnytska, Yu.H., Ivaskevych, L.M., Mialnitsa, H.P. (2018) Corrosion and hydrogen resistance of heatproof blade nickel-cobalt alloys. *Materials Sci.*, **54(2)**, 289–294. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0178-z>.
9. Balitskii, A.I., Kvasnytska, Y.H., Ivaskevich, L.M., Mialnitsa, H.P. (2018) Hydrogen and corrosion resistance of Ni–Co superalloys for gasturbine engines blades. *Archives of Materials Sci. and Eng.*, **91(1)**, 5–14. DOI: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.1380>
10. Wiehczynski, A., Lisiewicz, M., Kwasnicka, J., Kostrica, W. (2015) *Method of the directional solidification of the castings of gas turbine blades and a device for producing the castings of gas turbine blades of the directional solidified and monocrystalline structure*. Pat. Appl. Espacenet EP2921244A1.
11. Balitskii, A.I., Kvasnytska, Y.H., Ivaskevych, L.M. et al. (2023) Hydrogen and corrosion resistance of nickel superalloys for gas turbines, engines cooled blades. *Energies*, **16**, 1170–1154. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16031154>
12. Repyakh, S.I. (2006) *Technological principles of investment casting*. Lira LTD [in Russian].
13. Bratukhin, A.G., Yazov, G.K., Karasev, B.E. (1997) *Modern technologies in production of gas turbine engines*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
14. Simanovsky, V.M. (2006) Technology and materials of molds and cores for producing of GTE cast blades. *Metall i Litio Ukrainy*, **6**, 47–48 [in Russian].
15. (2016) Specification Z88YF1-S2 for supplying remelting stocks of alloy CM-88Y: *Technical Specifications of «Zorya»-«Mashproek» GTRPC*.

## INVESTIGATIONS OF THE STRUCTURAL FEATURES OF A HIGH-TEMPERATURE NICKEL ALLOY FOR GAS TURBINE ENGINE BLADES

Yu.G. Kvasnitska<sup>1</sup>, G.P. Myalnitsa<sup>2</sup>, K.G. Kvasnytska<sup>1</sup>, I.I. Maksyuta<sup>1</sup>, V.O. Noga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PTIMA of the NAS of Ukraine, Ukraine.

34/1 Acad. Vernadskyi Ave., 03142, Kyiv. E-mail: jul.kvasnitskaja@gmail.com

<sup>2</sup>SC SPCG «Zorya»-«Mashproekt».

42-A Bohoyavlenskyi Ave., 54018, Mykolayiv. E-mail: mialniza@gmail.com

In order to improve the environmental safety of the process of producing castings of cooled turbine blades of a 25 MW power gas turbine engine, investigations were conducted to determine the influence of the new technology on structure formation and to ensure the required chemical and phase composition of the products. Blade castings were produced from high-temperature corrosion-resistant CM88Y alloy in vacuum-induction furnace UPPF3-M by investment casting. For environmental safety it was proposed to use an autoclave to remove the ceramic rod from the ingot inner cavity. The ceramic rods were produced by solid-phase sintering using  $Al_2O_3$ -based mixture. Such a technology of producing blade castings with inner channels allowed reducing by two orders of magnitude the time of such an important operation as rod removal. The macro- and microstructure of transverse metal samples cut out from the airfoil and tail parts of five blades was studied. Their analysis after heat treatment showed that the size of carbides in the airfoil part is 10...30  $\mu m$ , in the tail part it is 20...50  $\mu m$ . Homogeneous precipitation of the strengthening  $\gamma'$ -phase and dissolution of a considerable portion of  $(\gamma-\gamma')$ -eutectic was observed. Precipitates of  $\gamma'$ -phase are of a cubic form and are grouped in clusters. It is found that the macro- and microstructure of blades produced by the improved technology meets the requirements of the current standards. 15 Ref., 3 Tables, 3 Figures.

*Keywords: high-temperature corrosion-resistant alloy; turbine blade; gas-turbine engine, macro- and microstructure, CM88Y alloy*

Надійшла до редакції 20.02.2023

## ПЕРЕДПЛАТА 2023



Журнал «**Автоматичне зварювання**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень за напрямками: матеріалознавство та металургія зварювання, наплавлення та інших споріднених технологій; технології та матеріали для зварювання конструкційних матеріалів; виробництво зварних металоконструкцій для різних галузей промисловості; відновлювальний ремонт для подовження ресурсу зварних конструкцій і вузлів; проблеми міцності, конструювання та оптимізації зварних конструкцій; технології 3D друку, які базуються на зварювальних процесах; гібридні технології зварювання. В журналі публікується також інформація про нові зварювальні матеріали, джерела живлення та технології; звіти про виставки, конференції та семінари, анонси нових книг та винаходів, новини від відомих компаній та інше.



Журнал «**Сучасна електрометалургія**» є міжнародним науково-теоретичним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень у сферах: металургія чорних і кольорових металів та сплавів; спеціальна електрометалургія (електрошлакова, електронно-променева, плазмова- та вакуумно-дугова технології); нові матеріали; енерго- і ресурсозбереження; матеріалознавство, 3D технології у спеціальній електрометалургії. Публікується також допоміжна інформація з тематики журналу.



Журнал «**Технічна діагностика та неруйнівний контроль**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень з діагностики матеріалів і конструкцій та методи неруйнівного контролю для оцінки стану матеріалів і конструкцій; теорія, методи і засоби технічної діагностики. Розміщуються матеріали з моніторингу конструкцій та подовження ресурсу та працездатності засобами НК. Публікується супутня інформація з тематики журналу, а також інформація про події та новини в Українському товаристві НК та ТД.

### РЕКЛАМА В ЖУРНАЛАХ

Реклама публікується на обкладинках і внутрішніх вклейках журналів.

Перша сторінка обкладинки – 200x200 мм.

Друга, третя і четверта сторінки обкладинки – 200x290 мм.

Перша, друга, третя, четверта сторінки внутрішньої обкладинки – 200x290 мм.

Вклейка А4 – 200x290 мм. Розворот А3 – 400x290 мм. А5 – 185x130 мм.

Розміри журналів після обрізу 200x290 мм.

Всі файли в форматі IBM PC, кольорова модель СМΥК, роздільна здатність 300 dpi.

### ВАРТІСТЬ РЕКЛАМИ

Ціна договірна. Передбачена система знижок. Вартість публікації статті на правах реклами становить половину вартості рекламної площі. Публікується тільки профільна реклама з тематики журналів. Відносно вартості, знижок та термінів публікації прохання звертатися у видавництво.

### ВИДАВНИЦТВО

Міжнародна Асоціація «Зварювання»  
03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11

Тел./факс: 38044 205-23-90

E-mail: journal@paton.kiev.ua

https://patonpublishinghouse.com

# ПРОБЛЕМИ ВИГОТОВЛЕННЯ ГІДРИДУ ТИТАНУ ТА ВИЗНАЧЕННЯ В НЬОМУ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГІДРОГЕНУ І ДОМІШОК ОКСИГЕНУ, НІТРОГЕНУ, КАРБОНУ

О.М. Калинюк, Р.В. Козін, М.М. Калинюк, О.Л. Пузрін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail [kozinrv@gmail.com](mailto:kozinrv@gmail.com)

Показано негативний вплив домішок кисню, нітрогену, карбону при виготовленні гідриду титану. Розроблено методики визначення в гідриді титану вмістів домішок карбону в керамічних тиглях, а кисню і нітрогену ступінчастим нагріванням у графітових. Видалення газової фази і частини адсорбованого шару домішок з гідриду титану дозволяє зменшити в ньому кількість домішок кисню та нітрогену приблизно в 3 рази. Розроблено методику визначення вмісту гідрогену в гідриді титану шляхом спалювання цієї сполуки в потоці газоподібного кисню з утворенням  $H_2O$ . Надано рекомендації які прилади необхідно застосовувати для аналізування гідриду титану на вміст гідрогену. Розглянуто проблему створення гідриду титану з понадстехіометричним вмістом гідрогену. Статті, опубліковані з цієї проблеми, не наводять переконливих доказів існування таких гідридів. Бібліогр. 34, табл. 4, рис. 5.

*Ключові слова:* гідрид; титан; гідроген; кисень; нітроген; карбон; визначення

**Вступ.** Титанові сплави використовують за екстремальних умов експлуатації (захисні броньовані покриття, високоміцні деталі, які працюють за підвищеного зношення та ін.), де потрібні високі показники питомої міцності, твердості, зносо- та корозійної стійкості за достатньо високих характеристик пластичності та тріщиностійкості [1–5].

Такі сплави створюють за допомогою технологій порошкової металургії (це 2–3 шарові структури зі сплавів Ti–6Al–4V з порошками TiB або TiC 5...10 мас. %). Їх виготовляють методами змішування, пресування та спікання багатокомпонентних сумішей. Шари виробляють з сумішей на основі гідратованого порошку титану або гідриду титану з додаванням порошкової лігатури (Ti–Al–V та TiB чи TiC). Порошок гідриду титану використовують як основу сумішей, враховуючи його перевагу з точки зору активації спікання порошків та їхнього очищення гідрогеном від домішок. Пресування та спікання з одночасним видаленням гідрогену створюють в масиві металу мікроструктуру однорідного матеріалу в кожному шарі при достатній адгезії між ними. Видалення гідрогену в процесі вакуумного спікання (< 0,01 мас. %) є важливою умовою, щоб уникнути проявлення гідрогенної крихкості [1–3, 6–9].

Фундаментальним та прикладним аспектам процесів взаємодії титану з гідрогеном, зокрема, технології гідрування (дегідрування) титану різними методами присвячено ряд монографій [10–18]. У роботі [19] наведено огляд літератури з виробництва, застосування, дослідження фізи-

ко-хімічних властивостей гідридів титану та інших перехідних металів 4A та 5A груп періодичної системи елементів.

Реакція гідрування (дегідрування) дуже чутлива до чистоти металу. Автори робіт [3–17] підкреслюють негативний вплив домішок кисню, нітрогену, карбону на вміст гідрогену в гідриді титану. Наявність у поверхневих шарах та в об'ємі порошкового титану оксидних, нітридних, карбідних плівок, характер поверхонь, умови тепло- і масообміну та інші характеристики гідриду титану суттєво впливають на термодинаміку і кінетику поглинання (видалення) гідрогену, стабілізацію та положення границь областей існування фаз у системі титан–гідроген.

Для встановлення складу гідридних комплексів у перехідних металах, зокрема в титані, недостатньо аналізувати вміст гідрогену. Необхідно також визначати концентрації інших елементів (кисню, нітрогену, карбону та ін.) [1–3, 6–13].

У роботі [6] досліджували особливості створення фаз за контрольованого гідрування та дегідрування титану методами:

гідрування титанової губки методом пічного нагрівання в атмосфері гідрогену. Це традиційний шлях виготовлення гідриду титану нагріванням металу у вакуумних печах з наступною витримкою в атмосфері гідрогену при 400...600 °C. Такий процес гідрування займає декілька годин і потребує значних енергетичних затрат. А велика тривалість процесу підвищує ризики забруднен-

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>,

О.Л. Пузрін — <https://orcid.org/0000-0003-0625-2119>

ня виготовлених гідридів домішками, особливо, киснем, нітрогеном, карбоном;

високотемпературний синтез (СВС), що сам розповсюджується. Гідрид титану може бути виготовлено в умовах реалізації СВС, в якому для підтримання необхідної температури титану використовують тепло екзотермічної реакції взаємодії металу з воднем. Висока економічна ефективність методу СВС є його перевагою в порівнянні з традиційним методом насичення титану воднем у стаціонарних умовах нагрівання в печі.

Вміст водню в гідридах титану автори роботи [6] визначали методом рентгенівської дифракції на рівні 1,8...4,2 мас. %. Водень грає роль легуючої добавки до металу, забезпечує формування необхідних структурних станів, після чого видаляється з матеріалу. Завдяки впливу водню, що виділяється з гідриду, досягаються високі фізико-механічні властивості синтезованих сплавів. Автори роботи [6] вказують, що величини концентрацій водню вищі за стехіометричні та пов'язані, скоріш за все, з неточним зважуванням зразків у конкретному випадку. Склад домішок на поверхнях гідридів було вивчено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. На поверхнях частинок титанової губки під час гідрування присутні домішки кисню, нітрогену, карбону, хлору, магнію, кальцію. Але основна домішка на поверхні — це кисень, який негативно впливає на фізико-механічні властивості гідридів. Наявність інших домішок (Mg, Cl, Ca, C) є результатом технології виготовлення титану та контакту порошкових частинок з атмосферою. Для одержання необхідних характеристик процесу гідрування (дегідрування) важливо зберегти в титані на низькому рівні вміст домішок кисню і карбону. Для збереження кількості атмосферних домішок у кінцевому титані, зокрема кисню, на припустимому рівні (приблизно 0,2 мас. %) необхідно знизити вміст домішок у початковому СВС — гідриді. Автори роботи [6] визначили, що вміст кисню в зразках титанової губки, з якою вони працювали, становив 0,21...0,28 мас. %.

Автори робіт [1, 2] розробили нову технологію виготовлення воднемого порошку титану. Це об'єднання виробництва титану та воднемоїзації в одному безперервному циклі, який включає відновлення  $TiCl_4$ , вакуумну дистиляцію та воднемоїзацію в одній ємності (реторті) при охолодженні з температур дистиляції. Використання водню під час відновлення блоку титанової губки значно скорочує етап вакуумної дистиляції і дозволяє знизити її температуру. Дистиляцію проводять таким чином, що воднемоїзація (дегід-

рогенізація) мають різний час, що приводить до розвинення пористості та розтріскування. Титан і гідрид титану мають різницю в щільності майже 18 %. Використання воднемого титанового порошку поліпшує властивості компонентів титанового сплаву з-за ефекту очищення воднем, активованим ущільненням і воднемоїзацією порошкових компонентів [1].

У роботі [8] досліджували вплив умов синтезу гідридів титану гідруванням титанової губки методом СВС на створення фаз. Було використано титанову губку чистотою 99,67 мас. % і газоподібний водень (99,99 мас. %). Синтез гідриду титану заданого складу проводили в закритому реакторі. Була поставлена задача одержати та вивчити гідрид титану нестехіометричного  $TiH_x$  ( $x < 1,5$ ) та стехіометричного  $TiH_2$ , які одержували з періодичною подачею водню в реактор у процесі горіння. Для одержання  $TiH_2$ , за розрахунком, потрібен тиск водню більший за 100 атм. Вміст водню визначали двома методами: ваговим (збільшення ваги за гідрування) та хімічним (відновлювальне плавлення проби в потоці інертного газу з наступним хроматографічним аналізуванням газів). Кількість водню, що поглинався, у деяких випадках досягала величин, перевищуючих стехіометричні (ваговим методом  $TiH_{2,33}$  та хімічним  $TiH_{2,25}$ ). Дифузія водню в титані залежить від стану поверхні титану, величини зерен, температури і часу процесу, тиску водню, пористості, чистоти металу та способу його одержання. За наявності домішок кисню, нітрогену, карбону немає ніякої інформації.

Автори роботи [9] використали метод СВС для одержання сплавів тугоплавких металів шляхом компактування гідридів титану та гафнію з наступним дегідруванням. Цим методом у «бомбі» за постійного тиску були синтезовані бінарні гідриди  $TiH_2$  і  $HfH_2$ . Компактну суміш гідридів титану та гафнію дегідрували вакуумним відновленням при температурах, достатніх для активної дисоціації водню. У роботі були використані рентгенфазові дифрактометри ДРОН-0,5 та Siemens D-500, металографія, хімічний аналіз. Але автори не надали ніякої інформації, як визначали вміст водню та хімічний склад сплавів. Вони стверджують, що одержали стехіометричні і понадстехіометричні гідриди титану та гафнію, але не навели жодних доказів.

У роботі [14] для вивчення системи Ti–H було використано порошок титану (Ti — 98,5, N — 0,04 мас. %) та кований титан (Ti — 98,2...99,9, N — 0,08 мас. %). Чистоту газоподібного водню та наявність і кількість домішок кисню і карбону у титані та гідриді титану не вказано. Тонкі

окисні плівки на поверхні титану різко знижують швидкість поглинання водню. Максимального вмісту водню, який відповідає формулі  $TiH_{2,2}$ , досягнуто не було, тому що в титані були домішки, але не вказано які. Висловлено сумніви, що можна одержати сполуку типу  $TiH_2$ .

Автори роботи [15] використали титан трьох сортів, мас. %: А(98,58), Б(99,73), В(99,03). Вони не надали чистоти газоподібного водню та наявності домішок кисню, нітрогену, карбону в титановому порошок і гідриді титану. Сліди кисню та нітрогену в металі значно впливають на рівноважний тиск водню і його характер поглинання і зменшують вміст водню. Забруднення, які присутні в порошок титану, гальмують створення гідриду титану.

У роботі [16] досліджували розчинність водню в титані при температурах, близьких до  $T_{шт}$ , і тиску до 50 МПа методом рівноважного насичення та гартування металу з наступною вакуумною екстракцією водню. Було використано гелій після очищення порошками цирконію і титану, нагрітими до 500...1000 °С, та водень, який пройшов через паладієвий фільтр. Була побудована діаграма стану титан–водень, але нічого не сказано про створення гідриду титану.

У роботі [17] методом Сівертса вивчали термодинамічні властивості в системі  $Ti-H_2$  за тиску майже 7 МПа. Початковий порошок титану містив 99,99 мас. %  $Ti$ , 0,0067 мас. %  $Fe$ , 0,0011 мас. %  $Ni$ . Вмісти у ньому домішок кисню, нітрогену, карбону не вказані. Газоподібний водень має вміст кисню  $5 \cdot 10^{-6}$  об. %. Не визначено такої фази, як  $TiH_2$ , але допущена можливість існування понадстехіометричного вмісту водню в гідриді титану.

Основи сучасних методів визначення концентрацій кисню, нітрогену, водню, карбону закладені в роботі [18]. Автор роботи [19] навів літературний огляд методів аналізу гідридів перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів на вміст водню.

В роботах [20, 21] показано, як треба організувати процес аналізування металевих порошоків і титанових сплавів на вміст домішок кисню, нітрогену, водню, карбону.

У роботі [22] описано експресний метод імпульсного нагрівання для визначення вмісту кисню в продуктах гідрування титанових матеріалів. Зафіксовано перерозподіл домішок кисню в процесі одержання титанових порошоків методом гідрування (дегідрування). Домішки кисню перешкоджають розкладанню гідриду та погіршують якість кінцевого продукту (титанового порошоків). У процесі розмолу гідриду титану на повітрі

відбувається насичення його киснем. Під час наступного дегідрування цей кисень повністю переходить у готовий продукт (порошок титану) та різко погіршує його якість. Автори надали рекомендації для одержання титанових порошоків методом гідрування (дегідрування).

Автори роботи [23] аналізували гідрид титану на вміст водню методом термічного розкладання у вакуумі з наступною десорбцією та вимірюванням тиску водню, що виділяється. Вміст водню в гідриді титану — 2,33...3,25 мас. %. За наявності домішок кисню, нітрогену, карбону та ін. не повідомляється.

У роботі [24] визначали вміст водню в гідриді титану методом високочастотного нагрівання аналітичного зразка в графітовому тиглі в потоці азоту. Водень, що виділяється з наважки, окислювали до  $H_2O$ . Кількість води (водню) вимірювали методом Фішера з волюмометричним титруванням. Вміст водню в гідридах титану становив 0,7...3,3 мас. %.

У роботі [25] розроблено рентгенографічний метод визначення водню в гідриді титану. Автори не наводять ніяких цифрових даних з методики аналізування та чистоти матеріалів, з якими вони працювали, але вказали вміст водню в гідриді титану — 3,5 мас. %.

Автори роботи [26] запропонували метод протонного магнітного резонансу для визначення вмісту водню в гідриді титану та дегідратованих титанових порошоків. Визначено максимальний вміст водню (3,66 мас. %), але не наведено ніяких даних з методики аналізування та чистоти матеріалів, з якими вони працювали.

Дифузійно-гравіметричний метод визначення вмісту водню в гідридах запропоновано в роботі [27]. Але автори не написали, з якими гідридами вони працювали, та не навели жодної цифри ні з методики аналізування, ні з вмісту водню в гідриді титану.

У роботі [28] методом відновлювального плавлення аналітичного зразка в графітовому тиглі в потоці газу-носія визначено вміст водню в гідриді титану на рівні 3,99...4,02 мас. %. Цей гідрид було використано в роботі [29] для розроблення методик визначення вмістів кисню та нітрогену в гідриді титану. Але автори робіт [28, 29] не зазначили скільки ці гідриди вміщали домішок кисню, нітрогену, карбону та за якими стандартами калібрували аналізатори.

З огляду літератури [1–29] можна зробити такі висновки: існують проблеми виготовлення гідриду титану з урахуванням впливу домішок кисню, нітрогену, карбону та з понадстехіометричним



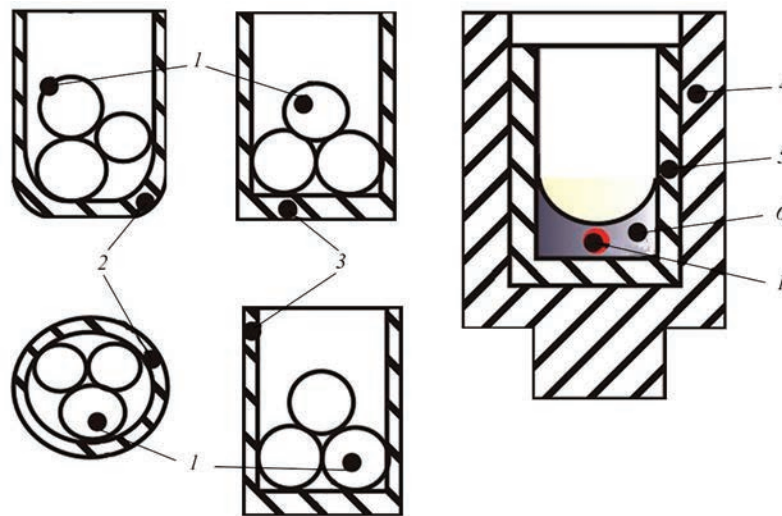


Рис. 1. Схема підготовки аналітичного зразка гідриду титану до аналізу: 1 — гідрид титану; 2 — Sn; 3 — Ni; 4 — зовнішній графітовий тигель; 5 — внутрішній; 6 — Ni-Sn ванна

вмістом водню; при визначенні концентрацій водню і домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану не враховані різні форми їхнього існування в цьому матеріалі.

Зважаючи на вищезазначене, сформульована мета роботи: розробити методики визначення концентрацій водню та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану; вивчити можливість зменшення концентрацій домішок кисню, нітрогену, карбону у початкових матеріалах (титанова губка, газоподібні водень, аргон, гелій).

**Матеріали, прилади і методики досліджень.** В роботі були використані:

гідриди (табл. 1); гідрид титану (3,60 мас. % водню), вироблений на ЗТМК (Запоріжжя, Україна);

тигли графітові фірми «LECO» (номери за каталогом фірми): кисень, нітроген — № 775–433 та 775–431; водень — 769–520;

стандартні зразки титанових сплавів з відомими вмістами кисню, нітрогену, водню, карбону (табл. 2);

Ni-капсули — № 502–344, Ni-корзинки — № 763–065, Ni-флюс — № 501–598 фірми «LECO», Sn-капсули — № 501–059 фірми «LECO» (номери за каталогом фірми);

гідриду газоподібний з вмістом кисню 0,2 об. %;

гелій газоподібний чистотою 99,999 об. %;

аргон газоподібний чистотою 99,998 об. %;

аналізатори TC 436 (кисень, нітроген), RH 402 (водень), C400 (карбон), CHN 600 (водень, карбон, нітроген) фірми «LECO»;

аналітичні ваги H51 фірми «Sartorius».

*Підготовка проб і аналітичних зразків гідриду титану, калібрування аналізаторів* детально описані в роботах [19, 21, 22]. Схема розміщення аналітичних зразків у капсулах наведена на рис. 1. Олов'яні капсули використовували для типових аналізів, а нікелеві — для ступінчатого нагріву. Особливу увагу було приділено точності зважування аналітичних зразків у капсулах.

Перевірено калібрування аналізаторів TC 436, RH 402, C400, CHN 600 за температурою нагрівання тиглів і за стандартними зразками з відомими вмістами домішок кисню, нітрогену, водню та карбону [19, 21, 22]. Гідрид титану з вмістом водню 3,60 мас. % був використаний для калібрування аналізатора RH 402. Аналізатор CHN 600 калібрували стандартним зразком № 501–441 (C — 42,10 мас. %, H — 6,48 мас. %) фірми «LECO» [19] та гідридом титану з вмістом водню 3,60 мас. %.

**Таблиця 1.** Концентрації\* водню та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану, мас. %

Гідрид		Кисень	Нітроген	Карбон	Водень
TiH <sub>x</sub>	[19]				
	1	0,40/0,42 ± 0,03	0,31/0,30 ± 0,03	≤ 0,030/0,027 ± 0,004	3,81 ± 0,11/3,80 ± 0,12
	2	0,52/0,49 ± 0,05	0,32/0,30 ± 0,04	≤ 0,030/0,031 ± 0,005	3,71 ± 0,12/3,70 ± 0,10
	3	0,67/0,67 ± 0,06	0,57/0,56 ± 0,05	0,075/0,077 ± 0,005	3,60 ± 0,13/3,60 ± 0,10
	5	0,96/0,95 ± 0,08	0,78/0,79 ± 0,05	0,190/0,195 ± 0,009	2,90 ± 0,15/2,84 ± 0,11

*Примітка.* \*До косої — дані роботи [19]; після — цієї роботи.

Таблиця 2. Стандартні зразки титанових сплавів

Країна, фірма	Стандарт	Вміст, мас. %			
		Оксиген	Нітроген	Гідроген	Карбон
Україна, УкрНДІспецсталь	CA 015Aa	0,069 ± 0,009	0,0069 ± 0,0013	0,0017 ± 0,0003	–
	CA 017	0,151 ± 0,003	0,0061 ± 0,0006	0,0039 ± 0,0004	–
	CA 018	0,058 ± 0,004	0,0130 ± 0,0012	0,0015 ± 0,0002	–
USA, LECO	502-888	0,354 ± 0,005	0,0060 ± 0,0007	0,0027 ± 0,0004	0,049 ± 0,004
	501-441	–	–	6,48	42,10

Розроблення методик визначення вмістів гідрогену і домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану. Вміст карбону в гідриді титану визначали на аналізаторах С400 та СНН 600. На рис. 2 наведені результати попередніх досліджень [19]. За основу була взята методика визначення вмісту карбону в гідриді титану, розроблена в роботі [30].

Працюючи з порошками титану та гідриду титану, автори робіт [1–3, 6–9, 14–17] не враховували різні форми існування гідрогену та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану і аналізували останній як монолітний титан.

На рис. 3 наведена схема розподілу домішок кисню, нітрогену, гідрогену та карбону в гідриді титану. Газові домішки розподілені на три фази:

газова фаза (повітря, домішки  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  та ін.) розміщена у просторах між частинками гідриду титану;

гази, адсорбовані поверхнями частинок гідриду титану: фізично адсорбовані — утворення на поверхнях частинок гідриду титану плівок товщиною в одну або декілька молекул. Процес зворотній за зміною температури та (або) тиску. Ці плівки можна видалити з поверхонь частинок шляхом вакуумування (або продування чистими гелієм чи аргоном) та підвищення температури нагріву порошку гідриду титану; хемосорбовані — утворення валентних зв'язків між газами, що адсорбуються, з металом. Процес має тенденцію до незворотності (особливо за температурою);

хімічні сполуки (оксиди, нітриди, карбіди та ін.).

Розроблено метод ступінчастого нагрівання аналітичного зразка. На рис. 4 наведена циклогра-

ма визначення вмістів кисню і нітрогену в гідриді титану цим методом на аналізаторі ТС 436. Аналітичний зразок, який розміщували в нікелевій або олов'яній капсулі, попадав зі шлюзу в графітовий тигель (див. рис. 1).

Вміст кисню та нітрогену в порожніх тиглях і в Ni- і Sn-капсулах становив  $2 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

Досліджено можливість зменшення вмістів кисню та нітрогену в гідриді титану при його термічній обробці. У роботі [19] було визначено негативний вплив домішок кисню і нітрогену на вміст гідрогену в гідриді титану (рис. 5). У цій роботі висновки підтверджено. Для подальших досліджень були вибрані чотири зразки гідриду титану. Три з них (№ 1, 3, 5) з роботи [2] та № 2 з цієї (табл. 1).

У табл. 3 наведені результати визначення вмістів кисню і нітрогену в гідридах титану. Використання режиму (а + в) — видалення газової фази з наступним аналізуванням (табл. 3, а, в) дозволяє знизити вмісти кисню та нітрогену в гідриді титану приблизно в 2 рази.

Видалення газової та частини адсорбованої фаз (режим (б + в), табл. 3, б, в) дозволяє знизити вмісти кисню і нітрогену в гідриді титану майже в 3 рази.

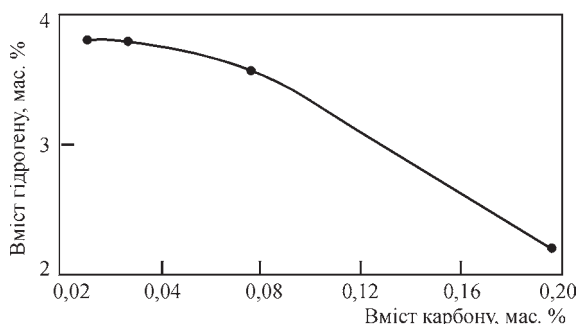


Рис. 2. Залежність вмісту гідрогену від вмісту вуглецю в гідриді титану: — [19]; ● — ця робота

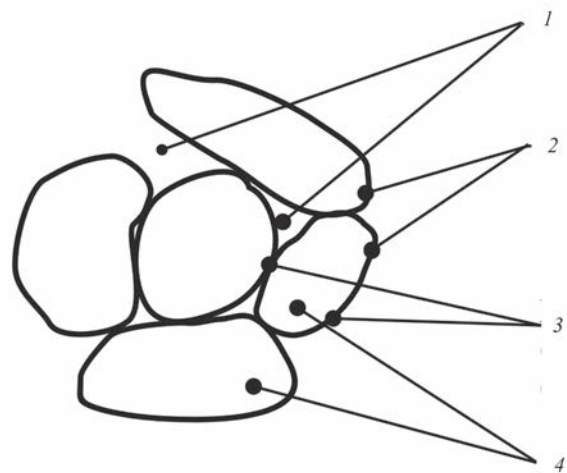


Рис. 3. Схема розподілу домішок кисню, нітрогену, гідрогену та карбону в гідриді титану: 1 — газова фаза ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ); 2 — адсорбція ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ); 3 — хімічні сполуки ( $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{H}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{C}_y$ ); 4 — гідрид титану ( $\text{TiH}_x$ )

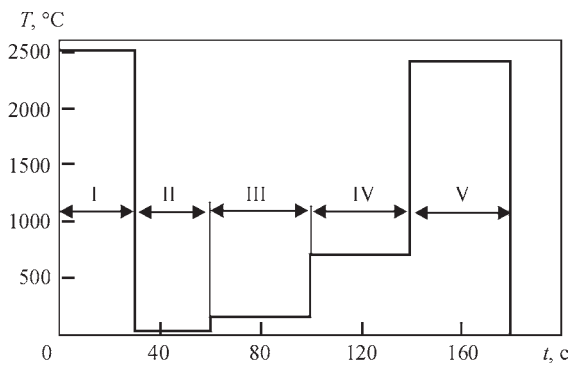


Рис. 4. Циклограма підготовки зразків для визначення вмістів кисню і нітрогену в гідриді титану: I — дегазування графітового тигля (~ 2500 °С, ~ 30 с); II — охолодження графітового тигля та завантаження аналітичного зразка в шлюз (~ 20 °С, ~ 30 с); III — видалення газової фази (рис. 3) (~ 150 °С, ~ 40 с); IV — видалення адсорбованої фази (рис. 3) та дегідрогенізація (~ 700 °С, ~ 40 с); V — аналізування (адсорбція, хемосорбція, хімічні сполуки) (рис. 3) (~ 2400 °С, ~ 40 с)

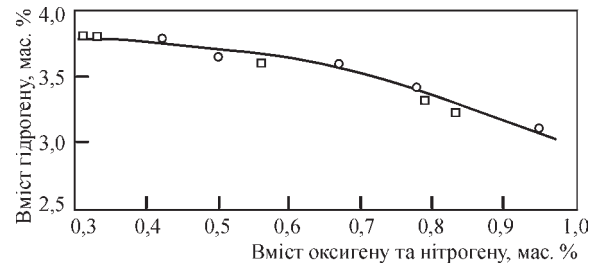


Рис. 5. Залежність вмісту гідрогену від вмісту кисню та нітрогену в гідриді титану: — [19]; ○ — кисисен; □ — нітроген — ця робота

У режимі аналізування (а + б + в) (табл. 3, а–в) вмісти кисню та нітрогену зменшуються приблизно в 3 рази.

Результати аналізування в режимі (табл. 3, в) включають в себе концентрації домішок кисню і нітрогену як у матриці, так і на поверхнях части-

Таблиця 3. Концентрації кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану

Зразок*	Режими**	Вміст, мас. %***			
		Окисген	Нітроген	Гідроген	Карбон
TiH <sub>x</sub> , № 1 [19]	в	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,03	0,80 ± 0,12	0,027 ± 0,004
	а	0,0003	0,0003	не визначали	не визначали
	в	0,131 ± 0,005	0,114 ± 0,004		
	б	0,002	0,0089		
	в	0,122 ± 0,006	0,067 ± 0,005		
	а	0,0003	0,0004		
	б	0,005	0,0077		
	в	0,115 ± 0,005	0,063 ± 0,005		
TiH <sub>x</sub> , № 2, ця робота	в	0,49 ± 0,05	0,30 ± 0,04		
	а	0,0001	0,003	не визначали	не визначали
	в	0,27 ± 0,04	0,16 ± 0,04		
	б	0,0009	0,0009		
	в	0,25 ± 0,03	0,077 ± 0,005		
	а	0,0002	0,0003		
	б	0,0005	0,00013		
	в	0,25 ± 0,04	0,81 ± 0,005		
TiH <sub>x</sub> , № 3 [19]	в	0,67 ± 0,06	0,56 ± 0,05		
	а	0,0005	0,0027	не визначали	не визначали
	в	0,32 ± 0,05	0,16 ± 0,05		
	б	0,008	0,009		
	в	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,04		
	а	0,0005	0,0027		
	б	0,007	0,0070		
	в	0,20 ± 0,03	0,13 ± 0,05		
TiH <sub>x</sub> , № 5 [19]	в	0,95 ± 0,08	0,79 ± 0,05		
	а	0,0004	0,0044	не визначали	не визначали
	в	0,58 ± 0,06	0,21 ± 0,05		
	б	0,007	0,0080		
	в	0,32 ± 0,05	0,19 ± 0,05		
	а	0,005	0,0052		
	б	0,006	0,0080		
	в	0,28 ± 0,06	0,19 ± 0,05		

Примітки. \*Гідриди титану, які досліджували в роботі [19]; \*\*а — видалення газової та фізично адсорбованої фази (рис. 3), ~ 150 °С, ~ 40 с; б — видалення хемосорбованої фази та дегідрогенізація (рис. 3), ~ 700 °С, ~ 40 с; в — аналізування (рис. 3), ~ 2400 °С, ~ 40 с; \*\*\*3–4 паралельних визначень.

нок гідриду титану (газова фаза, адсорбовані домішки, хімічні сполуки).

Отже, є принципова можливість зменшити кількість домішок кисню та нітрогену на етапах приготування багатокомпонентних сумішей і під час пресування та спікання шарів гідратованого порошку титану (гідриду титану) з додатками лігатури TiB та (або) TiC, зменшуючи їхні концентрації в газовій фазі. Ретельне підготування газів (аргон, гелій, водень), вакуумних камер (очищення внутрішніх поверхонь, виключення натікання ззовні в камеру), контролювання хімічних складів матеріалів, що використовуються, дозволяють поліпшити якість порошків титану та службові характеристики багатокомпонентних сумішей.

Концентрації водню в гідридах титану, що були визначені в роботах [19–29], коливаються в межах 1,8...4,0 мас. %. Таке можна пояснити тим, що у цих роботах вирішували різні задачі з використанням початкових матеріалів різної якості та різноманітного обладнання для досліджень.

У даній роботі вміст водню в гідридах титану визначали на приладах CHN 600 та RH 402. Методики практично не відрізнялись від тих, що були використані в роботі [19]. Труднощі аналізування гідриду титану на вміст водню на приладі RH 402 пов'язані з обмеженням маси аналітичного зразка. Велика кількість водню в гідриді титану вимагає зменшення маси зразка < 0,01 г, а це може привести до помилок при завантаженні гідриду титану в капсули та наступному зважуванні, що спотворить результати досліджень.

*Проблема виготовлення гідриду титану з урахуванням впливу домішок кисню та нітрогену.* Домішки кисню, нітрогену, карбону негативно впливають на термодинаміку і кінетику поглинання (видалення) водню титаном та на концентрації водню в гідридах титану [10–29].

Зменшити вміст домішок O, N, C у початковому титані (моноліт чи порошок) практично неможливо [30], але впливати на концентрації цих домішок у газовій фазі можна. Завданням нашого дослідження була спроба зменшити концентрації O, N, C у газовій фазі шляхом ретельного очищення газоподібних водню, аргону, гелію та не допустити збільшення їхніх концентрацій у кінцевому продукті — гідриді титану.

Аргон і гелій додатково очищали від  $H_2O$  та домішок  $O_2$ ,  $N_2$ , C пропусканням крізь трубки, заповнені аскаритом (NaOH), ангідроном  $[Mg(ClO_4)_2]$  і титановою губкою (ТГ100). Останню нагрівали до 800 °C. Газоподібний водень проходив крізь трубки, заповнені платиновим дротом, який нагрівали майже до 800 °C. Цей дріт

працює як каталізатор реакції взаємодії газоподібних водню та кисню з утворенням  $H_2O$ . Цю воду поглинали аскаритом і ангідроном.

Ефективність додаткового очищення було перевірено двома способами.

Перший — метод плавлення титану в зваженому стані (метод левітації) у потоці суміші аргону (гелію) з воднем [31]. Розплавлений титан утримували в стані левітації біля 120 с. Пробу загартовували в клиновій виливниці. З цієї проби відбирали аналітичні зразки масою 0,10...0,15 г.

Другий — імітація процесу створення гідриду титану. Наважки йодидного титану або титанової губки масою приблизно 0,10...0,15 г завантажували в контейнер з молібденової фольги. Загальна маса складала приблизно 10 г. Відкритий контейнер нагрівали в потоці  $Ar(He) + H_2$  до 800 °C упродовж 120 хв. Ці зразки охолоджували до кімнатної температури в потоці цієї газової суміші.

Зразки за першим та другим методами без будь-якого пробопідготування використовували для аналізування на вміст кисню та нітрогену. Ретельне підготування газової суміші дозволило не збільшити, а зберегти на початковому рівні концентрації кисню та нітрогену в йодидному титані та титановій губці (табл. 4).

Для збереження домішок кисню на прийнятному рівні (~ 0,2 мас. %) необхідно зменшити концентрації домішок у початкових матеріалах [6]. Практично неможливо зменшити концентрації кисню та нітрогену в початковому титані, але очищення газів (гелій, аргон, водень) дозволить отримати кінцевий матеріал (гідрид титану) з мінімальним їх вмістом.

*Проблема виготовлення гідридів з понадстехіометричним вмістом водню.* У роботах [6, 8, 9, 17] вивчали розчинність водню в титані методом Сівертса [17] і процеси гідрогенізації (дегідрогенізації) титанової губки [6, 8, 9] та допустили можливість створення гідридів титану з понадстехіометричним вмістом водню. Ці дослідження були виконані в закритому об'ємі (реактор [6, 8, 9], камера [17]). Тобто об'єм постійний, а тиск водню — перемінна складова. Водень додавали у закритий об'єм до встановлення постійного мінімального тиску в реакторі (камері), але не врахували наступні особливості:

у початкових та кінцевих матеріалах (титан монолітний, титанова губка та гідрид титану) не вказані ні наявність, ні кількість домішок кисню, нітрогену, карбону, які негативно впливають на процес поглинання (видалення) водню титаном;

вимірювали загальний тиск у реакторі (камері), вважаючи, що в об'ємі знаходиться тільки гідро-

Таблиця 4. Концентрації кисню та нітрогену в титані йодидному та титановій губці, % мас\*

Номер	Матеріал	Стан матеріалу	Кисень	Нітроген
1	Титан йодидний	Початковий	0,036 ± 0,004	0,0062 ± 0,0011
		Після левітаційного плавлення в потоці Ar(He) + H <sub>2</sub>	0,038 ± 0,005	0,0063 ± 0,0005
		Після нагрівання в потоці Ar(He) + H <sub>2</sub>	0,039 ± 0,005	0,0063 ± 0,0007
2	Титанова губка	Початкова (ТГ100)	0,045 ± 0,006	0,0039 ± 0,0010
		Після нагрівання в потоці Ar(He) + H <sub>2</sub>	0,047 ± 0,007	0,0037 ± 0,0005

Примітка. \*3–4 паралельних визначень.

ген, але в камері (реакторі) присутній не тільки водень, а й повітря, пари води, магнію, кальцію, хлору та ін., тобто газова суміш. В роботі [6] повідомляють, що потрібно вимірювати парціальний тиск водню, але міряли загальний тиск. У роботах [8, 9, 17] взагалі не контролювали склади газових сумішей;

не врахували під час гідрування титанової губки такого явища, як термічна дифузія [32]. Під впливом температурного градієнта газова суміш розділяється. Найбільш легкі її компоненти (водень) концентруються в найгарячіших, а важкі — у холодніших частинах камери (реактора). Ступінь розділення зростає у зв'язку з різницею в молекулярних масах газів, які входять у склад газової суміші, та з підвищенням градієнта температур по висоті камери (реактора). Нехтування термічною дифузією при вивченні хімічних рівноваг може внести серйозні помилки в результати досліджень — спотворенні результатів визначення концентрації водню (завищенні або заниженні);

зважування аналітичних зразків титанової губки та гідриду титану. У роботі [6] підкреслено, що визначені концентрації водню, які вищі за стехіометричні, пов'язані, скоріш за все, з похибками зважування металу для гідрування (у конкретному випадку  $X = 2,09$  у TiH<sub>x</sub>), але не вказані маси зразків, з якими працювали. У роботі [8] для насичення титанової губки воднем були використані зразки масою 10...20 г, а у роботі [17] — приблизно 1 г. У роботі [9] масу металу не вказали, які маси аналітичних зразків були використані невідомо. Автори робіт [6, 8, 9] не визначали похибок зважування зразків титанової губки;

вимірювання об'єму. У роботі [6] не вказано, якого об'єму реактор було використано. У роботі [8] проводили експерименти в реакторі об'ємом 2 л, а в роботі [7] використали камеру об'ємом ~ 5 см<sup>3</sup>. В роботі [9] взагалі не надали об'єм реактора. Для робіт [6, 8, 9] об'єм не критичний параметр, а для роботи [1] визначення гарячого об'єму камери є дуже важливим, навіть критичним. Точне визначення величини гарячого об'єму — це

найбільш вразливе місце методу Сівертса, який було використано в роботі [17]. Гарячим об'ємом камери за визначеної температури вважають ту кількість газу, яка потрібна для заповнення її та встановлення теплового режиму в камері при тиску 1 атм (760 мм рт. ст.). Для визначення гарячого об'єму використовують гази, інертні по відношенню до металів, та теплопровідність яких близька до водню (зазвичай це гелій). Величина гарячого об'єму залежить від конструкції камери, маси та температури металу, теплофізичних властивостей газів тощо;

вимірювання температури. У роботах [6, 8, 9] не вказано, як вимірювали температуру металу та в якому місці. У роботі [17] контроль температури металу є обов'язковою процедурою (складовою частиною методу Сівертса);

визначення вмісту водню в гідриді титану. У роботі [6] визначали фазові склади гідридів титану після різних режимів гідрування. Для цього використали метод рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-3М. Це неточний і не дуже інформативний метод для визначення вмісту водню. Невідомо, як і чим автори [6, 8] калібрували свої методики. У роботі [8] повідомили, що кількість водню, яку поглинає титанова губка, може досягати величин, які вищі за стехіометричні (TiH<sub>2,25</sub> та TiH<sub>2,33</sub>), але не надали жодної інформації на яких приладах робили аналізи та за якими методами. А там можливі серйозні помилки (процедура зважування, маса наважки, аналітичні характеристики приладів, їхнє калібрування тощо) [2, 17]. Для роботи [9] взагалі нічого не відомо. У роботі [17] вміст водню було визначено при постійній температурі за рахунок зменшення тиску в камері до постійного впродовж однієї години. Вміст водню в металі визначали враховуючи температуру металу, початковий і кінцевий тиски у камері, гарячий об'єм, масу металу. Вимірювань TiH<sub>x</sub>, де  $x > 2$  не робили, а за допомогою квазіхімічної моделі статистичної механіки розраховували фази TiH<sub>2,35</sub> та TiH<sub>2,12</sub>.

У роботі [8] крім вказаних вище були термінологічні помилки: ваговий метод — це не окремий, а один з різновидів хімічного методу, а відновлювальне плавлення — це не хімічний, а фізико-хімічний метод [18].

Результати робіт [6, 8, 9, 17] з одержання понадстехіометричних гідридів не можна вважати переконливими. Скоріше — це тільки припущення.

Ситуація із виготовлення понадстехіометричного гідриду титану нагадує історію з дослідження розчинності водню в паладії. У 1914 р. у роботі [33] було визначено, що за  $T_{пл}$  рідкий паладій розчиняє водень у  $\sim 1,8$  рази менше, ніж твердий. Для всіх металів за  $T_{пл}$  рідкий метал розчиняє водень в 2...3 рази більше, ніж твердий (для Al  $\sim$  в 19). Майже 70 років ніхто не звертав увагу, що автори роботи [33] висловили сумніви у цих висновках. Наступні дослідники тільки передруковували рисунки з роботи [33], не звертаючи увагу на застереження автора. У 1980 р. була опублікована стаття [34], у якій було доведено, що за  $T_{пл}$  рідкий паладій розчиняє у 2,2 рази більше водню, ніж твердий. Тобто, все стало на свої місця.

У цій роботі була змодельована можливість одержання понадстехіометричної концентрації водню в гідриді титану. На приладі RH 402 проаналізовано гідрид титану № 1 (табл. 1), зменшуючи масу аналітичного зразка від  $\sim 0,05$  до  $\sim 0,003$  г. Зі зменшенням маси зразка ми одержали збільшення вмісту водню від 3,80 до 6,0...6,5 мас. %. Вплив вологи, яка сконденсована на поверхнях частинок гідриду титану, визначено у роботі [19]. Також можливі помилки при зважуванні аналітичного зразка. Прилади для визначення вмісту водню в металах методом відновлювального плавлення в потоці газу-носія краще не використовувати для аналізування гідридів [19]. Аналізувати гідриди титану на вміст водню необхідно на приладах типу CHN (фірми LECO, Eltra, Nogiba та ін.), у яких аналітичний зразок спалюють у потоці газоподібного кисню з утворенням  $H_2O$ , кількість якої визначають на детекторі з інфрачервоним поглинанням. На цих приладах можна використовувати аналітичні зразки масою  $\geq 0,20$  г.

## Висновки

1. Розроблено методику ступінчастого визначення вмісту домішок кисню і нітрогену в гідриді титану з урахуванням розподілення цих домішок у порошку на приладі ТС 436:

видалення газової та фізично адсорбованої фаз ( $\sim 150$  °C,  $\sim 40$  с);

видалення хемосорбованої фази та дегідрогенізація ( $\sim 700$  °C,  $\sim 40$  с);

аналізування ( $\sim 2400$  °C,  $\sim 40$  с).

2. Розроблена методика визначення вмісту водню в гідриді титану на приладі CHN 600. Аналітичний зразок спалювали у потоці газоподібного кисню. Кількість води, яка утворилась у результаті цього, вимірювали на детекторі з інфрачервоним поглинанням. Використання приладів для визначення вмісту водню в металах методом відновлювального плавлення в графітовому тиглі в потоці інертного газу обмежено необхідністю використання аналітичних зразків малої маси ( $< 0,01$  г).

3. Результати визначення понадстехіометричного вмісту водню в гідриді титану, які були опубліковані, не можна вважати достовірними.

4. Показана принципова можливість зменшення кількості домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану на етапах приготування багатокомпонентних сумішей, пресування та спікання шарів гідратованого титану (гідриду титану) з додатковими лігатурами за рахунок ретельного підготування газів (гідроген, аргон, гелій).

## Список літератури

1. Duz V., Matviychuk M., Klevtsov A., Moxson V. (2017) Industrial application of titanium hydride powder. *Metal Powder Reports*, 72(1), 30–38.
2. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Матвийчук М.В. (2011) Аprobация порошков гидрированного титана производства ЗТМК в технологических процессах порошковой металлургии. *Международ. конф. «Тi–2011 в СНГ», г. Львов, 25–28 апр. 2011, г. Киев, РИО ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины*, сс. 322–328.
3. Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Moxson V.S. (2007) Production of titanium components from hydrogenated titanium powder. Optimisation of parameters, Ti – 2007. *Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Science and Technology Titanium (Kyoto, Japan)*. Japan Inst. of Metals, Vol. 1, 757–760.
4. Богуслаев В.А., Жеманюк П.Д., Овчинников А.В. и др. (2018) Получение авиационных деталей из жаропрочных спеченных титановых сплавов. *Международ. конф. «Титан–2018. Производство и применение в Украине», 11–13 июня 2018, г. Киев, Украина*, сс. 27–32.
5. Антонюк С.А., Моляр А.Г., Калинин А.Н. (2003) Титановые сплавы для авиационной Промышленности Украины. *Современная электрометаллургия*, 1, 10–14.
6. Дехтяр А.И., Ивасишин О.М., Ковалев Д.И. и др. (2014) Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами. *Металлофизика и новейшие технологии*, 36(9), 1153–1169.
7. Ивасишин О.М., Марковский П.Е., Саввакин Д.Г. и др. (2018) Микроструктура и свойства многослойных материалов на основе сплава Ti–6Al–4V, полученных по порошковой технологии. *Международ. конф. «Титан–2018. Производство и применение в Украине», 11–13 июня 2018, г. Киев*, сс. 57–61.
8. Прокудина В.К., Ковалев Д.Ю., Ратников В.И. и др. (2013) Влияние условий синтеза на структуру и фазообразование при СВС-гидрировании титана. *Известия вузов ПМ и ФП*, 4, 38–44.
9. Алексанян А.Г., Маилян Д.Г., Долуханян С.К. и др. (2008) Синтез гидридов и получение сплавов в системе Ti–Hf–H. *Альтернативная энергетика и экология*, 65(9), 22–26.

10. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. (1962) *Водород в титане*. Москва, Гос. науч. тех. издат.
11. Андриевский Р.А. (1986) *Материаловедение гидридов*. Москва, Металлургия.
12. Табер А.М., Чельцова-Бebutova П.А. (1975) *Гидриды переходных металлов*. Москва, Мир.
13. (1973) *Гидриды металлов*. Мюллер В., Блекеджа Д., Пивовица Дж. (ред.). Москва, Атомиздат.
14. Баймаков Ю.В., Лебедев О.А. (1993) *Титан и водород*. Труды Ленингр. политех. инс., **223**, 25–34.
15. Гвоздов С.П., Журенкова А.А. (1960) Система титан–водород. *Изв. вузов, ЧМ*, **9**, 8–13.
16. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Титков А.Л. (1983) Диаграмма состояния титан–водород. *Там же, Цветные металлы*, **6**, 74–78.
17. Arita M., Shimizu K., Jchinose Y. (1982) Thermodynamics of the Ti–H system. *Metallurgical Transact., A*, **13A**, 1329–1336.
18. Кунин Л.Л., Суrowой Ю.Н., Вассерман А.М. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.
19. Калинюк М.М. (2016) Визначення вмісту водню в гідридах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів. *Метрологія та прилади*, **3**, 62–70.
20. Калинюк М.М. (2014) Організація процесу аналізу титанових сплавів на вміст домішок кисню, азоту, водню та вуглецю. *Там само*, **2**, 50–57.
21. Калинюк М.М., Ісакова С.М., Пузріна Л.Д. (2019) Аналізування металевих порошків на вміст домішок кисню, азоту, водню. *Там само*, **5**, 62–69.
22. Синяева Н.П., Кунин Л.Л., Вассерман А.М., Олесов Ю.Г. (1974) Определение кислорода в продуктах гидрирования титановых материалов. *Порошковая металлургия*, **12**, 70–75.
23. Кутырева Г.А., Тараторкин Г.А., Косых В.Г., Михайличенко Л.И. (1975) Определение водорода в гидриде титана методом термического разложения в вакууме. *Заводская лаб.*, **41(1)**, 22–24.
24. Yu Guangcong, Zheng Liandi (1983) Determination of hydrogen in titanium hydride and other high hydrogen specimens by nitrogen carrier gas–high frequency hot extraction method. *Analyt. Chem.*, **1**, 12–16.
25. Гончар В.Я., Лисакович В.А., Синяева Н.П. (1980) Рентгенографический метод определения содержания водорода в титане. *Вопр. металловед. и технол. легк. и жаропроч. сплавов*. Москва, Металлургия, 169–171.
26. Ильенко В.С., Демиденко Л.М. (1986) Экспрессное определение водорода в гидриде титана и дегидрированных титановых порошках методом протонного магнитного резонанса. *Заводская лаб.*, **52(9)**, 36–37.
27. Алексеев Р.И., Новосад Л.Г. (1975) Диффузионно-гравиметрический метод определения водорода в гидридах. *Там же*, **41(4)**, 451–452.
28. (2013) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-458. Appl. Bulletin, LECO Corp., Nov.
29. (2014) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-475. Ibid., Sept.
30. (1997) *Carbon in Titanium and Zirconium*. Form № 203-601-256. Ibid., June.
31. Лакомский В.И., Калинюк Н.Н. (1963) Растворимость водорода в жидком титане. *Автоматическая сварка*, **9**, 31–35.
32. Richardson F.D., Alcock C.B. (1958) Chemical equilibria. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Symp.*, **1(9)**, 37–45.
33. Sievers A. (1914) Palladium und Wasserstoff. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, **88(4)**, 451–478.
34. Калинюк Н.Н. (1980) Растворимость водорода в твердом и жидком палладии. *Журнал физич. химии*, **11**, 2815–2818.

## References

1. Duz, V., Matviychuk, M., Klevtsov, A., Moxson, V. (2017) Industrial application of titanium hydride powder. *Metal Powder Reports*, **72(1)**, 30–38.
2. Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Matviichuk, M.V. (2011) Approbation of hydrogenated titanium powder of ZMTK production in technological processes of powder metallurgy. In: *Proc. of Int. Conf. on Ti-2011 in CIS (Lvov, 25–28 April)*. Kyiv, IMF, 322–328.
3. Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Moxson, V.S. (2007) Production of titanium components from hydrogenated titanium powder. Optimisation of parameters, Ti – 2007. *Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Science and Technology Titanium (Kyoto, Japan)*. Japan Inst. of Metals, Vol. 1, 757–760.
4. Boguslaev, V.A., Zhemanyuk, P.D., Ovchinnikov, A.V. et al. (2018) Producing of aircraft parts from heat-resistant sintered titanium alloys. In: *Int. Conf. Titanium-2018 on Production and Application in Ukraine (Ukraine, Kyiv, 11–13 June, 2018)*. Kyiv, 27–32.
5. Antonyuk, S.A., Molyar, A.G., Kalinyuk, A.N., Zamkov, V.N. (2003) Titanium alloys for aircraft industry of Ukraine. *Advances in Electrometallurgy*, **1**, 9–12.
6. Dekhtyar, A.I., Ivasishin, O.M., Kovalyov, D.I. et al. (2014) Peculiarities of phase formation in controlled hydrogenation and dehydrogenation of titanium by different methods. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **36(9)**, 1153–1169 [in Russian].
7. Ivasishin, O.M., Markovskiy, P.E., Savvakina, D.G. et al. (2018) Microstructure and properties of multilayer materials based on Ti–6Al–4V alloy produced by powder technology. In: *Int. Conf. Titanium-2018 on Production and Application in Ukraine (Ukraine, Kyiv, 11–13 June, 2018)*. 57–61.
8. Prokudina, V.K., Kovalyov, D.Yu., Ratnikov, V.I. et al. (2013) Influence of synthesis conditions on structure and phase formation in SHS hydrogenation. *Izvestiya Vuzov PM i FP*, **4**, 38–44 [in Russian].
9. Aleksanyan, A.G., Mailyan, D.G., Dolukhanyan, S.K. et al. (2008) Synthesis of hydrides and producing of alloys in Ti–Hf–H system. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, **65(9)**, 22–26 [in Russian].
10. Livanov, V.A., Bukhanova, A.A., Kolachev, B.A. (1962) *Hydrogen in titanium*. Moscow, Gos. Nauch. Tekh. Izdat [in Russian].
11. Andrievsky, R.A. (1986) *Materials science of hydrides*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
12. Taber, A.M., Cheltsova-Bebutova, P.A. (1975) *Hydrides of transition metals*. Moscow, Mir [in Russian].
13. (1973) *Hydrides of metals*. Eds by V. Muller, D. Blekedja, D. Pivovitsa, J. Moscow, Atomizdat [in Russian].
14. Bajmakov, Yu.V., Lebedev, O.A. (1993) *Titanium and hydrogen*. Trudy Leningr. Polytekh. Ins, **223**, 25–34 [in Russian].
15. Gvozдов, S.P., Zhurenkova, A.A. (1960) Titanium-hydrogen system. *Izv. Vuzov, Chyorn. Metallurgiya*, **9**, 8–13 [in Russian].
16. Shapovalov, V.I., Serdyuk, N.P., Titkov, A.L. (1983) Titanium-hydrogen diagram state. *Ibid., Tsvetnye Metally*, **6**, 74–78 [in Russian].
17. Arita, M., Shimizu, K., Jchinose, Y. (1982) Thermodynamics of the Ti–H system. *Metallurgical Transact., A*, **13A**, 1329–1336.
18. Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N., Vasserman, A.M. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
19. Kalinyuk, M.M. (2016) Determination of hydrogen content in hydrides of transition metals of 4A and 5A groups of periodic table. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 62–70 [in Ukrainian].

20. Kalinyuk, M.M. (2014) Organization of analysis process of titanium alloys on content of oxygen, nitrogen, hydrogen and carbon admixtures. *Ibid.*, **2**, 50–57 [in Ukrainian].
21. Kalinyuk, M.M., Isakova, S.M., Puzrina, L.D. (2019) Analysis of metal powders on content of oxygen, nitrogen, hydrogen admixtures. *Ibid.*, **5**, 62–69 [in Ukrainian].
22. Sinyayeva, N.P., Kunin, L.L., Vasserman, A.M., Olesov, Yu.G. (1974) Determination of oxygen in hydrogenation products of titanium materials. *Poroshk. Metallurgiya*, **12**, 70–75 [in Russian].
23. Kutyreva, G.A., Taratorkin, G.A., Kossykh, V.G., Mikhajlichenko, L.I. (1975) Determination of hydrogen in titanium hydride by method of vacuum thermal decomposition. *Zavod. Laboratoriya*, **41**(1), 22–24 [in Russian].
24. Yu Guangcong, Zheng Liandi (1983) Determination of hydrogen in titanium hydride and other high hydrogen specimens by nitrogen carrier gas–high frequency hot extraction method. *Analyt. Chem.*, **1**, 12–16.
25. Gonchar, V.Ya., Lisakovich, V.A., Sinyayeva, N.P. (1980) X-ray method of determination of hydrogen content in titanium. *Vopr. Metalloved. i Tekhnol. Lyogk. i Zharoprochn. Splavov*. Moscow, Metallurgiya, 169–171 [in Russian].
26. Ilienکو, V.S., Demidenko, L.M. (1986) Express-analysis of hydrogen in titanium hydride and dehydrogenated titanium powders by method of proton magnetic resonance. *Zavod. Laboratoriya*, **52**(9), 36–37 [in Russian].
27. Alekseev, P.I., Novosad, L.G. (1975) Diffusion-gravimetric method of hydrogen determination in hydrides. *Ibid.*, **41**(4), 451–452 [in Russian].
28. (2013) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-458. Appl. Bulletin, LECO Corp., Nov.
29. (2014) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-475. *Ibid.*, Sept.
30. (1997) *Carbon in Titanium and Zirconium*. Form № 203-601-256. *Ibid.*, June.
31. Lakomsky, V.I., Kalinyuk, N.N. (1963) Hydrogen solubility in liquid titanium. *Avtomatich. Svarka*, **9**, 31–35 [in Russian].
32. Richardson, F.D., Alcock, C.B. (1958) Chemical equilibria. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Symp.*, **1**(9), 37–45.
33. Sievers, A. (1914) Palladium und Wasserstoff. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, **88**(4), 451–478.
34. Kalinyuk, N.N. (1980) Hydrogen solubility in solid and liquid palladium. *Zhurnal Fizich. Khimii*, **11**, 2815–2818 [in Russian].

### PROBLEMS OF PRODUCING TITANIUM HYDRIDE AND DETERMINATION OF THE CONCENTRATIONS OF HYDROGEN AND OXYGEN, NITROGEN AND CARBON ADMIXTURES IN IT

O.M. Kalynyuk, R.V. Kozin, M.M. Kalynyuk, O.L. Puzrin  
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail kozinrv@gmail.com

The negative influence of oxygen, nitrogen, and carbon admixtures in titanium hydride production is shown. The procedures were developed for determination in titanium hydride of the content of carbon admixtures in ceramic crucibles, and of oxygen and nitrogen in graphite crucibles by stepwise heating. Removal of the gas phase and part of the adsorbed layer of admixtures from the titanium hydride allows reducing the amount of oxygen and nitrogen admixtures in it by approximately 3 times. A procedure was developed for determination of hydrogen content in titanium hydride by burning this compound in a flow of gaseous oxygen with H<sub>2</sub>O formation. Recommendations are provided as regards the instruments to be used for analysis of titanium hydride for hydrogen content. The problem of formation of titanium hydride with superstoichiometric hydrogen content is considered. The papers published on this subject do not provide a convincing proof of the existence of such hydrides. 34 Ref., 4 Tables, 5 Figures.

*Keywords:* hydride, titanium, hydrogen, oxygen, nitrogen; carbon, determination

Надійшла до редакції 26.09.2022

### НОВА КНИГА

**Шаповалов В.О., Біктагіров Ф.К., Могилатенко В.Г. Позапічне оброблення сталі: способи, процеси, технології: підручник для студ. спеціальності 136 «Металургія», освітньої програми «Комп'ютеризовані процеси лиття».** За ред. академіка І.В. Кривцуна. — К.: Хімджест, 2023. — 360 с.



У підручнику викладено наукові та прикладні аспекти різних процесів позапічної обробки сталі. Описані сучасні, найбільш прогресивні методи позапічної обробки сталі у рідкому стані, включаючи: вакуумування, оброблення інертними газами, порошкоподібними реагентами та шлаками у виливницях, ковшах і агрегатах типу ківш-піч з одночасним підігріванням рідкої сталі як електричними, так і термохімічними джерелами теплової енергії. Викладені особливості роботи агрегатів, які знайшли застосування в промислових умовах заводів України та інших країн.

Підручник призначений для студентів спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Комп'ютеризовані процеси лиття», може бути корисним для студентів, які навчаються за іншими освітніми програмами спеціальності, а також здобувачів третього наукового рівня освіти, викладачів металургійних спеціальностей вузів, наукових та інженерно-технічних працівників металургійних і машинобудівних підприємств.

Книга у відкритому доступі на сайті видавництва ІЕЗ ім. Є.О. Патона за посиланням <https://patonpublishinghouse.com/ukr/books>