

УДК 669.295

УТВОРЕННЯ СИЛІЦИДІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti–18Nb–xSi БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

О. М. ШЕВЧЕНКО, Л. Д. КУЛАК, М. М. КУЗЬМЕНКО, С. О. ФІРСТОВ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено нові біомедичні сплави системи Ti–18Nb–xSi з 0,6...1,2 wt.% кремнію у литому стані та загартовані у воді після витримки від 800 до 1200°C. Виявлено, що їх твердорозчинне зміцнення у певних температурних інтервалах доповнюється дисперсійним зміцненням силіцидами. Швидке охолодження після виплавлення сприяє формуванню нерівноважної частково загартованої структури з дисперсними вторинними силіцидами та високою твердістю. Гартування за нижчих температур (800...1000°C) призводить до збільшення кількості і розмірів силіцидних виділень та збіднення твердого розчину кремнієм, через що знижується твердість. За високої температури гартування (> 1100°C) силіциди практично розчиняються і твердість також зменшується. Оптимальним для гартування цих сплавів є інтервал 1050...1150°C.

Ключові слова: біосумісні титанові сплави, структура, твердість, силіциди.

Вступ. Як відомо, матеріали імплантатів повинні мати поліпшені біосумісні та фізико-механічні властивості [1]. Тому саме титан і його сплави – одні з найпридатніших матеріалів для кісткової хірургії. Водночас імплантати з титану не витримують значні навантаження, тому найчастіше тут застосовують конструкційний сплав ВТ6. Легувальні добавки (V, Al) поліпшують його механічні властивості, але суттєво погіршують біологічні через токсичність ванадію і негативний вплив алюмінію на організм людини.

Під час створення біосумісних сплавів нового покоління замість шкідливого β-стабілізатора ванадію використовують біоінертний ніобій [2], а також як остеотропний елемент додатково вводять кремній [3–7], що позитивно впливає на репаративні процеси у кістковій тканині. Залежно від складу та режимів термообробки можна досягти високих характеристик міцності біосумісних сплавів системи Ti–Nb–Si [8, 9]. Внаслідок одночасного впливу легувальних елементів (ніобію та кремнію) тут реалізується як твердорозчинне зміцнення, так і дисперсійне через силіцидні виділення. Але механізм і кінетика цих виділень залишаються незрозумілими. Тому дослідимо процеси утворення силіцидів, їх розподіл, ріст та розчинення у литих і загартованих сплавах системи Ti–18Nb–xSi, а також їх вплив на твердість.

Матеріал і методика. Електродуговим плавленням з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері аргону отримали виливки масою 25...50 g сплавів системи Ti–18Nb–xSi ($x = 0,6...1,2$ wt.%) та для порівняння – подвійних сплавів Ti–18Nb і Ti–1Si. Як шихтові матеріали використовували титан марки ВТ1-0, листовий ніобій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хімічної однорідності виливки переплавляли шість разів. Спектральний аналіз засвідчив, що такий метод забезпечує досить точний хімічний склад.

Виливки довжиною ~40 mm та діаметром ~15 mm розрізали на зразки діаметром 15 mm і висотою 10 mm, які гартували у воді, шліфували, щоб зняти до 1 mm поверхневого окисненого шару, та вимірювали твердість HRC, HV. Структуру сплавів досліджували методами оптичної (Jenaphot-2000), електронної сканувальної (Superprobe-733, Proton-21) і трансмісійної (JEOL JEM 100X) мікроскопії. Фазовий аналіз виконували методом рентгенівської дифракції, застосовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Результати обробляли за методом Рітвельда, використовуючи програму PowderCell 2.4, яка дає можливість, зіставляючи розрахункову та експериментальну дифрактограми, аналізувати фазовий склад і уточнювати кристалічну структуру фаз.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 зображено мікроструктуру литих та загартованих від температур 1000 і 1200°C досліджуваних сплавів з мінімальним (0,6%) та максимальним (1,2%) вмістом кремнію. Структура литих досить однорідна і суттєво відрізняється від рівноважної. У легованіших (з більшим вмістом кремнію) зберігаються чіткі дендрити (рис. 1*b*). Внаслідок швидкого охолодження у них також формуються дисперсні метастабільні фази β , α' , α'' (див. таблицю). Крупні силіциди майже відсутні (рис. 1*a, b*), весь кремній перебуває у твердому розчині та дисперсних силіцидах (рис. 2).

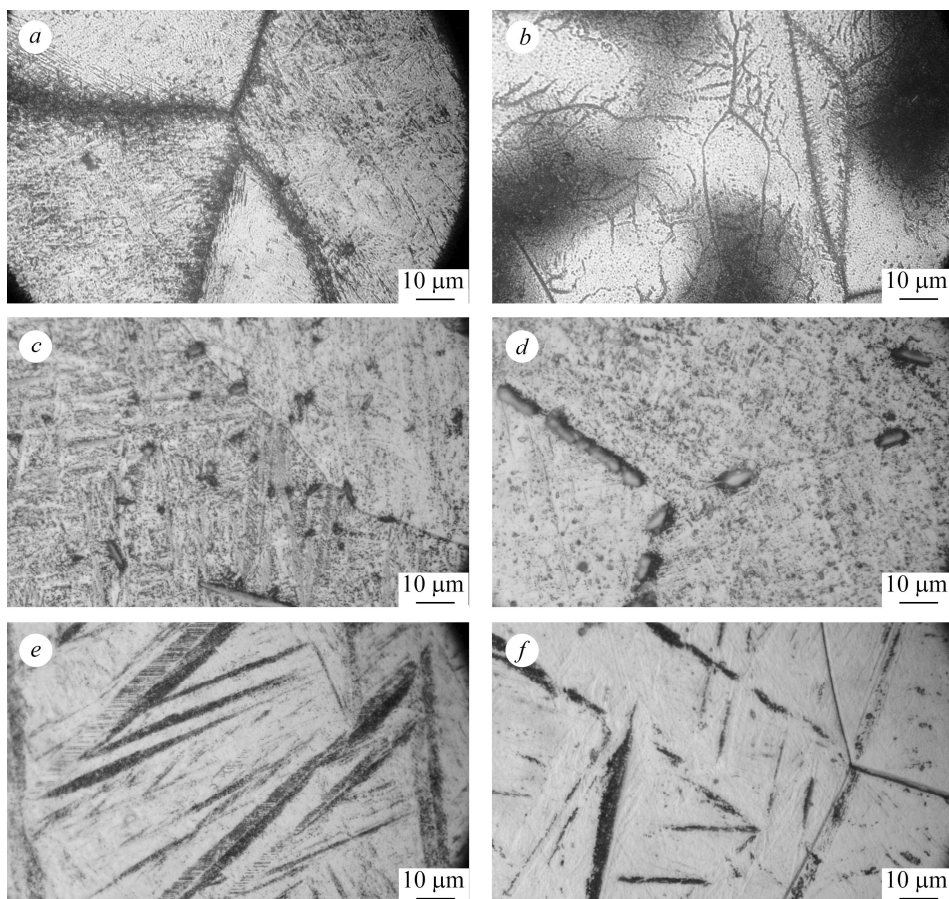


Рис. 1. Структура литих (*a, b*) і загартованих сплавів системи Ti-18Nb-0,6Si і Ti-18Nb-1,2Si: *c, d* – 1000°C; *e, f* – 1200°C.

Fig. 1. Structure of as-cast (*a, b*) and quenched Ti-18Nb-0.6Si and Ti-18Nb-1.2Si alloys: *c, d* – 1000°C; *e, f* – 1200°C.

Фазовий склад загартованих сплавів системи Ti–18Nb–xSi

Сплав	$T_{\text{quench}},$ °C	α (α')				α''				β	
		a	c	c/a	%	a	b	c	%	$a, \text{Å}$	%
		Å				Å					
Ti–1Si	1100	2,9559	4,6744	1,581	99,5					3,2752	0,5
Ti–18Nb	1100					3,0101	5,0641	4,7219	99,5	3,2991	0,5
Ti–18Nb–0,6Si	1100					3,0180	5,0431	4,7097	100		
Ti–18Nb–0,8Si	1100					3,0148	5,0368	4,6979	100		
Ti–18Nb–1Si	1100					3,0189	5,0081	4,6906	100		
Ti–18Nb–1,2Si	Литий	2,9809	4,6561	1,562	31,5	3,0581	5,0785	4,7047	47	3,2864	21,5
	800	2,9873	4,6670	1,562	27	3,0220	5,0229	4,6875	71	3,2966	1,5
	900					3,0103	5,0108	4,6864	100		
	1000					3,0096	5,0074	4,6824	100		
	1100					3,0153	4,9943	4,6836	100		
	1200					3,0291	4,9862	4,6882	100		

На властивості загартованих сплавів впливає ступінь легованості мартенситу (твердорозчинне зміцнення), а також кількість, розміри та розподіл силіцидів (дисперсійне тверднення). Процеси виділення та розчинення силіцидів досить складні і можуть відбуватися у певних температурних інтервалах як під час нагріву, так і охолодження. У подвійній системі Ti–Si відбуваються перетворення за участю силіцидів: перитектоїдне $Ti_3Si \leftrightarrow \beta + Ti_5Si_3$ при 1170°C та евтектоїдне $\beta \leftrightarrow \alpha + Ti_3Si$ при 865°C. Евтектоїд містить ~1% Si, а межа розчинності кремнію в α -Ti становить ~0,5 wt.%. Під час легування ніобієм внаслідок розчинення Nb у Ti_3Si утворюється складний силіцид $(Ti,Nb)_3Si$ і підвищується температура його розпаду [9, 10]. Тому гартування сплавів системи Ti–18Nb–xSi від температур до 1200°C відбувається з трифазної $\beta + \alpha + (Ti, Nb)_3Si$, або двофазної $\beta + (Ti, Nb)_3Si$ областей.

За нагріву литих сплавів під гартування починається розпад нерівноважних фаз з виділенням надлишкового кремнію на дефектах структури у вигляді нових дисперсних силіцидів та на вже присутніх силіцидах. Структура стає рівноважнішою, а твердість при цьому зменшується (рис. 2). До температури евтектоїдного розпаду (< 865°C) під час нагріву та витримки внаслідок старіння виділяються дисперсні силіциди. В результаті після гартування одержуємо структуру: $\beta \rightarrow \alpha + \alpha'' + (Ti, Nb)_3Si$ (див. рис. 3b і таблицю). З підвищенням температури гартування до 900 і 1000°C нерівноважна β -фаза повністю розпадається та збільшуються кількість і розміри силіцидів, а також відбувається їх коагуляція (рис. 3c, d). Таким чином, згідно з результатами структурних досліджень найбільша кількість силіцидів виділяється за температур гартування $\leq 1000^\circ\text{C}$, але при цьому твердий розчин збіднюється кремнієм.

Після гартування при 1000°C твердість сплавів цієї системи досить низька і зростає поступово зі збільшенням вмісту кремнію внаслідок інтенсивнішого насичення твердого розчину та силіцидного зміцнення (рис. 2). У сплаві Ti–18Nb–1,2Si при температурі гартування 1000°C між пластинами мартенситу розташовані досить дрібні (0,2...0,3 μm у перерізі) силіциди з чітким ограненням (Ti_3Si має гек-

сагональну ґратку), або овальні (рис. 3*d*). Після гартування від цієї температури на дифрактограмі сплаву також зафіксували лінії силіцидної фази (рис. 4). В інших випадках про присутність силіцидів може свідчити тільки посилення фону біля ліній основних фаз.

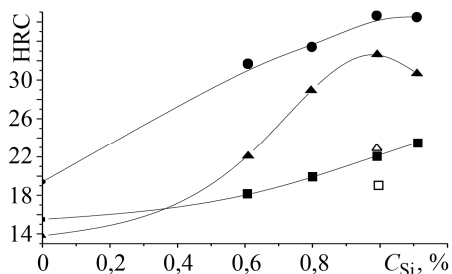


Рис. 2. Твердість литих (●) і загартованих від 1000 (■) і 1200°C (▲) сплавів системи Ti-18Nb-xSi (△, □ – твердість сплаву Ti-1Si, загартованого відповідно з 1000 і 1200°C).

Fig. 2. Hardness of as-cast (●) and quenched at 1000 (■) and 1200°C (▲) Ti-18Nb-xSi alloys (△, □ – hardness of Ti-1Si alloy, quenched at 1000 and 1200°C respectively).

З підвищенням ступеня легованості у загартованих сплавах титану відбувається перехід від α' -мартенситу з гексагональною ґраткою до α'' -орторомбічного, який проявляється у викривленні гексагональної ґратки α -твердого розчину. В результаті лінії на дифрактограмі розгалужуються, та зі збільшенням вмісту β -стабілізатора [11] параметр a зростає, а c , b , c/a і b/a зменшуються.

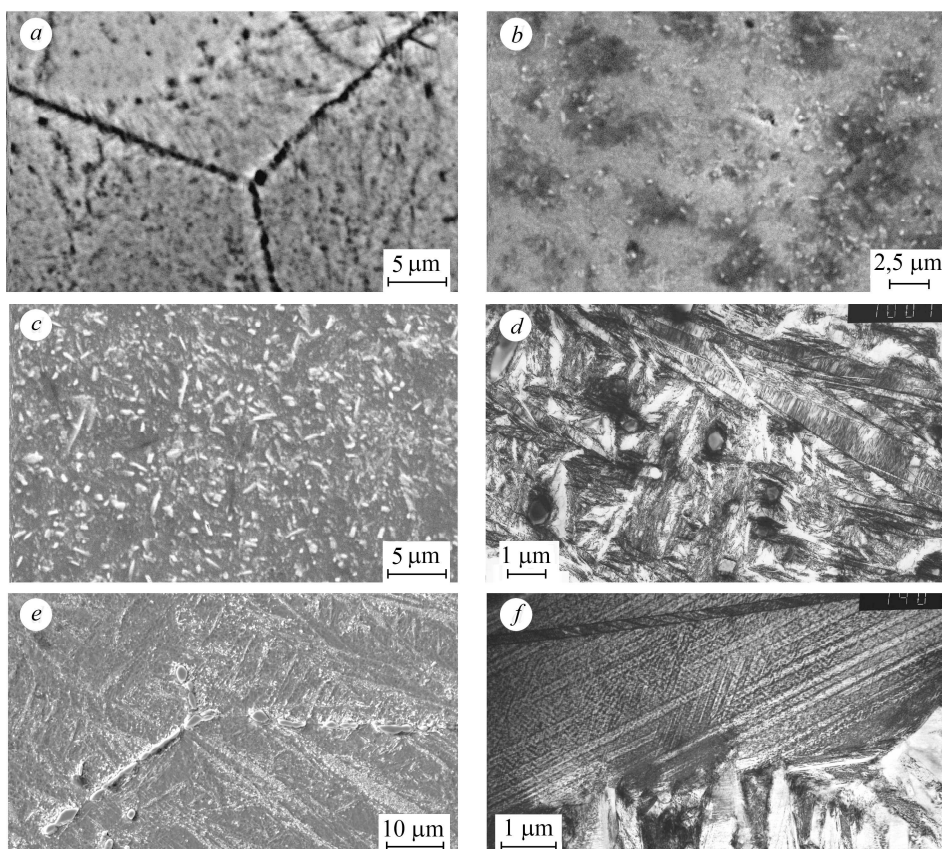


Рис. 3. Структура сплаву Ti-18Nb-1,2Si у литому стані (a) та загартованого від 800°C (b); 900 (c); 1000 (d); 1100 (e) і 1200°C (f): a-c, e – растрова електронна мікроскопія; d, f – трансмісійна.

Fig. 3. Structure of as-cast (a) and quenched at 800°C (b); 900 (c); 1000 (d); 1100 (e) and 1200°C (f) Ti-18Nb-1.2Si alloy: a-c, e – scanning electron microscopy; d, f – electron transmission images.

Рис. 4. Дифрактограми сплаву Ti-18Nb-1,2Si, загартованого при: 1 – 800°C; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100; 5 – 1200°C (1 – α , α' , + – α'' ; ↓ – β ; Δ – Ti₃Si).

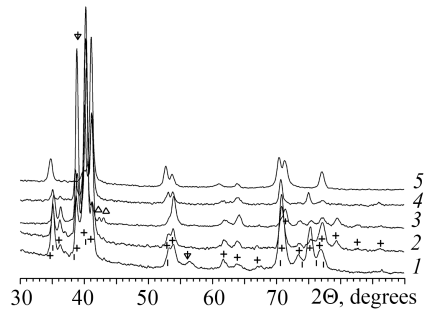


Fig. 4. Diffractograms of Ti-18Nb-1.2Si alloy, quenched at: 1 – 800°C; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100; 5 – 1200°C (1 – α , α' , + – α'' ; ↓ – β ; Δ – Ti₃Si).

Зокрема, після гартування подвійний сплав Ti-1Si складається з α' -фази з незначною кількістю залишкової β -фази межами мартенситних пластин, а загартовані з β -області сплави системи Ti-18Nb-xSi містять переважно α'' -фазу. Зміни параметрів α'' -фази у цих сплавах з підвищенням вмісту кремнію – β -евтектоїдного стабілізатора – відбуваються так: значення a порівняно з подвійним Ti-18Nb сплавом збільшується незначно; c і b досить суттєво зменшуються (рис. 5 а). Водночас на кривих виявили перегин: за 0,6...0,8% Si зміни різкіші, що може свідчити про перенасичення твердого розчину. Причому параметр $b_{\alpha''}$, вочевидь, найчутливіший до вмісту кремнію у твердому розчині. Вище 1% Si насичення мартенситу, найімовірніше, досягає свого максимуму: незважаючи на зростання вмісту кремнію викривлення ґратки b/a і c/a α'' -фази стабілізується (рис. 5с). Надлишок кремнію виділяється у вигляді силіцидів (Ti, Nb)₃Si.

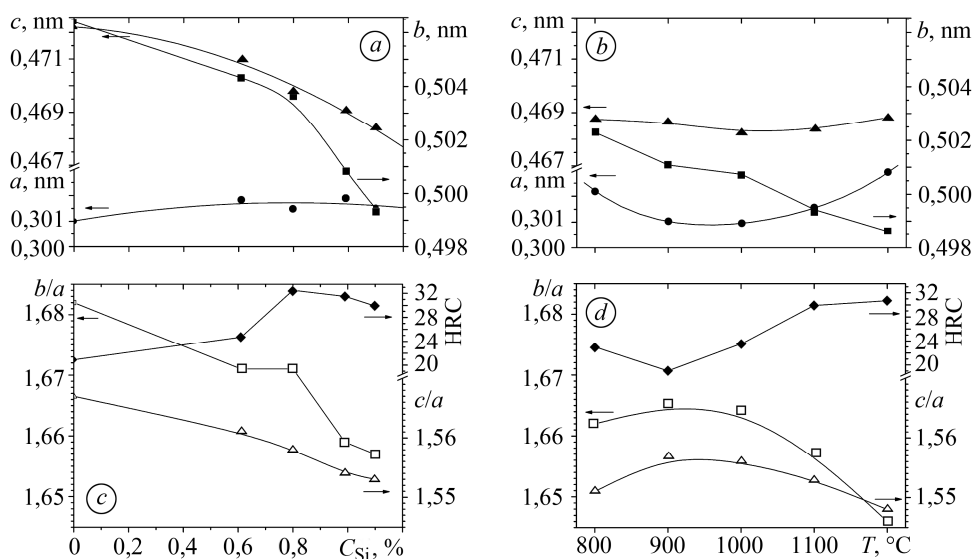


Рис. 5. Зміни параметрів α'' -фази a (●); c (▲); b (■); c/a (Δ); b/a (□) і твердості (◆ – HRC) сплавів системи Ti-18Nb-xSi, загартованих від 1100°C (a , c), та сплаву Ti-18Nb-1,2Si, загартованого за різних температур (b , d).

Fig. 5. Changes of the α'' -phase parameters a (●); c (▲); b (■); c/a (Δ); b/a (□) and hardness (◆ – HRC) of Ti-18Nb-xSi alloys, quenched at 1100°C (a , c), and of Ti-18Nb-1.2Si alloy, quenched at different temperatures (b , d).

Твердість після гартування зі збільшенням вмісту кремнію зростає як внаслідок твердорозчинного зміцнення, так і його перерозподілу у твердому розчині та дисперсійного тверднення через частковий розпад під час мартенситного перетворення. Слід зауважити, що під час гартування фіксували нерівноважний стан – велику кількість вакансій, які пришвидшують дифузію, через що стає можливим розпад мартенситу і під час охолодження. Склад мартенситу у сплавах тита-

ну перемінний і не збігається з вмістом вихідної β -фази [12]. Він насичується β -стабілізаторами до певної концентрації. З її перевищенням їх надлишок витісняється у β -матрицю під час мартенситного перетворення.

Ступінь насичення α'' -мартенситу у сплаві Ti-18Nb-1,2Si також змінюється з температурою гартування (рис. 5b, d): про вихід кремнію з твердого розчину внаслідок утворення великої кількості силіцидів при 900...1000°C може свідчити зменшення параметра a до значень, властивих подвійному Ti-18Nb сплаву. Оскільки інші параметри мартенситу c і b у цьому температурному інтервалі зменшуються несуттєво, викривлення ґратки c/a , b/a стабілізується і насичення мартенситу кремнієм стає мінімальним. При температурах $\geq 1100^\circ\text{C}$, очевидно, вже починається розчинення силіцидів, і частина кремнію знову переходить у твердий розчин. Структура складається з α'' -фази, яка за ступенем легування (насичення твердого розчину) близька до тієї, що утворилася під час гартування від 800°C (за параметрами a і c) (рис. 5b). За температури гартування 1100°C виділення силіцидів ще переважає над їх розчиненням, тому максимальну твердість має сплав з 0,8% Si, в структурі якого присутній насичений мартенсит з дисперсними силіцидами. На знімку у відображених електронах загартованого від 1100°C сплаву, що містить > 1% кремнію (див. рис. 3e), чітко видно мартенситні пластини з досить щільними дисперсними виділеннями, а також окремі крупні силіциди на межах зерен.

У досліджуваних сплавах за температури гартування 1200°C силіциди майже розчиняються, а кремній переходить у твердий розчин. Силіциди вже не стримують зростання зерен. При цьому зерна рівновісні, їх межі тонкі і без виділень, у великих мартенситних пластинках помітна середня лінія і внутрішня тонка субструктура (див. рис. 1e, f). Мартенсит у сплаві Ti-18Nb-1,2Si також найбільш насичений кремнієм: параметр a максимальний, b і c/a , b/a досягають мінімальних значень (рис. 5b, d). Проте слід зазначити, що навіть при 1200°C між пластинками мартенситу знаходяться дисперсні силіцидні виділення розміром $\sim 0,1 \mu\text{m}$ (див. рис. 3f). Твердість сплавів з $\geq 1\%$ Si після гартування при 1200°C збільшується завдяки насиченому твердому розчину та надлишку дисперсних силіцидів, що не розчинилися, або утворилися під час розпаду мартенситу за охолодження. Меншу твердість сплавів з вмістом кремнію до 1% у результаті гартування від температури 1200°C можна пояснити розчиненням силіцидів і відсутністю впливу дисперсійного зміцнення. Тому максимум твердості за цієї температури, як і під час гартування від 1100°C, досягається за більшого вмісту кремнію (1%).

Вплив дисперсійного тверднення підтверджують результати порівняння твердості під час гартування подвійного Ti-1Si та дослідних Ti-18Nb-xSi. Значно менша твердість загартованого від 1200°C сплаву Ti-1Si, ймовірно, обумовлена повним розчиненням силіцидів Ti₃Si при 1170°C.

ВИСНОВКИ

У литих сплавах системи Ti-18Nb-xSi під час швидкого охолодження після кристалізації формується перенасичений твердий розчин, відбувається гартування і виділення вторинних дисперсних силіцидів на дефектах структури, що підвищує їх твердість. Гартування сплавів за нижчих температур ($\leq 1000^\circ\text{C}$) призводить до збільшення кількості і розмірів силіцидних виділень: зростає вміст вже існуючих силіцидів і виділяються нові дисперсні на дефектах загартованої структури. Але при цьому твердий розчин збіднюється кремнієм і вплив твердорозчинного зміцнення послаблюється, а отже, падає твердість. Під час гартування від високих температур ($> 1100^\circ\text{C}$) твердість сплавів системи Ti-18Nb-xSi також зменшується, особливо за нижчого вмісту кремнію ($< 1\%$), в результаті зростання розміру зерна та практично повного розчинення силіцидів, що унеможливило дисперсійне зміцнення. Оптимальною для гартування цих сплавів є температура 1100°C, за якої виділення си-

ліцидів переважає над їх розчиненням. При цьому формується структура насиченого мартенситу з дисперсними силіцидами і досягається максимальна твердість.

РЕЗЮМЕ. Исследованы новые биомедицинские сплавы системы Ti–18Nb–xSi с 0,6...1,2 wt.% кремния в литом состоянии и закаленные в воде после выдержки при температурах от 800 до 1200°C. В этих сплавах твердорастворное упрочнение в определенных температурных интервалах дополнено дисперсионным упрочнением силицидами. Быстрое охлаждение после выплавки способствует формированию неравновесной частично закаленной структуры с дисперсными вторичными силицидами и высокой твердостью. Закалка при более низких температурах (800...1000°C) приводит к увеличению количества и размеров силицидных выделений и обеднению твердого раствора кремнием, вследствие чего снижается твердость. При высокой температуре закалки (> 1100°C) силициды практически растворяются и твердость также уменьшается. Оптимальным для закаливания биосовместимых сплавов системы Ti–18Nb–xSi является интервал 1050...1150°C.

Ключевые слова: биосовместимые титановые сплавы, структура, твердость, силициды.

SUMMARY. The new biomedical Ti–18Nb–xSi alloys with a Si content of 0.6...1.2 wt.% are investigated in the as-cast state and after quenching in water at the temperatures from 800 to 1200°C. In these alloys the solid solution strengthening is supplemented with dispersion hardening by silicides, which occurs at certain temperature intervals. The rapid cooling after melting results in the obtaining of a partially quenched structure with dispersed secondary silicides and high hardness. Quenching at lower temperatures 800...1000°C leads to the increase of the amount and sizes of silicidic inclusions and to the depletion of the solid solution with silicon that ultimately reduces the hardness. At high quenching temperatures (> 1100°C) silicides are practically dissolved and hardness also decreased. Optimal quenching temperature range of Ti–18Nb–xSi alloys biocompatible alloys is 1050...1150°C.

Keywords: biocompatible titanium alloys, structure, hardness, silicides.

1. *Биоматериалы: анализ современных тенденций развития на основе данных об информационных потоках* / М. А. Тихоновский, А. Г. Шепелев, К. В. Кутний, О. В. Немашкало // Вопросы атом. науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2008. – № 1. – С. 166–172.
2. *Biocompatibility of Niobium Coatings* / R. Olivares–Navarrete, J. J. Olaya, C. Ramírez, and S. E. Rodil // Coatings. – 2011. – 1. – P. 72–87. DOI:10.3390/coatings1010072.
3. *Фірстов С. О.* Нове покоління матеріалів на базі титану // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т НАН України, 2004. – С. 609–616.
4. *Kim H. S., Kim W. Y., and Lim S. H.* Microstructure and elastic modulus of Ti–Nb–Si ternary alloys for biomedical applications // Scr. Mater. – 2006. – 54, № 5. – P. 887–891.
5. *Kim W. Y.* Microstructure and pseudoelasticity of Ti–Nb–Si based alloys with biocompatible alloying elements // Mat. Sci. Forum. – 2007. – 546–549. – P. 2151–2156.
6. *Кузьменко М. М.* Дослідження структури та механічних властивостей литих сплавів системи Ti–Si // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 1. – С. 45–48.
(*Kuzmenko M. M.* Structure and mechanical properties of cast Ti–Si alloys // Materials Science. – 2008. – 44, № 1. – P. 49–53.)
7. *Кузьменко М. М.* Вплив пластичного деформування на структуру та механічні властивості сплавів системи Ti–Si // Совр. проблемы физ. материаловедения. – К.: 2007. – Вып. 16. – С. 118–121.
8. *Оптимізація складу та термообробки литих біосумісних сплавів Ti–18Nb–xSi* / О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоменко, С. О. Фірстов // Доп. НАН України. – 2016. – № 2. – С. 63–69.
9. *Дослідження структури загартованих литих біосумісних стопів Ti–18Nb–xSi* / О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов // Металлофізика і новіші технології. – 2017. – 39, № 6. – С. 815–829.
10. *Bewlay V. P., Jackson M. R., and Bishop R. R.* The Nb–Si–Ti Ternary Phase Diagram: Determination of Solid-State Phase Equilibria in Nb- and Ti-Rich Alloys // J. Phase Equilib. – 1998. – 19, № 6. – P. 577–586.
11. *Носова Г. И.* Фазовые превращения в сплавах титана. – М.: Металлургия, 1968. – 180 с.
12. *Колачев Б. А.* Физическое материаловедение титана. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.

Одержано 12.02.2019