

УДК 669.295

**ВПЛИВ КРЕМНІЮ НА СТРУКТУРУ І ТВЕРДІСТЬ БІОМЕДИЧНИХ СПЛАВІВ Ti–18Nb–4Zr–xSi У ЛИТОМУ СТАНІ ТА ПІСЛЯ ГАРТУВАННЯ***О. М. ШЕВЧЕНКО, Л. Д. КУЛАК, М. М. КУЗЬМЕНКО,  
А. В. КОТКО, С. О. ФІРСТОВ**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Досліджено литі біомедичні сплави Ti–18Nb–4Zr–xSi з 0,5...1,5 wt.% кремнію. Гартували у воді при 900...1200°C з витримкою 5 min і 1 h. Виявлено, що нагрів сплавів під гартування призводить до розпаду нерівноважних фаз, вміст кремнію розподіляється між фазами у твердому розчині та силіцидами. Оскільки майже весь кремній зв'язується з цирконієм і титаном у силіциди, твердість використовуваних сплавів залежить переважно від кількості останніх і становить 26...28 HRC, досягаючи максимальних значень для сплавів евтектоїдного складу ~0,8...1,2 wt.% Si, де найбільше виділяються дисперсні силіциди. Зі збільшенням вмісту кремнію у заевтектоїдних сплавах зростають розміри силіцидів, а також формується більша кількість β-фази в литих, в результаті чого їх твердість помітно знижується. За низьких температур гартування 900...1000°C евтектоїдний розпад з виділенням відносно крупних стабільних (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si силіцидів спричиняє падіння твердості < 25 HRC. Під час гартування литих сплавів Ti–18Nb–4Zr–xSi за температур ≥ 1100°C формуються дисперсні силіциди, через що твердість евтектоїдних сплавів збільшується до 38...39 HRC. Зміни параметрів α''-фази свідчать про те, що під час гартування від 1200°C у результаті розчинення частини силіцидів кремній переходить у твердий розчин, при цьому також збільшується кількість крупних силіцидів на межах зерен і твердість загартованих сплавів знижується.

**Ключові слова:** біомедичні сплави Ti–Nb–Zr–Si, структура, силіциди, гартування, твердість.

The biomedical Ti–18Nb–4Zr–xSi alloys with a silicon content of 0.5...1.5 wt.% were investigated. Quenching in water was carried out in the temperature range of 900...1200°C with a holding time of 5 min and 1 h. Heating the as-cast alloys to quench temperatures leads to the disintegration of non-equilibrium phases; the silicon content is distributed between phases in the solid solution and silicides. Since almost all silicon binds to zirconium and titanium in silicides, the hardness of Ti–18Nb–4Zr–xSi alloys depends mainly on the quantity of silicides formed. The hardness of as-cast Ti–18Nb–4Zr–xSi alloys is 26...28 HRC and reaches the maximum values for the eutectoid composition of 0.8...1.2 wt.% Si, where the largest separation of disperse silicides takes place. The increase of silicon content in the hypereutectoid alloys leads to an increase in silicide sizes, as well to the formation of a greater amount of β-phase in the as-cast Ti–18Nb–4Zr–xSi alloys, and as a result, the hardness significantly decreases. At low quenching temperatures of 900...1000°C the complete eutectoid decomposition with the formation of relatively large, stable (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si silicides results in a reduction of hardness < 25 HRC. Quenching of the as-cast Ti–18Nb–4Zr–xSi alloys at the temperatures ≥ 1100°C causes the formation of dispersed silicides, which increases the hardness to 38...39 HRC in the alloys of eutectoid composition. Changes in the α''-phase parameters indicate that as a result of dissolution of a part of silicides on quenching at 1200°C silicon passes into a solid solution, while large silicides further increase at the

boundaries of grains, and so the hardness of the quenched Ti-18Nb-4Zr-xSi alloys decreases.

**Keywords:** *biomedical Ti-Nb-Zr-Si alloys, structure, silicides, quenching, hardness.*

**Вступ.** Останнім часом активно розробляють титанові сплави для імплантів на основі системи Ti-Nb-Si, у яких замість шкідливого  $\beta$ -стабілізатора ванадію використовують біосумісний ніобій [1, 2], а також як остеотропний елемент додатково вводять кремній [3, 4], що позитивно впливає на репаративні процеси у кістковій тканині. Досліджено потрібні сплави Ti-Nb-Si [5-9], в яких залежно від складу та оброблення досягнуто високі характеристики міцності. Поліпшеними механічними властивостями володіють сплави з  $\sim 18$  wt.% ніобію [5] та  $\sim 1$  wt.% кремнію [6, 7]. Вивчено особливості структури сплавів Ti-18Nb-xSi у литому стані і після гартування.

Щоб додатково зміцнити сплав Ti-18Nb-1Si, легують також біосумісним цирконієм, оптимальний вміст якого у сплавах Ti-18Nb-xZr-1Si становить  $\sim 4$  wt.% [9]. Він знижує розчинність кремнію у них і посилює виділення силіцидів. Нижче досліджено структуру і твердість сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi.

**Матеріали і методи випроб.** Електродуговою плавкою в аргоні на мідній водоохолоджуваній подині з невитратним вольфрамовим електродом отримали виливки сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi ( $x = 0...1,5$  wt.%) масою 25 g. Як шихтові матеріали використовували: титан марки VT1-0, листовий ніобій, йодидний цирконій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хімічної однорідності сплави переплавляли шість разів. Після виплавлення виливки зважували, зміни ваги порівняно зі шихтою були незначні. Виконали також їх спектральний аналіз.

Виливки завдовжки  $\sim 40$  mm та діаметром  $\sim 15$  mm розрізали на зразки  $d \sim 15$  mm,  $h \sim 10$  mm, які гартували у воді при  $900...1200^\circ\text{C}$  з витримкою 5 min і 1 h, плоскопаралельно шліфували для зняття до 1 mm поверхневого окисненого шару, вимірювали твердість HRC та HV, мікротвердість  $H_{\mu 100}$  і структурно досліджували методами оптичної (Jenaphot-2000), електронної сканувальної (Proton-21) і трансмісійної (JEOL JEM 100X) мікроскопії. Фазовий аналіз виконували методом рентгенівської дифракції, застосовуючи  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Результати обробляли у програмі PowderCell.

**Результати та їх обговорення.** У легованих ( $\alpha+\beta$ )-сплавах, до яких належать дослідні, не вся  $\beta$ -фаза перетворюється на  $\alpha$ -фазу під час охолодження від температури плавлення, і зберігається чітка дендритна структура (рис. 1).

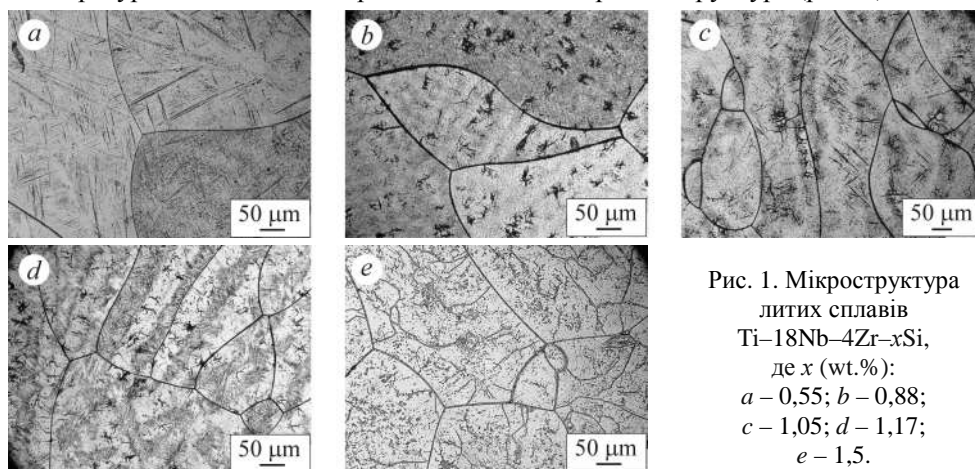


Рис. 1. Мікроструктура литих сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi, де  $x$  (wt.%):  
 $a - 0,55$ ;  $b - 0,88$ ;  
 $c - 1,05$ ;  $d - 1,17$ ;  
 $e - 1,5$ .

Fig. 1. Microstructure of as-cast Ti-18Nb-4Zr-xSi alloys, where  $x$  (wt.%):  
 $a - 0.55$ ;  $b - 0.88$ ;  $c - 1.05$ ;  $d - 1.17$ ;  $e - 1.5$ .

У литих сплавах за високих швидкостей охолодження під час кристалізації, як і під час мартенситних перетворень, можуть утворюватись метастабільні фази – продукти незавершеного  $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, [10]. Зі збільшенням вмісту кремнію – як евтектоїдного  $\beta$ -стабілізатора, що знижує температуру  $\beta \rightarrow \alpha$  та мартенситних перетворень, у литій структурі зростає кількість  $\beta$ -фази (рис. 2).

У системі Ti–Si відбуваються перетворення за участю силіцидів: перитектоїдне  $\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$  при  $1170^\circ\text{C}$  та евтектоїдне  $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$  при  $865^\circ\text{C}$ . Сполуку  $\text{Ti}_3\text{Si}$  вважають стабільним силіцидом, який формується згідно з діаграмою фазових рівноваг. Метастабільна Ti–Si діаграма [11] вказує на те, що у нерівноважних умовах перитектоїдне перетворення може пригнічуватись, і в структурі залишається  $\beta$ -фаза і  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  силіциди. Легування призводить до утворення складних силіцидів, підвищуючи температуру їх розпаду [6, 7, 9, 12], а отже, стабілізуючи.

Під час нагріву литих сплавів під гартування відбувається розпад нерівноважних фаз з перерозподілом кремнію у них і силіцидах [8, 9]. На їх властивості впливає як рівень легуваності фаз (твердорозчинне зміцнення), так і кількість та розміри силіцидів (дисперсійне тверднення). Методом растрової електронної мікроскопії, використовуючи мікроаналізатор “Proton-21”, досліджували розподіл кремнію у сплаві Ti–18Nb–4Zr–1,17Si, загартованому від  $1000^\circ\text{C}$  з витримкою 1 h (рис. 3). Тут досить чітко видно дрібні мартенситні пластини (середній розмір  $\sim 5 \mu\text{m}$ ) та щільно розподілені різного розміру силіцидні виділення. Аналогічну структуру має і загартований від  $900^\circ\text{C}$  (5 min та 1 h) сплав Ti–18Nb–4Zr–1,05Si. Згідно з даними локального рентгеноспектрального мікроаналізу у сплаві Ti–18Nb–4Zr–1,17Si після гартування при  $1000^\circ\text{C}$ , 1 h твердий розчин містить лише титан і ніобій (табл. 1). Цирконій і кремній зв’язані у складні силіциди. В структурі є також оксисиліциди, які можуть утворюватись під час термооброблення у контакті з окиснювачем.

Порівняльний аналіз відносних електронегативностей Полінга ( $\chi$ ) [13], розташованих за порядком збільшення, для компонентів сплавів системи Ti–Nb–Zr–Si (Zr, Ti, Nb, Si відповідно: 1,33; 1,54; 1,6; 1,9) свідчить, що цирконій хімічно спо-

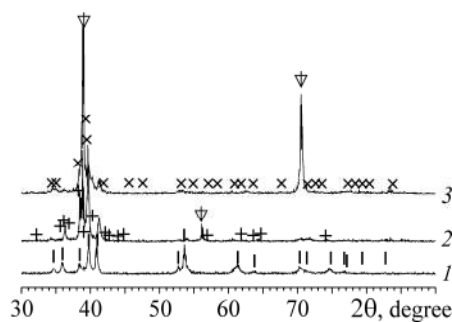


Рис. 2. Дифрактограми литих сплавів Ti–18Nb–4Zr– $x$ Si, де  $x$  (wt.%): 1 – 0,88; 2 – 1,17; 3 – 1,5. (| –  $\alpha''$ -фаза; ↓ –  $\beta$ -фаза; + –  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ; × –  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ).

Fig. 2. Diffractograms of as-cast Ti–18Nb–4Zr– $x$ Si alloys, where  $x$  (wt.%): 1 – 0.88; 2 – 1.17; 3 – 1.5. (| –  $\alpha''$ -phase; ↓ –  $\beta$ -phase; + –  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ; × –  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ).

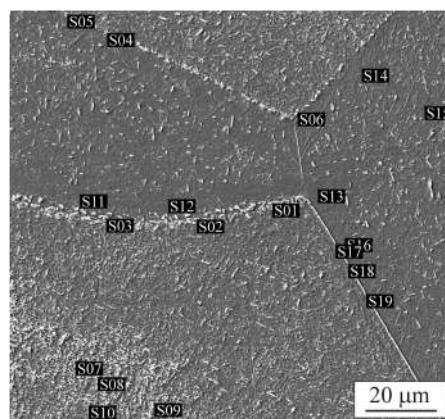


Рис. 3. Растрова електронна мікроскопія загартованого при  $1000^\circ\text{C}$  з витримкою 1 h сплаву Ti–18Nb–4Zr–1,17Si.

Fig. 3. Scanning electron microscopy of as-cast Ti–18Nb–4Zr–1.17Si alloy, quenched at  $1000^\circ\text{C}$  with a holding time of 1 h.

рідненіший з кремнієм, ніж титан та ніобій. Тому розчинність кремнію в обох модифікаціях цирконію дуже низька (в  $\alpha$ -Zr < 0,1%; в  $\beta$ -Zr < 0,2%) [14]. Таким чином, у сплавах, легованих цирконієм, зв'язуватиметься з кремнієм у силіциди в першу чергу цирконій, який під час легування (4...4,5 wt.%) може весь увійти до складу  $Zr_5Si_3$  силіциду, якщо вміст кремнію у сплавах Ti-18Nb-4Zr-xSi становитиме ~ 0,8 wt.%. За меншого його вмісту частина цирконію залишиться у твердому розчині, а за вмісту > 0,8 wt.% утворюватимуться складні силіциди з цирконієм і титаном.

Таблиця 1.

Місце аналізу	at.%					wt.%					
	O	Si	Ti	Zr	Nb	O	Si	Ti	Zr	Nb	
Силіциди на межах зерен	S01		29,7	48,8	21,5			16,3	45,6	38,2	
	S02		28,6	50,5	20,9			15,7	47,1	37,2	
	S03		31,7	44,1	24,3			17,1	40,5	42,5	
	S04		30,4	44,9	24,7			16,2	40,9	42,9	
	S05		23,9	58,1	18,0			13,2	54,6	32,2	
	S06		31,7	43,2	25,1			17,0	39,4	43,6	
Оксиди і оксисиліциди в середині зерна	S07	20,9		69,2		9,9	7,3		72,6		20,1
	S08	37,1	4,6	51,6		6,7	15,5	3,4	64,7		16,3
	S09	1,0		89,0		10,0	0,3		81,9		17,8
	S10	32,0		59,9		8,0	12,4		69,5		18,1
Матриця біля меж і в середині зерна	S11			88,6		11,4			80,0		20,0
	S12			88,6		11,4			80,1		19,9
	S13			89,0		11,0			80,7		19,3
	S14			89,5		10,5			81,5		18,5
	S15			89,4		10,6			81,2		18,8
	S16			89,5		10,5			81,4		18,6
Оксисиліциди на межі зерна	S17	7,6	12,7	62,2	9,9	7,7	2,4	7,0	58,7	17,8	14,1
	S18	6,1	19,5	51,0	16,8	6,6	1,9	10,4	46,7	29,3	11,8
	S19	14,3	11,9	57,2	9,5	7,2	4,7	6,9	56,7	17,9	13,8

Склад одного з проаналізованих силіцидів (S05; табл. 1) у загартованому від 1000°C сплаві Ti-18Nb-4Zr-1,17Si близький до  $(Ti,Zr)_3Si$ . В інших вміст кремнію і цирконію підвищений, що за найбільшої їх концентрації (S06) відповідає силіциду  $(Ti,Zr)_2Si$ , при цьому кількість атомів цирконію у металевій частині цього силіциду досягає ~ 40%, але рентгенографічно його у сплавах Ti-18Nb-4Zr-xSi не виявили. Середній атомний склад силіцидів  $(Ti,Zr)_{70}Si_{30}$  не збігається з хімічною формулою  $(Ti,Zr)_5Si_3$ , тому вони можуть мати складну будову: ядро первинного силіциду  $(Ti,Zr)_5Si_3$  внаслідок дифузійних процесів і перетворень (перитектоїдної реакції) виявляється в оточенні оболонки зі стабільнішого силіциду  $(Ti,Zr)_3Si$ .

Досліджуючи вплив кремнію на структуру і властивості сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi, слід ураховувати те, що його вміст розподіляється між фазами у твердому розчині та силіцидами (табл. 2; рис. 4). Різне охолодження від достатньо високих температур під час кристалізації сприяє фіксації у литих сплавах метастабіль-

них  $\alpha''$ - та  $\beta$ -фаз, а також значної кількості дефектів структури і виділенню на них складних дисперсних силіцидів. Вільний кремній може концентруватися в  $\beta$ -фазі, де він розчинніший. Параметр ґратки  $\beta$ -фази зі зростанням вмісту кремнію у цих сплавах зменшується (рис. 4*a, b*). Зокрема, змінюються такі параметри  $\alpha''$ -фази:  $a$  росте, а  $c$  і  $b$  зменшуються (при цьому суттєво – співвідношення  $b/a$ ) (табл. 2). А, як відомо, у сплавах титану з підвищенням вмісту  $\beta$ -стабілізаторів значно викривляється гексагональна ґратка  $\alpha$ -твердого розчину під час гартування і відбуваються подібні зміни орторомбічної фази [15].

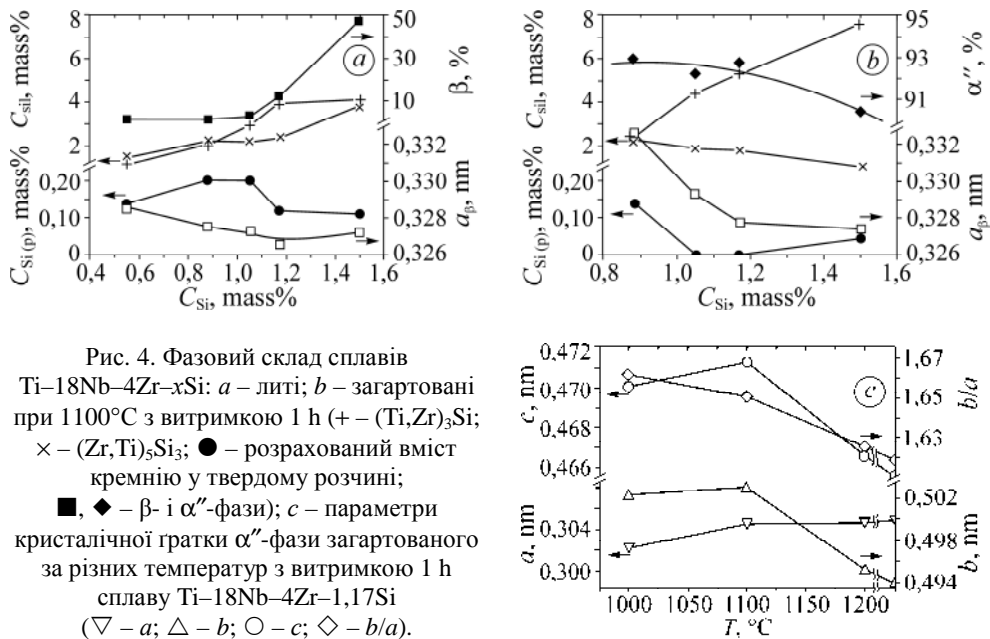


Fig. 4. Phase compositions of Ti-18Nb-4Zr-xSi alloys: *a* – as-cast; *b* – quenched at 1100°C with a holding time of 1 h (+ – (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si; × – (Zr,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; ● – calculated silicon content in the solid solution; ■, ◆ –  $\beta$ - and  $\alpha''$ -phases); *c* – the  $\alpha''$ -phase crystal lattice parameters of the Ti-18Nb-4Zr-1.17Si alloy quenched at different temperatures with a holding time of 1 h (▽ –  $a$ ; △ –  $b$ ; ○ –  $c$ ; ◇ –  $b/a$ ).

Майже весь кремній зв'язується з цирконієм і титаном у силіциди (рис. 4) і твердість дослідних сплавів (рис. 5) залежить переважно від їх вмісту. У твердому розчині сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi залишається  $\leq 0,2\%$  Si (табл. 2), причому у литих його більше, ніж у гартованих. У результаті твердість литих сплавів порівняно невисока (рис. 5*a*) (на рис. 5*b* інтервал значень твердості у вихідному литому позначено штриховими лініями). Простежується кореляція зміни мікротвердості основної  $\alpha''$ -фази з вмістом силіцидів, тому можна стверджувати, що зміцнення  $\alpha''$ -мартенситу обумовлене дисперсними силіцидами (рис. 5*a*). За вмісту 0,6 wt.% кремнію виділених силіцидів небагато (табл. 2), твердість не досягає максимуму (рис. 5). А за його вмісту 0,8...1,2 wt.% у литих сплавах твердість максимальна та майже не змінюється (рис. 5*a*). Вочевидь, за концентрації кремнію, близької до евтектоїдної, найбільше виділяються дисперсні силіциди. Подальше збільшення його кількості призводить до зростання розмірів силіцидів, і приріст мікротвердості  $\alpha''$ -фази незначний. Загальна твердість литих сплавів за вмісту  $> 1,2\%$  Si помітно знижується через утворення більшої кількості  $\beta$ -фази (рис. 5*a*).

Повний силіцидний розпад з виділенням крупних, стабільних при низьких температурах гартування 900...1000°C (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si, силіцидів призводить до значно-

го падіння твердості (рис. 5b). Під час нагрівання сплавів до температур  $\geq 1100^\circ\text{C}$  силіциди починають розчинятися. Високотемпературне “розчинення” – це перитектоїдне перетворення з трансформацією силіцидів  $(\text{Ti,Zr})_3\text{Si} \rightarrow \beta + (\text{Zr,Ti})_5\text{Si}_3$ . Як відомо, атоми заміщення дифундують швидше вздовж меж зерен та дефектів структури [16]. Коефіцієнт дифузії кремнію у титані  $D_{\text{Si}}$  значно вищий, ніж титану  $D_{\text{Ti}}$ , що пов’язано з впливом розміру атомів на дифузію елементів у  $\beta$ -Ti, досить великою різницею між атомними радіусами Ti (1,44 Å) та Si (1,18 Å) [17]. Внаслідок кластерного скупчення атомів кремнію [18] біля дефектів під час охолодження його надлишок знову виділяється у мартенситних пластинах у вигляді дисперсних силіцидів, а також межами зерен на термодинамічно стійкіших крупних силіцидах, що призводить до ще більшого їх зростання (рис. 6).

Таблиця 2.

Si, wt. %	Гартування	Фазовий склад							
		$\alpha''$				$\beta$		$(\text{Ti,Zr})_3\text{Si}$	$(\text{Zr,Ti})_5\text{Si}_3$
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	wt. %	<i>a</i> , Å	wt. %		
		Å			wt. %				
0	Литий сплав	2,9921	5,0562	4,6916	100				
0,55		3,0196	4,9858	4,6743	96,2	3,2858	1,2	1,11	1,45
0,88		3,0340	4,9916	4,6756	94,8	3,2749	0,9	2,05	2,2
1,05		3,0461	4,9490	4,6687	92,5	3,2722	2,4	2,91	2,17
1,17		3,0489	4,9374	4,6564	81,8	3,2663	11,8	3,96	2,35
1,5		3,0505	4,9515	4,6598	44,4	3,2722	47,7	4,11	3,81
1,05	900°, 5 min	3,0060	5,0468	4,6973	93,7	3,2844	0,3	4,73	1,22
	900°, 1 h	3,0173	5,0622	4,7070	93,7	3,2810	0,4	5,86	
0,55	1000°, 1 h	3,0009	5,0569	4,6983	97,5			2,51	0
1,17		3,0234	5,0234	4,7013	92	3,2852	0,9	7,09	0
0,88	1100°, 1 h	3,0186	5,0993	4,7214	92,9	3,3263	2,5	2,33	2,28
1,05		3,0258	5,0295	4,7093	92,2	3,2934	1,5	4,44	1,9
1,17		3,0459	5,0299	4,7130	92,7	3,2778	0,2	5,31	1,81
1,5		3,0269	4,9915	4,6825	90,4	3,2747	0,9	7,62	1,07
1,17	1200°, 1 h	3,0464	4,9521	4,6662	93,8			1,76	4,47

Під час утворення дисперсніших силіцидів за гартування литих сплавів Ti–18Nb–4Zr–xSi від 1100...1200°C твердість збільшується суттєвіше, ніж за низьких температур. Але зміни параметрів кристалічної ґратки  $\alpha''$ -фази у сплаві Ti–18Nb–4Zr–1,17Si свідчать про те, що в результаті часткового розчинення силіцидів при 1200°C кремній після гартування залишається також і у твердому розчині (див. рис. 4c). Твердість при цьому знижується до значень для литого стану (рис. 5a, b). Орторомбічний мартенсит у литому сплаві відповідає гартуванню при  $T \sim 1225^\circ\text{C}$  (див. рис. 4c).

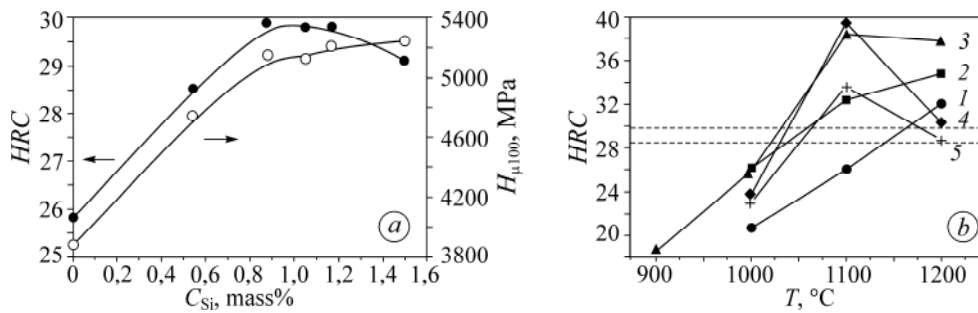


Рис. 5. Твердість литих (а) і загартованих (б) сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi.  
 (а: ● – твердість HRC; ○ – мікротвердість  $H_{\mu 100}$  основної  $\alpha''$ -фази;  
 б: 1 –  $x = 0,55$  wt.% Si; 2 – 0,88; 3 – 1,05; 4 – 1,17; 5 – 1,5).

Fig. 5. Hardness of as-cast (a) and quenched (b) Ti-18Nb-4Zr-xSi alloys, where .  
 (a: ● – hardness HRC; ○ – microhardness  $H_{\mu 100}$  of the main  $\alpha''$ -phase;  
 b: 1 –  $x = 0.55$  wt.%; 2 – 0.88; 3 – 1.05; 4 – 1.17; 5 – 1.5).

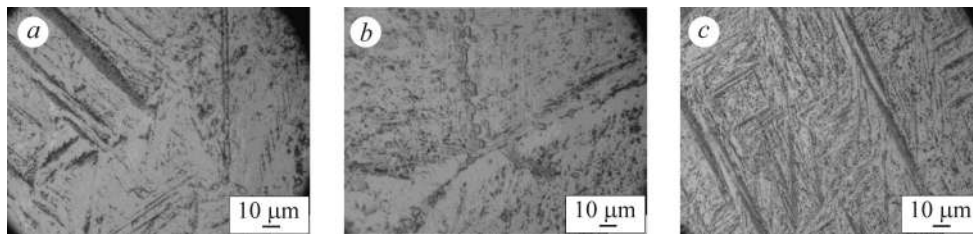


Рис. 6. Мікроструктура сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi, загартованих від 1100 (а, б) і 1200°C (с, d):  
 а, с – доевтектоїдні ( $x < 1\%$ );  
 б, d – заевтектоїдні ( $x > 1\%$ ).

Fig. 6. Microstructure of Ti-18Nb-4Zr-xSi alloys, quenched at 1100 (a, b) and 1200°C (c, d):  
 а, с – preeutectoid ( $x < 1\%$ );  
 б, d – hypereutectoid ( $x > 1\%$ ).

За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії вивчали зміну морфології мартенситу і виділення дисперсних силіцидів у загартованих сплавах Ti-18Nb-4Zr-xSi (рис. 7). Морфологія і субструктура мартенситу залежать від температури початку мартенситного перетворення і особливостей зсувної деформації, що визначає перехід від ковзання до двійникування [19]. Ці чинники, у свою чергу, залежать від вмісту легувального елемента (у дослідних сплавах – кремнію), швидкості охолодження, релаксаційних процесів. Пластинчастий мартенсит, на відміну від масивного, утворюється у сплавах з підвищеним вмістом легувального елемента ( $\geq 1$  wt.% Si) за нижчих температур гартування (рис. 7а), в умовах, коли хід релаксаційних процесів ускладнений. За вищої концентрації у твердому розчині кремнію (1200°C) формується двійникова субструктура мартенситу (рис. 7с).

Під час гартування від 900°C зафіксували велику кількість силіцидів різного розміру ( $\leq 0,5 \mu\text{m}$ ), розподілених між дрібними, по-різному орієнтованими, голко- та лінзоподібними пластинами мартенситу (рис. 7а). Крупні силіцидні частинки мають фрагментарну зернисту будову, що свідчить про незавершеність перитектоїдного перетворення  $(\text{Zr}, \text{Ti})_5\text{Si}_3 + \beta \rightarrow (\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$  з формуванням стабільніших силіцидів у результаті нагріву литих сплавів під гартування. За вищих тем-

ператур гартування морфологія мартенситу змінюється на двійникову, кремній частково переходить у твердий розчин та знову виділяється у двійникових пластинах у вигляді рівномірно і щільно розташованих дуже дисперсних силіцидів (рис. 7b, c), що призводить до дисперсійного тверднення (див. рис. 5b).

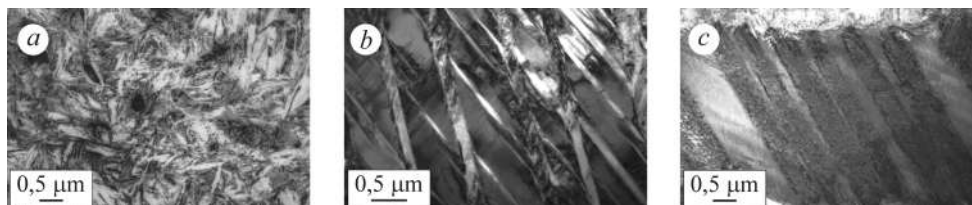


Рис. 7. Трансмісійна електронна мікроскопія загартованих з витримкою 1 h сплавів Ti-18Nb-4Zr-1,05Si (a) і Ti-18Nb-4Zr-1,17Si (b, c) (a – 900°C; b – 1100; c – 1200).

Fig. 7. Transmission electron microscopy of the quenched Ti-18Nb-4Zr-1.05Si (a) and Ti-18Nb-4Zr-1.17Si alloys (b, c) (a – 900°C; b – 1100; c – 1200) with a holding time of 1 h.

### ВИСНОВКИ

У литих доевтектоїдних сплавах Ti-18Nb-4Zr-xSi зі збільшенням вмісту кремнію кількість β-фази зростає від 1 до 2%, а в сплаві Ti-18Nb-4Zr-1,5Si – до ~48%. У нерівноважній структурі литих Ti-18Nb-4Zr-xSi сплавів присутні також α''-фаза та різного розміру складні силіциди: метастабільні (Zr,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> і стабільні (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si. Їх твердість за вмісту кремнію 0,5... 1,5 wt.% становить 26...28 HRC і досягає максимальних значень для складу, наближеного до евтектоїдного 0,8... 1,2 wt.% Si.

Нагрів литих сплавів під гартування спричиняє розпад нерівноважних фаз. За низьких температур ≤ 1000°C змінюється тип силіцидів на стабільні (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si і зростають їх розміри, майже весь кремній зв'язується з цирконієм і титаном у силіциди. Твердість порівняно з вихідним литим станом знижується до < 25 HRC. Під час гартування сплавів Ti-18Nb-4Zr-xSi у високотемпературній області (≥ 1100°C) утворюються дисперсніші силіциди, через що твердість збільшується до 38...39 HRC за вмісту 0,8...1,2 wt.% Si. За цих температур відбувається перитектоїдне перетворення з трансформацією силіцидів (Ti,Zr)<sub>3</sub>Si → β + (Zr,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. У сплавах з великим вмістом кремнію (> 1,2 wt.%) при T ≥ 1100°C він частково переходить у твердий розчин, при цьому також збільшуються розміри термодинамічно стійкіших крупніших силіцидів на межах зерен, внаслідок чого твердість загартованих сплавів падає.

1. *Mechanical and biological properties of Ti-(0..25 wt.%) Nb alloys for biomedical implants application* / Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen // *Regenerative Biomaterials*. – 2020. – 7, № 1. – P. 119–127.
2. *Biocompatibility of niobium coatings* / R. Olivares-Navarrete, J. J. Olaya, C. Ramírez, and S. E. Rodil // *Coatings*. – 2011. – № 1. – P. 72–87.
3. *Kim H. S., Kim W. Y., and Lim S. H. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications* // *Scr. Mat.* – 2006. – 54, № 5. – P. 887–891.
4. *Kim W. Y., Kim H. S., and Yeo I. D. Low elastic modulus β Ti-Nb-Si alloys for biomedical applications* // *Mat. Sci. Forum.* – 2006. – 510–511. – P. 858–861.
5. *Влияние содержания Nb на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов Ti-xNb-1,25Si* / Л. Д. Кулак, Н. А. Крапивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова, Т. П. Терещенко // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. – К.: Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, 2015. – 21. – С. 38–46.



6. *Formation of silicides and their influence on the structure and properties of cast alloys of the Ti–18Nb–xSi System for biomedical purposes* / O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 4. – P. 577–584.
7. *Дослідження впливу термообробки на структуру і властивості біосумісних стопів Ti–18Nb–xSi* / О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль, А. В. Котко, Н. В. Ульянович, О. О. Півень, Т. П. Рубан, С. О. Фірстов // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2021. – **43**, № 7. – С. 887–907.
8. *Role of silicon in the microstructural development and properties of Ti–15Nb–xSi alloys for biomedical applications* / A. M. G. Tavares, E. A. Souza, M. S. C. Silva, G. R. L. Matos, W. W. Batista, and S. A. S. Araujo Souza // *Mat. Res.* – 2021. – **24**, № 3. – e20200417. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0417>
9. *Вплив легування цирконієм на структуру та твердість загартованого литого біосумісного стопу Ti–18Nb–1Si* / О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2020. – **42**, № 2. – С. 237–249.
10. *Титановые сплавы. Metallografia титановых сплавов*. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
11. *Fiore M., Neto F. B., and Azevedo C. R. F. Assessment of the Ti-rich corner of the Ti–Si phase diagram using two sublattices to describe the Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase* // *Metallurgy and Materials – REM, Int. Eng. J.* – 2017. – **70**, № 2. – P. 201–207. <https://doi.org/10.1590/0370-44672016700073>
12. *Bewlay B. 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.
13. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 87<sup>th</sup> Ed.* / Ed. D. R. Lide. – Taylor & Francis: CRC Press, 2007. – P. 9.77.
14. *Okamoto H. The Si–Zr (Silicon–Zirconium) system* // *J. Phase Equilib.* – 1990. – **11**, № 5. – P. 513–519.
15. *Dobromyslov A. V. and Elkin V. A. The orthorhombic α''-phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups* // *Mat. Sci. and Eng., A*. – 2006. – **438–440**. – P. 324–326.
16. *Balluffi R. W. Grain boundary diffusion mechanisms in metals* // *Metallurgical Transact., B*. – 1982. – **13**, № 4. – P. 527–553.
17. *Iijima Y., Lee S. Y., and Hirano K. I. Diffusion of silicon, germanium and tin in β-titanium* // *Philos. Mag., A*. – 1993. – **68**, № 5. – P. 901–914.
18. *Cooperative effect of silicon and other alloying elements on creep resistance of titanium alloys: insight from first-principles calculations* / Y. Li, Y. Chen, J.-R. Liu, Q.-M. Hu, and R. Yang // *Sci. Rep.* – 2016. – **6**, № 1. – 30611. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep30611>
19. *Banerjee S. and Krishnan R. Martensitic transformation in Zr–Ti alloys* // *Metallurgical Transact., B*. – 1973. – **4**, № 8. – P. 1811–1819.

Одержано 02.09.2021