



УДК 669.295

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.02.062>

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко,
Г. Є. Хоменко, академік НАН України С. О. Фірстов

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

E-mail: omshev@ukr.net

Оптимізація складу та термообробки литих біосумісних сплавів $Ti-18Nb-xSi$

Досліджено литі сплави системи $Ti-Nb-Si$ з вмістом кремнію до 2% у порівнянні з бінарним сплавом $Ti-1\%Si$. Вивчено вплив кремнію та температури гартування на структуру і твердість даних сплавів. Показано, що у сплаві $Ti-1\%Si$ та потрібних сплавах $Ti-18Nb-xSi$ ($x = 0,6 \div 1,2\%$) при гартуванні залежно від температури утворюється мартенситна структура різної морфології та дисперсності. В бінарному сплаві формується крупнопластинчаста або масивна α -фаза, тоді як ніобій сприяє появі α'' -мартенситу та переходу до тонкопластинчастої пакетної чи голчастої лінозподібної його форм. Рентгенофазовий аналіз показав наявність у сплавах також силіцидів Ti_3Si , кількість яких залежить від вмісту кремнію і температури гартування. Максимальна твердість досягається при вмісті кремнію 0,8–1,1% і температурах гартування 1100–1200 °С.

Ключові слова: сплави титану, $Ti-Si$, гартування, структура, мартенсит, силіциди, твердість.

В останні десятиліття велика увага була приділена дослідженню перспективних сплавів на основі системи $Ti-Si$, в яких залежно від складу та обробки можливо досягти підвищених характеристик міцності, зносостійкості та ін. [1–4]. За результатами аналізу діаграм фазових рівноваг виявлено схожість систем $Ti-Si$ та $Fe-C$, що дає можливість формувати в титанових сплавах на основі $Ti-Si$ структури, подібні сталям та чавунам [5]. Були встановлені особливості фазових переходів та впливу кремнію на механічні властивості титану [6]. Проводились дослідження сплавів $Ti \sim 2,5\%$ (мас.) Si , додатково легованих алюмінієм та цирконієм, з метою виявлення закономірностей впливу легуючих елементів на їх структуру та властивості після гартування [7].

© О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоменко, С. О. Фірстов, 2016

Як біологічно сумісні також привертають до себе увагу доевтектичні сплави Ti–Nb–Si. Особливості структуроутворення даних сплавів ще недостатньо вивчені. Властивості сплавів на основі системи Ti–Si насамперед визначаються вмістом кремнію, морфологією і розподілом силіцидів. У разі перевищення вмісту кремнію > 2% (мас.) різко знижується пластичність, що пов'язано з утворенням суцільного каркаса силіцидів по границях зерен або евтектичних колоній. Показано [8], що $\sigma_{\text{в}}$ деформованих сплавів на основі Ti–Si практично не залежить від вмісту кремнію в діапазоні концентрацій 2–6% (мас.). У зв'язку з цим вбачається доцільним дослідження сплавів системи Ti–Nb–Si з вмістом кремнію до 2% з метою оптимізації структури після термообробки і механічних характеристик.

Методом електродугової плавки були отримані сплави Ti–18Nb– x Si ($x = 0; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2\%$ (мас.)) та для порівняння, як еталонний, бінарний сплав Ti–1% (мас.) Si. Досліджували мікроструктуру литого металу, а також структуру після гартування у воду з температур 1000, 1100, 1200 °С (витримка 1 год), проводили вимірювання твердості і рентгенофазовий аналіз.

У структурі литих сплавів Ti–18Nb– x Si зі збільшенням вмісту кремнію спостерігається посилення ліквідаційної неоднорідності. Застосована витримка 1 год при температурах гартування 1000–1200 °С практично вирівнює структуру, частково замінюючи дифузійний відпал.

На рис. 1 і 2 зображені мікроструктури сплавів Ti–18Nb– x Si, загартованих від температур 1100 та 1200 °С. Після гартування структура всіх сплавів складається з мартенситних пластин, що значно відрізняються за своїм типом. Вплив кремнію в системі Ti–Nb–Si проявляється, в тому числі, в його модифікувальній дії на структуру: в загартованих з 1100 °С сплавах зменшується зерно і, відповідно, розміри мартенситних пластин (стають більш дисперсними), а також змінюється морфологія мартенситу (див. рис. 1). Менший вміст кремнію приводить до утворення мартенситу пластинчастого типу: пакетів тонких паралельних пластин, збільшення яких, не зустрічаючи перешкод, продовжується до границь зерен, тому за довжиною вони майже дорівнюють величині зерна. В проміжках первинних пластин, перпендикулярно їм, виникають більш дисперсні, також між мартенситними пластинами знаходиться залишкова високотемпературна β -фаза. При збільшенні вмісту кремнію пластини мартенситу потовщуються, довжина їх зменшується, розташування стає більш хаотичним, під різними кутами. Структура виглядає голчастою, або нагадує “корзинове” переплетення, самі мартенситні пластини набувають лінзоподібної форми.

Нагрів сплавів Ti–18Nb– x Si до температури гартування 1200 °С приводить до повного розчинення силіцидів. Весь кремній переходить у твердий розчин, і в результаті спостерігається сильний ріст зерна (див. рис. 2). Зерна при цьому рівноосьові, границі зерен тонкі, чисті від виділень (див. рис. 2, в, з). Морфологія мартенситу також змінюється, вона являє собою зигзагоподібне сполучення чітко орієнтованих лінзоподібних пластин. Розміри пластин збільшуються, між крупними первинними рейками мартенситу розташовані сполучення дрібніших пластин (див. рис. 2, з). На рис. 2, б у великих мартенситних пластинах видно середню лінію (мідриб), а також внутрішню тонку двійникову структуру.

Структура подвійного модельного сплаву Ti–1% (мас.) Si, виплавленого та загартованого за тих самих умов, що й досліджувані Ti–18Nb– x Si сплави, значно відрізняється (рис. 3). Мікроструктура цього сплаву, загартованого з температури 1000 °С, складається переважно з масивної крупнопластинчастої мартенситної фази (див. рис. 3, а). По границях пластин є округлі точкові виділення силіцидів, а також видовжені прошарки залишкової високотемпературної β -фази. Пластини α -фази розташовані паралельно та під кутами май-

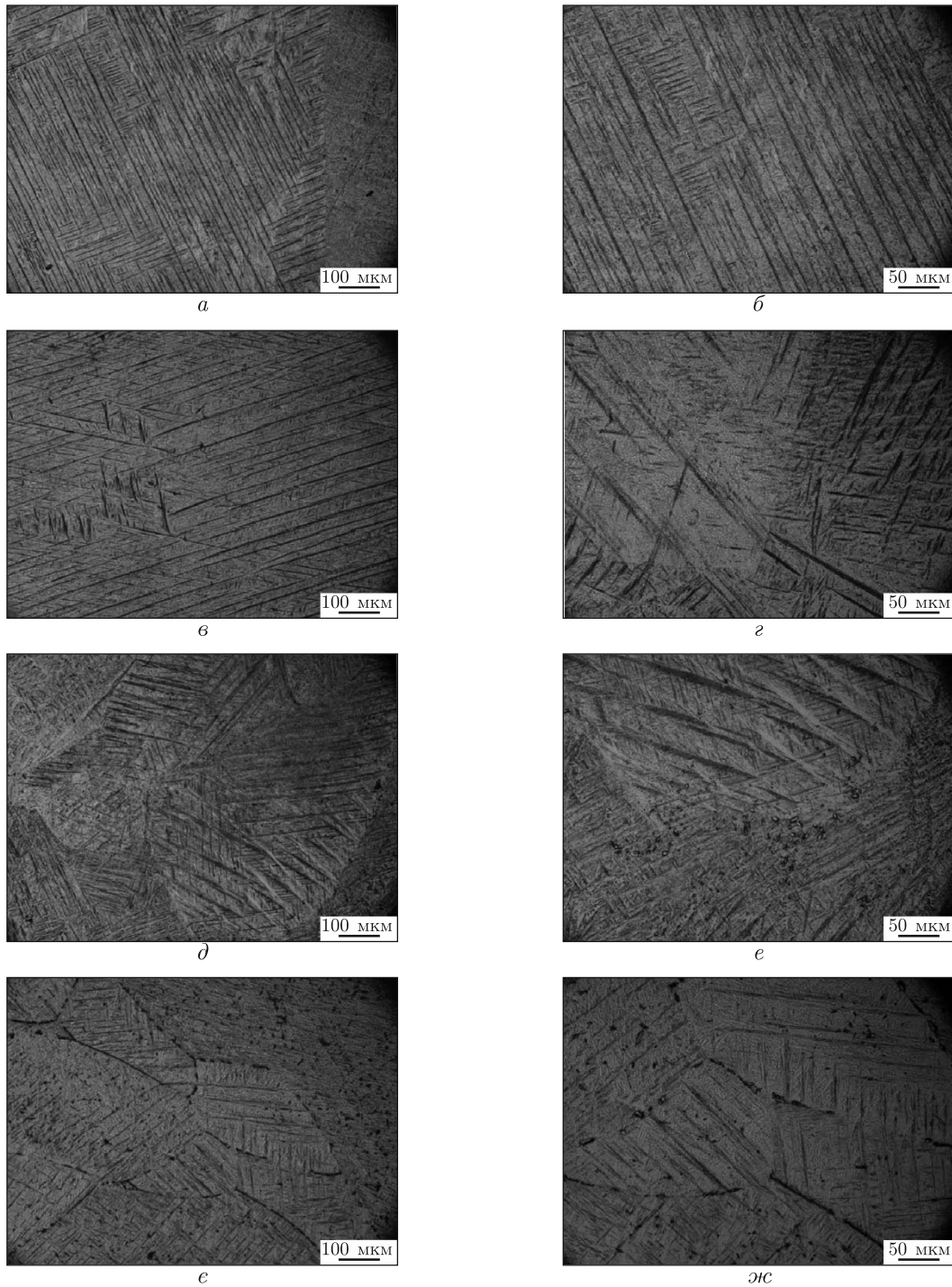


Рис. 1. Структура сплавів Ti-18Nb-xSi , загартованих від $T = 1100^\circ\text{C}$ у воду, витримка 1 год:
a, б – $x = 0,6\%$; *в, г* – $x = 0,8\%$; *д, е* – $x = 1,0\%$; *е, жс* – $x = 1,2\%$

же 60° , утворюючи чітке переплетення. Гартування з більш високої температури приводить до стабілізації більшої кількості високотемпературної β -фази (рис. 3, б), морфологію α -фази у цьому випадку можна характеризувати як суміш пластинчастого і масивного мартен-

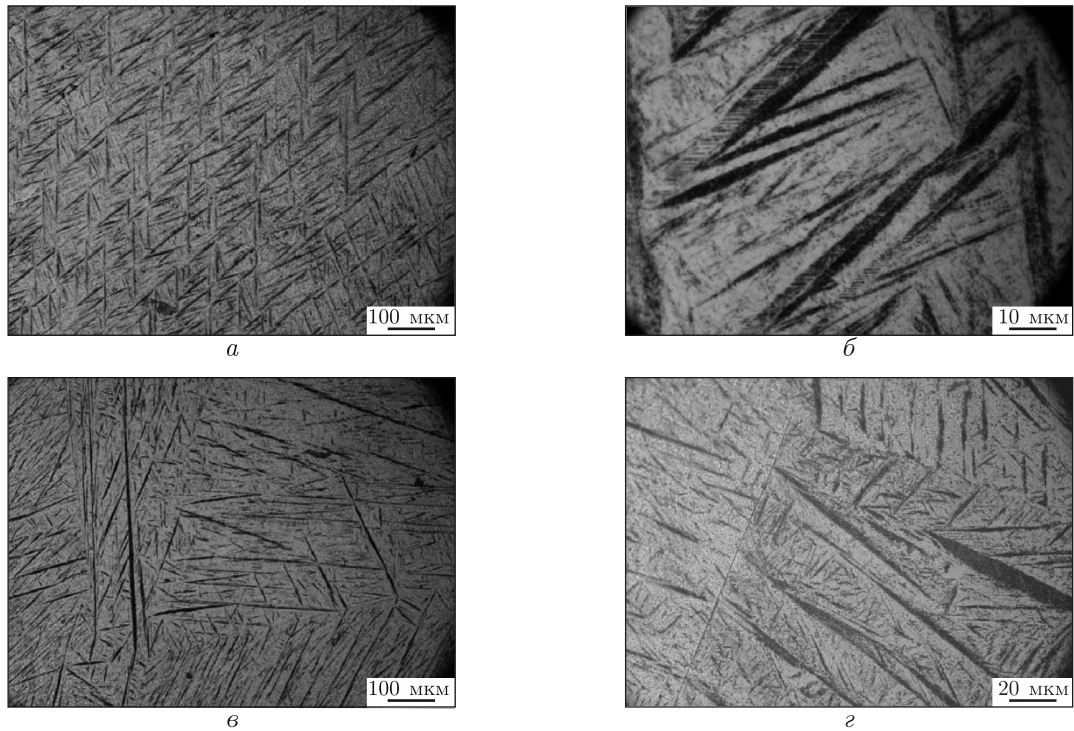


Рис. 2. Структура сплавів Ti–18Nb–xSi, загартованих від $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ у воду:
 а, б – $x = 0,6\%$; в, г – $x = 1,2\%$

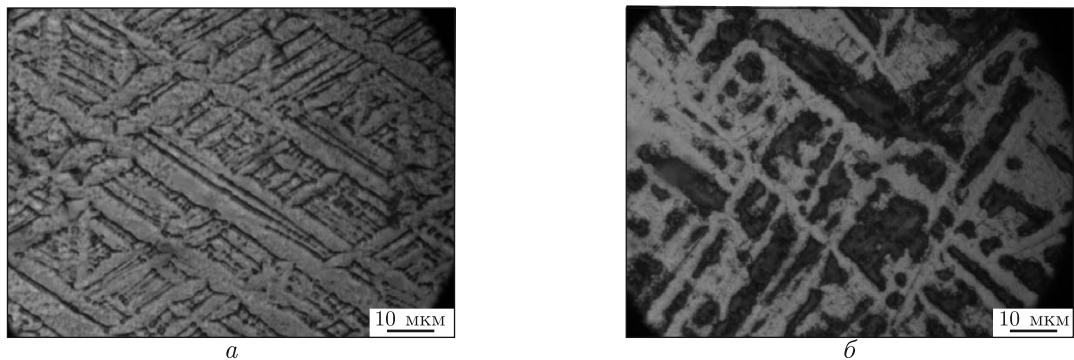


Рис. 3. Мікроструктура загартованого сплаву Ti–1% (мас.) Si:
 а – $T_{\text{гарт}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T_{\text{гарт}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

ситу. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, подвійний сплав після гартування з температури $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ містить α - та β -фази, а також Ti_3Si . Все це вказує на нестабільність мартенситної структури бінарного Ti–1% Si сплаву, внаслідок чого відбувається розпад пересиченого твердого розчину з виділенням силіцидної фази вже при гартуванні, що збігається з наведеними раніше даними [7].

Рентгенофазовий аналіз сплавів Ti–18Nb–xSi, загартованих з температур 1100 і $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, показав наявність в них α'' -, β -фаз і силіцидів Ti_3Si . При вмісті кремнію $0,8\%$ спостерігається тільки невелика кількість Ti_3Si , а зі збільшенням вмісту кремнію відповідно зростає й інтенсивність ліній цього силіциду. Гартування від різних температур змінює також фа-

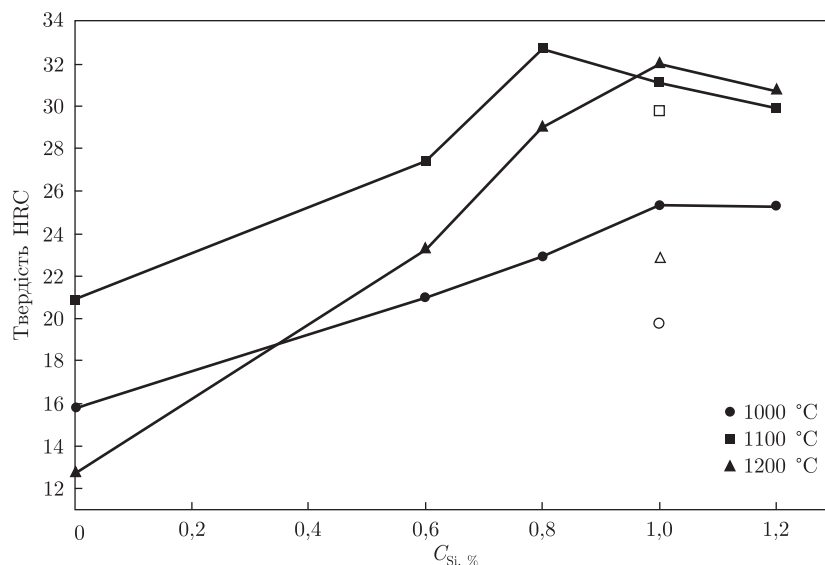


Рис. 4. Твердість сплавів Ti–18Nb–xSi залежно від вмісту кремнію і температури гартування (○, □, △ — сплав Ti–1%Si)

зовий склад (співвідношення α'' -, β -фаз і кількість силіцидів), що, в свою чергу, приводить до зміни твердості (рис. 4).

При вмісті кремнію 0,6% силіциди металографічно не виявляються (див. рис. 1, а, б); при вмісті кремнію 0,8% вже можна помітити окремі дрібні виділення (див. рис. 1, в, г). В мікроструктурі сплаву з вмістом кремнію 1% силіциди з'являються у вигляді скупчень і розсіпів поблизу границь зерен (див. рис. 1, д, е). Підвищення вмісту кремнію до 1,2% викликає збільшення кількості та розмірів силіцидів, що розташовуються як на границях, так і в самих зернах (див. рис. 1, е, ж). Проте слід зазначити, що вміст кремнію 1,2% в сплавах Ti–18Nb–xSi ще не приводить до утворення суцільної сітки силіцидів по границях зерен.

Простежується кореляція між відмінностями в структурі загартованих досліджуваних сплавів і значеннями їх твердості. У діапазоні концентрацій кремнію від 0 до ~0,6% відбувається поступове зростання твердості, пов'язане з підвищенням вмісту кремнію в твердому розчині. При перевищенні межі розчинності починається виділення зміцнювальної фази — дисперсних силіцидів, що виявляється в більш різкому збільшенні твердості. Сплави Ti–18Nb–xSi найбільшу твердість після гартування мають при вмісті кремнію 0,8 – 1,0%, при вищих його значеннях твердість або практично не змінюється ($T_{\text{гарт}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), або навіть знижується. Якщо вміст кремнію перевищує 1%, збільшується розмір окремих силіцидів. Можна припустити, що при цьому проходить перерозподіл кремнію і зростання великих силіцидів відбувається за рахунок збіднення кремнієм твердого розчину та часткового розчинення дрібних силіцидів, що й призводить до зниження твердості.

Таким чином, у загартованих литих сплавах Ti–18Nb–xSi максимальна твердість досягається при вмісті кремнію 0,8 – 1,1% і температурах гартування 1100–1200 °C. За умов нагріву під гартування до 1000 °C неможливо перевести більшість кремнію у твердий розчин, розчинивши первинні силіциди, що виділилися в процесі кристалізації та охолодження, і тим самим підвищити твердість. У бінарному сплаві Ti–1%Si та потрійних сплавах Ti–18Nb–xSi ($x = 0,6 \div 1,2\%$) при гартуванні утворюється мартенситна структура різної морфології та дисперсності. Мартенситна структура бінарного сплаву системи Ti–Si хара-

ктеризується нестабільністю, в результаті чого в процесі гартування відбувається розпад пересиченого твердого розчину з виділенням дисперсних силіцидів та формуванням крупнопластинчастої або масивної α -фази. Наявність у сплавах на основі Ti–Si ніобію сприяє появі при гартуванні орторомбічного α'' -мартенситу та переходу до тонкопластинчастої пакетної чи голчастої лінзоподібної його форм. Одержані дані показують, що в сплавах системи Ti–Nb–Si зміна режимів гартування значною мірою впливає на фазовий склад, морфологію та дисперсність структури і, відповідно, властивості.

Цитована література

1. Свечников В. Н., Кочержинский Ю. А., Юрко Л. М. и др. Диаграмма состояния системы титан–кремний // Докл. АН СССР. – 1970. – **193**, № 2. – С. 393–396.
2. Flower H. M., Swann P. R., West D. R. F. Silicide precipitation in the Ti–Zr–Al–Si system // Met. Trans. – 1971. – **2**, No 12. – P. 3289–3297.
3. Frommeyer G., Rozenkranz R., Ludecke C. Microstructure and properties of the refractory intermetallic Ti_5Si_3 compound and the unidirectionally solidified eutectic Ti– Ti_5Si_3 alloys // Zeitschrift für Metallkunde. – 1990. – **81**. – P. 307–313.
4. Saha R. L., Nandy T. K., Mishra R. D. Microstructural changes induced by ternary addition in a hypoeutectic titanium-silicon alloy // J. Mater. Sci. – 1991. – **26**. – P. 2637–2644.
5. Фіртсов С. О. Нове покоління матеріалів на базі титану // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: ФМІ НАН України, 2004. – С. 609–616.
6. Буланова М. В. Фазові рівноваги в багатокомпонентних системах на основі Ti–Si: Автореф. дис. . . д-ра хім. наук, Київ. – 2005. – 39 с.
7. Бега Н. Д., Дацкевич О. В., Котко А. В. и др. Исследование влияния легирующих элементов на фазовые и структурные превращения при закалке в сплавах на основе системы Ti–Si // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – **28**. – С. 157–164.
8. Фіртсов С. А., Ткаченко С. В., Кузьменко Н. Н. Титановые “чугуны” и титановые “стали” // МІТОМ. – 2009. – № 1. – С. 14–20.

References

1. Svechnikov V. N., Kocherzhynskiy U. A., Upko L. M. et al. Dokl. AN SSSR, 1970, **193**, No 2: 393–396 (in Russian).
2. Flower H. M., Swann P. R., West D. R. F. Met. Trans., 1971, **2**, No 12: 3289–3297.
3. Frommeyer G., Rozenkranz R., Ludecke C. Zeitschrift für Metallkunde, 1990, **81**: 307–313.
4. Saha R. L., Nandy T. K., Mishra R. D. J. Mater. Sci., 1991, **26**: 2637–2644.
5. Firstov S. A. Mekhanika ruinuvannya materialiv i mitsnist konstruktsiy, Ed. V. V. Panasuk, Lviv: FMI NAN Ukraine, 2004: 609–616 (in Ukrainian).
6. Bulanova M. V. Phase equilibria in the multicomponent Ti–Si-based systems, The Doctor of Science thesis, Kiev, 2005 (in Ukrainian).
7. Bega N. D., Datskevich O. V., Kotko A. V. et al. Metallofizika i noveyshye tehnologii, 2006, **28**: 157–164 (in Russian).
8. Firstov S. A., Tkachenko S. V., Kuzmenko N. N. MiTOM, 2009, No 1: 14–20 (in Russian).

Надійшло до редакції 29.09.2015

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, Н. Н. Кузьменко,
Г. Е. Хоменко, академик НАН Украины С. А. Фирстов

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
E-mail: omshev@ukr.net

Оптимизация состава и термообработки литых биосовместимых сплавов Ti–18Nb–xSi

Исследованы литые сплавы системы Ti–Nb–Si с содержанием кремния до 2% в сравнении с бинарным сплавом Ti–1% Si. Изучено влияние кремния и температуры закалки на структуру и твердость данных сплавов. Показано, что в сплаве Ti–1% Si и тройных сплавах Ti–18Nb–xSi ($x = 0,6 \div 1,2\%$) при закалке в зависимости от температуры образуется мартенситная структура различной морфологии и дисперсности. В бинарном сплаве формируется крупнопластинчатая или массивная α -фаза, в то время как ниобий способствует появлению α'' -мартенсита и переходу к тонкопластинчатой пакетной или игольчатой линзовидной его форм. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в сплавах также силицидов Ti_3Si , количество которых зависит от содержания кремния и температуры закалки. Максимальная твердость достигается при содержании кремния 0,8–1,1% и температурах закалки 1100–1200 °C.

Ключевые слова: сплавы титана, Ti–Si, закалка, структура, мартенсит, силициды, твердость.

O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevich, N. N. Kuzmenko,
G. E. Khomenko, Academician of the NAS of Ukraine S. A. Firstov

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: omshev@ukr.net

Optimization of the composition and heat treatment of the cast biocompatible Ti–18Nb–xSi alloys

The investigation of cast alloys of the Ti–Nb–Si system with a silicon content of 2% is carried out comparing to the binary alloy Ti–1% Si. The effects of silicon and the quenching temperature on the structure and hardness of the alloys are studied. The studies have shown that, in the alloy Ti–1% Si and ternary alloys Ti–18Nb–xSi ($x = 0.6 \div 1.2\%$), the martensitic structure of different morphologies and dispersions is formed during the hardening, depending on the heat temperature. In the binary alloy, the large or massive lamellar α -phase is formed, while niobium promotes the appearance of α'' -martensite and the transition to the packet thin plate or needle lens form. The X-ray analysis showed the presence of Ti_3Si silicide in the alloys, the quantity of which depends on the silicon content and quenching temperature. Maximum hardness achieved with the silicon content of 0.8–1.1% and quenching temperatures 1100–1200 °C.

Keywords: titanium alloys, Ti–Si, quenching, structure, martensite, silicides, hardness.