

Мікроструктура та механічні властивості сплавів системи Ti—Nb—Si

О. І. Баньковський, Д. Г. Вербило, Л. Д. Кулак, А. В. Котко,
С. О. Фірстов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: rapid@ipms.kiev.ua

Досліджено вплив кремнію (до 4% (мас.)) на структуру, модуль пружності, механічні властивості і твердість литих сплавів системи Ti—Nb—Si, одержаних вакуумно-дуговою плавкою на мідній водоохолоджуваній подині з невитратним електродом. Показано, що легування сплавів системи Ti—Nb кремнієм приводить до підвищення їх механічних характеристик при незначному збільшенні модуля пружності сплавів.

Ключові слова: сплави Ti—Nb, модуль пружності, силіцид, евтектика.

Сучасні біоматеріали повинні володіти комплексом властивостей, який включає їх механічну й біологічну сумісність з кістковою тканиною, високі механічні характеристики, зносо- і корозійну стійкість у біологічному середовищі. Серед механічних властивостей найбільше значення мають: висока міцність σ_b і низький модуль пружності E , близький по величині до модуля пружності кістки — 4—30 ГПа (залежить від типу кістки і напрямку виміру).

У наш час в якості біоматеріалів широко застосовують нержавіючі сталі 316 L і 316 LSS, кобальтові і титанові сплави. Серед цих матеріалів найбільш перспективними є титанові сплави. Вони відрізняються хорошим сполученням властивостей — високою міцністю σ_b і низькою щільністю γ , високою спеціальною міцністю σ_b/γ , високою корозійною стійкістю, інертністю в органічному середовищі тіла людини, біологічною сумісністю, порівняно низьким модулем пружності (110—55 ГПа).

В якості легуючих елементів у цих сплавах застосовуються Al, V, Nb, Zr, Sn, Ta, Mo. Для підвищення їх біосумісності в останні роки розробляють сплави без використання в них V і Al. Дуже важко для таких сплавів забезпечити комбінацію високої міцності і низького модуля пружності, оскільки модуль пружності сам по собі є характеристикою міцності, тому потрібно розробляти нові нестандартні схеми легування.

Одною з таких схем є легування сплавів системи Ti—Nb кремнієм. Кремній приваблює розробників сплавів, перш за все, як біологічно сумісний та легкий елемент ($d = 2,8 \text{ г/см}^3$). Необхідність легування подвійної системи зумовлена низькою міцністю сплавів цієї системи (що пояснюється, у першу чергу, однаковим розміром атомів титану й ніобію ($r_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ нм}$, $r_{\text{Nb}} = 0,145 \text{ нм}$)), це часто перешкоджає їхньому застосуванню для медичних цілей. Тому підвищення міцності сплавів системи Ti—Nb при збереженні модуля пружності на невисокому рівні є актуальним завданням і предметом даної роботи.

© О. І. Баньковський, Д. Г. Вербило, Л. Д. Кулак, А. В. Котко,
С. О. Фірстов, 2013

У роботі [1] вивчено деякі властивості литих сплавів системи Ti—Nb—Si з невеликим (у межах β -твердого розчину) вмістом кремнію — до 1,5% (ат.) (~0,9% (мас.)). Показано, що така комбінація ніобію й кремнію дозволяє понизити в сплаві Ti—26Nb—1Si (% (ат.)) (Ti—41Nb—0,47Si (% (мас.)) модуль пружності до 46 ГПа.

В даній роботі досліджено литі сплави з вмістом кремнію до 4% (мас.), модуль пружності E та інші механічні властивості, а також мікроструктура цих сплавів.

Важливість вибору такого діапазону концентрації кремнію в сплавах обґрунтовується тим, що при легуванні кремнієм сплавів системи Ti—Nb у їхній структурі формуються виділення частинок силіциду, які забезпечують ефект додаткового зміцнення.

Литі сплави Ti—1,5Si—(0, 10, 20, 30)Nb (% (мас.))*

Вивчали структуру й механічні властивості литих сплавів Ti—1,5Si—xNb, де x — 0, 10, 20, 30% (мас.). Механічні властивості визначали у випробуваннях на чотирьохточковий згин. Розмір зразків — 50 x 5 x 3,5 мм. Для визначення модуля пружності використовували комп'ютеризовану випробувальну машину CERAMTEST. Відстань між дальніми рамками — 40 мм, ближніми — 20 мм. Датчик переміщення кріпиться безпосередньо на зразку.

Для структурних досліджень застосовували методи оптичної (Jephot 2000), електронної мікроскопії (TEMSCAN 100CXII) і рентгенівського аналізу (ДРОН-3).

Досліджувані сплави отримані вакуумно-дуговою плавкою на мідній водоохолоджуваній подині з невитратним вольфрамовим електродом. Маса зливків — 35—40 г. Матеріал шихти — йодидний титан, кремній марки КР-1, ніобій технічної чистоти.

Для одержання в сплавах β -структури зливки піддавали спеціальній термообробці — нагріву до 900 °С з витримкою 1 год + гартуванню у воду. Результати випробувань і досліджень представлено в табл. 1 та на рис. 1—3.

Необхідно відзначити, що, згідно з методикою випробувань на машині CERAMTEST, навантаження зразка не доводить його до руйнування, а зупиняється на величині прогину, що відповідає ~2% пластичності зразка. Тому характеристики міцності $\sigma_b^{виг}$ і пластичності ϵ в дійсності є вищими за експериментальні на 20—30%. В таких випадках коректно аналізувати тільки характеристику $\sigma_{0,2}^{виг}$, як фізично більш обґрунтовану.

Т а б л и ц я 1. Механічні властивості литих сплавів Ti—1,5 Si—xNb

Вміст Nb, % (мас.)	$\sigma_{0,2}^{виг}$, МПа	E , ГПа	HV_{30} , МПа	Структура	$\sigma_b^{виг}$, МПа
0	551	116—138	1680	$\alpha + Ti_5Si_3$	504
10	852	79—85	2550	$\alpha + \beta + \text{силіцид}$	765
20	404	71—75	2250	$\beta + \alpha + \text{силіцид}$	675
30	387	64—66	1980	$\beta + \text{силіцид}$	594

Примітка: $\sigma_b^{виг}$ розрахована по формулі $\sigma_b^{виг} \approx 0,3HV$.

*Тут і надалі склади сплавів наведено у % (мас.).

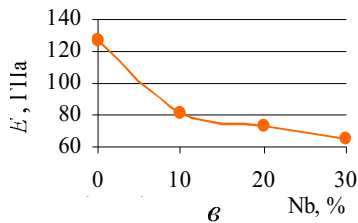
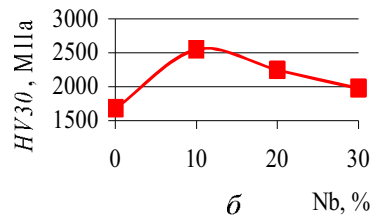
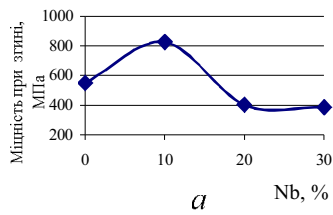


Рис. 1. Міцність при згині (а), твердість (б) та модуль пружності (в) литих сплавів Ti—1,5Si—xNb після нагріву до 900 °С, витримки 1 год та гартування в воду.

Як впливає із представлених даних (рис. 1), міцність $\sigma_{0,2}^{\text{виг}}$ і твердість $HV30$ литих сплавів Ti—1,5Si при легуванні ніобієм змінюються немонотонно, а модуль пружності — монотонно. Максимум границі текучості $\sigma_{0,2}^{\text{виг}}$ досягається при вмісті 10% Nb.

Структура сплаву Ti—1,5Si (рис. 2, а) складається з α -твердого розчину і виділень силіциду Ti_5Si_3 [2], структура сплаву Ti—1,5Si—10Nb з найвищими характеристиками міцності (σ_b , HV) — в основному із α -фази, загартованої на мартенсит (рис. 2, б, в), і β -фази, наявність якої підтверджується дифракцією її структури (рис. 2, з). При подальшому легуванні сплавів Ti—1,5Si ніобієм (20, 30%) кількість β -фази збільшується і при вмісті 30% Nb матриця сплавів стає повністю однофазною (β -сплав) (рис. 2, д), що також підтверджується дифракцією цієї структури (рис. 2, е).

У базовому подвійному сплаві Ti—1,5Si є багато дисперсних частинок силіциду (рис. 2, а). При домішці 10% Nb починає активно формуватися β -фаза. Дослідження показали, що у новій β -фазі силіциди виділяються також активно (рис. 2, д). За результатами виміру твердості по Віккерсу можна отримати уявлення про рівень міцності сплавів при розтягуванні, використовуючи відому формулу для пластичних матеріалів [3]

$$\sigma_b^{\text{виг}} \approx 0,3HV.$$

Як впливає з наведених даних (табл. 1, рис. 1, в), сплав Ti—1,5Si—30Nb, що має повністю сформовану β -структуру, показує найменший модуль пружності $E = 64—66$ ГПа і розрахункову міцність $\sigma_b^{\text{виг}} \approx 594$ МПа.

Якщо порівнювати розрахункову міцність подвійного сплаву Ti—1,5Si ($\sigma_b^{\text{виг}} \approx 504$ МПа) і сплавів, легованих ніобієм, то можна відмітити, що при невеликих кількостях ніобію міцність сплавів значно зростає. Це пояснюється тим, що зі збільшенням кількості ніобію в сплаві зростає ступінь перенасичення мартенситу. Спочатку це веде до зміцнення сплаву (що спостерігається при вмісті ніобію до ~10%). В подальшому кількість β -фази, що утворюється, зростає. При цьому міцність сплаву з ростом кількості ніобію падає і в сплаві з 30% Nb, який вже являється повністю

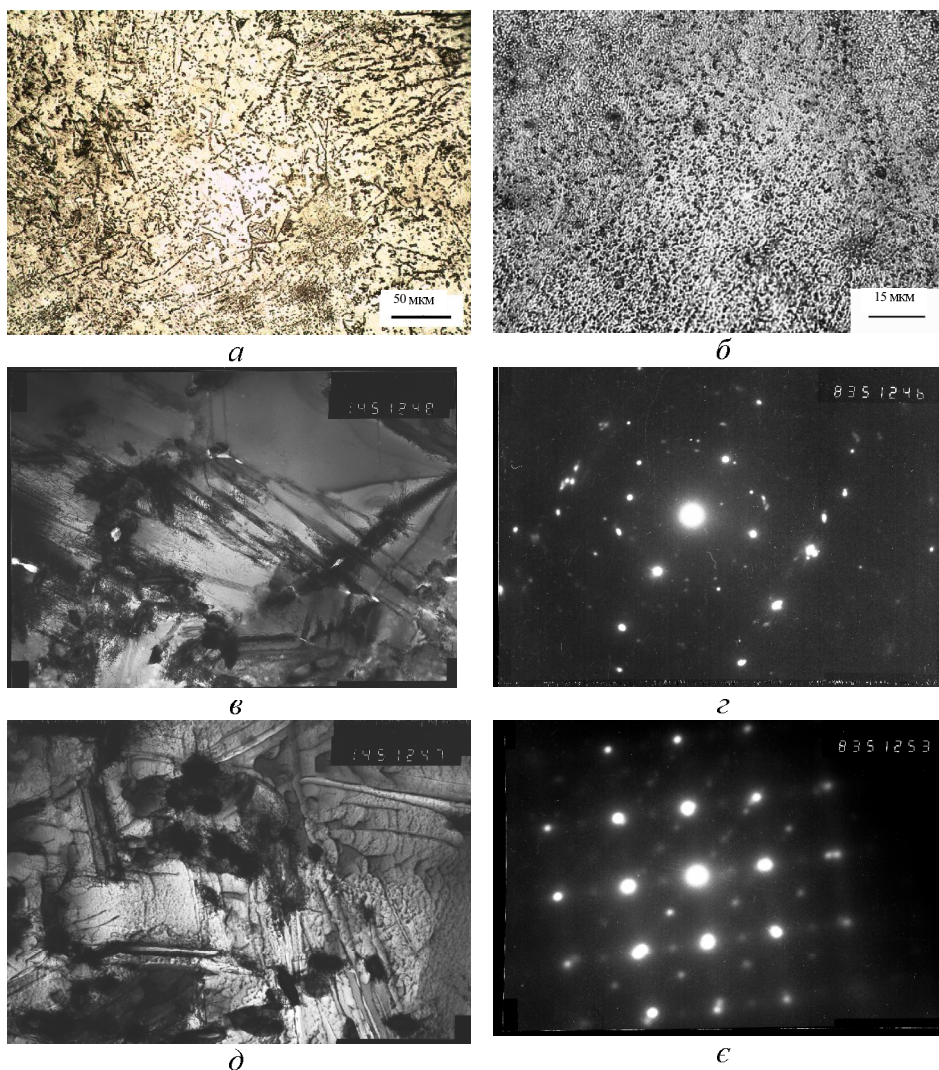


Рис. 2. Мікροструктура литих сплавів Ti—1,5Si—xNb: *a* — Ti—1,5Si (x250); *б* — Ti—1,5Si—10Nb (x1000); *в, з* — Ti—1,5Si—10Nb (x1000, SEM; x1500, compo); *д, е* — Ti—1,5Si—30Nb (x250, x1000).

β -сплавом, досягає 594 МПа. Таким чином, вплив ніобію на міцність сплаву Ti—1,5Si—30Nb незначний (на ~15% більше порівняно з базовим сплавом Ti—1,5Si). Більш ефективно ніобій впливає на модуль пружності, який монотонно знижується, досягаючи при 30% Nb ~65 ГПа. Домішка 1,5% Si збільшує міцність титану приблизно на 20%, що забезпечує підвищену міцність сплавам системи Ti—Nb—Si.

Литі сплави Ti—35Nb—(0; 1,5; 2; 2,5; 4)Si

На основі подвійного сплаву Ti—35Nb виплавлено сплави з вмістом кремнію 1,5; 2; 2,5 і 4%. Зливки нагрівали до 900 °C з витримкою 1 год і загартовували у воду для одержання β -стану. Випробування і дослідження такі ж, як і для сплавів Ti—1,5Si—(0, 10, 20, 30)Nb. У табл. 2 і на рис. 3—4 представлено результати цих випробувань і досліджень.

Як відомо [2], в діапазоні досліджуваних концентрацій кремнію в подвійних сплавах Ti—Si відбуваються важливі структурні зміни, викликані евтектичним перетворенням при 1320 °С. Чи зберігаються ці зміни в потрійній системі Ti—Si—Nb і як це впливає на механічні характеристики всієї композиції — предмет подальшого дослідження. Аналіз отриманих

Т а б л и ц я 2. Механічні властивості литих сплавів Ti—35Nb—xSi

Вміст Si, % (мас.)	$\sigma_{0,2}$, МПа	E , ГПа	HV_{30} , МПа	$\sigma_B^{внт} \approx 0,3HV$, МПа	Структура
0	307,5	63,5	1550	465	β
1,5	355	68,8	1920	576	$\beta + \text{евт.}$
2	462	87,5	2180	654	$\beta + \text{евт.}$
2,5	380	66,5	2030	609	$\beta + \text{евт.}$
4	579	77,1	2460	738	$\beta + \text{евт.}$

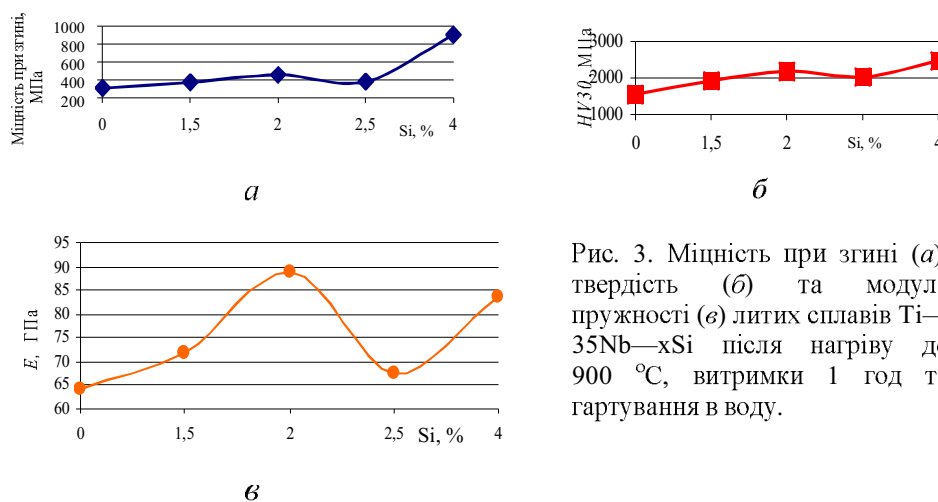


Рис. 3. Міцність при згині (а), твердість (б) та модуль пружності (в) литих сплавів Ti—35Nb—xSi після нагріву до 900 °С, витримки 1 год та гартування в воду.

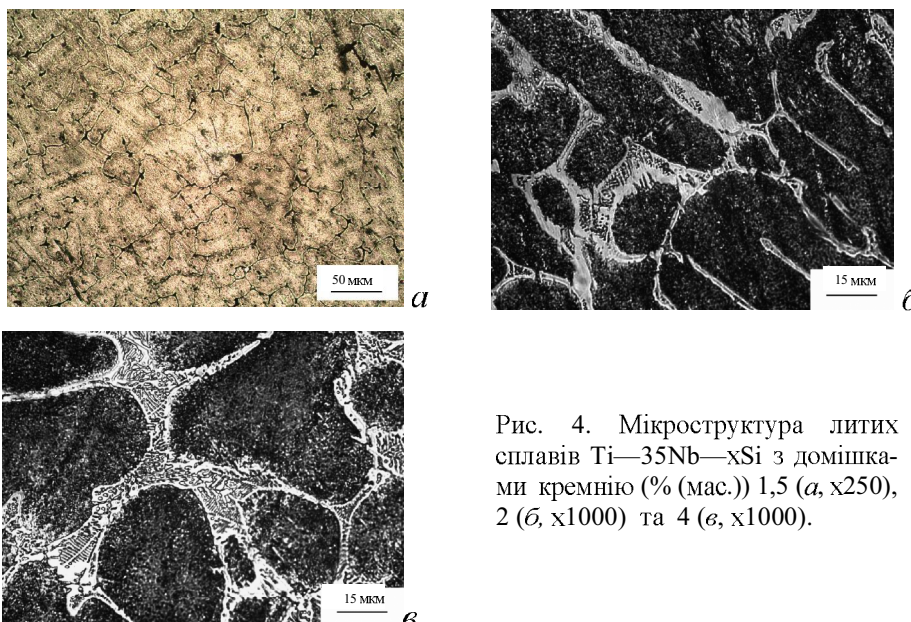


Рис. 4. Мікροструктура литих сплавів Ti—35Nb—xSi з домішками кремнію (% (мас.)) 1,5 (а, x250), 2 (б, x1000) та 4 (в, x1000).

даних показує, що найменшим значенням модуля пружності володіє подвійний сплав Ti—35Nb ($E \approx 64,8$ ГПа). Розрахункова міцність сплаву $\sigma_{\text{в}}^{\text{виг}} = 465$ МПа. Домішки кремнію приводять до збільшення модуля міцності, порогу текучості і твердості. Найменше збільшення E зберігається в сплаві Ti—35Nb—2,5Si ($E \approx 67,5$ ГПа) при одночасному збільшенні розрахункової міцності до 609 МПа. Таким чином, домішка 2,5% Si дозволяє підвищити на $\approx 30\%$ міцність сплаву Ti—35Nb при незначному збільшенні модуля пружності від 64,8 до 67,5 ГПа.

Поява в структурі нової твердої складової може викликати деякий підйом пружності всієї композиції. Безсумнівно, що зміни модуля пружності, зумовлені зміною структурного стану матеріалу з вмістом 2,5% Si, викликані виділенням евтектики (рис. 4).

В результаті металографічного аналізу встановлено, що в легованому ніобієм титані процес утворення евтектики починається вже при вмісті $\sim 1,5\%$ Si (рис. 4, а) і далі швидко розвивається при збільшенні концентрації кремнію (рис. 4, б, в).

Висновки

Легування сплавів системи Ti—Nb кремнієм до 4% (мас.) приводить до підвищення їх механічних характеристик при незначному збільшенні модуля пружності — від 63,5 до 77,1 ГПа.

Легування сплавів системи Ti—Si ніобієм зміщує точку евтектичних перетворень цих сплавів в сторону зменшення концентрації кремнію.

1. Han-Sol Kim. Microstructure and elastic modulus of Ti—Nb—Si ternary alloys for biomedical applications / Kim Han-Sol, Kim Wong-Yong, Lim Sung-Hwan // Scripta Mater. — 2006. — 54. — P. 887—891.
2. Молчанова Е. К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. — М. : Машиностроение, 1964. — 392 с.
3. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — К. : Наук. думка, 1984. — 212 с.

Микроструктура и механические свойства сплавов системы Ti—Nb—Si

О. И. Баньковский, Д. Г. Вербило, Л. Д. Кулак, А. В. Котко, С. А. Фирстов

Исследовано влияние кремния (до 4% (мас.)) на структуру, модуль упругости, механические свойства и твердость литых сплавов системы Ti—Nb—Si, полученных вакуумно-дуговой плавкой на медной водоохлаждаемой подине с нерасходуемым электродом. Показано, что легирование сплавов системы Ti—Nb кремнием приводит к повышению их механических характеристик при незначительном увеличении модуля упругости сплавов.

Ключевые слова: сплавы Ti—Nb, модуль упругости, силицид, эвтектика.

Microstructure and mechanical properties of Ti—Nb—Si alloys

O. I. Ban'kovskiy, D. G. Verbylo, L. D. Kulak, A. V. Kotko, S. O. Firstov

The effect of silicon (up to 4% (wt.)) on the structure, elastic modulus, hardness and mechanical properties of cast Ti—Nb—Si alloys produced by vacuum-arc melting on a copper, water-cooled hearth with non-consumable electrode is studied. It is shown that alloying of Ti—Nb alloys with silicon leads to an improvement of mechanical properties with minor increase in the elastic modulus.

Keywords: Ti—Nb alloys, elastic modulus, silicide, eutectics.