

MEDICAL METALS SCIENCE

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.66.Dk, 61.72.Ff, 62.20.-x, 81.05.Bx, 81.05.Rm, 81.20.Ev

Твердофазна синтеза стопів системи Zr–Ti–Nb з багатокомпонентних порошкових сумішей

Д. В. Оришич, Д. Г. Саввакін, О. О. Стасюк, Б. Я. Меламед

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Стопи 59Zr–19Ti–22Nb та 35Zr–40Ti–25Nb (% мас.) біомедичного призначення з ОЦК-структурою одержано методом холодного пресування та вакуумного спікання багатокомпонентних порошкових сумішей. Досліджено особливості об'ємних ефектів при спіканні різних сумішей, у котрі потрібна кількість елементів вводилася у вигляді порошкових гідриду цирконію, гідриду титану, ніобію та наводненого ніобію, а також наводнених лігатур Zr–Nb і Ti–Nb. Визначено вплив типу сумішей на мікроструктуру з метою пониження залишкової пористості синтезованих стопів. Об'ємні ефекти при нагріванні порошкових сумішей і вміст пор у синтезованих стопах визначаються, в першу чергу, типом використаних порошків і, меншою мірою, загальним хемічним складом сумішей. Введення ніобію у вигляді окремого порошку сприяє збереженню при спіканні 6–9% пор внаслідок розвитку Френкелевого ефекту при дифузійній гомогенізації системи частинок, в той час як використання лігатур Zr–Nb і Ti–Nb забезпечує пониження кінцевої пористості обох стопів приблизно до 2%.

Ключові слова: біомедичні стопи, порошкові суміші, наводнені порошки, спікання, мікроструктура.

Biomedical 59Zr–19Ti–22Nb and 35Zr–40Ti–25Nb (% mass.) alloys having b.c.c. structure are fabricated with cold compaction and vacuum sintering of

Corresponding author: Denis Viktorovych Oryshych
E-mail: oryshych@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: D. V. Oryshych, D. G. Savvakina, O. O. Stasiuk, and B. Ya. Melamed, Solid-Phase Synthesis of Alloys of Zr–Ti–Nb System from Multicomponent Powder Blends, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 2: 213–226 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.02.0213](https://doi.org/10.15407/mfint.41.02.0213).

multicomponent powder blends. Volume effects upon sintering of various powder blends, which contain zirconium hydride, titanium hydride, niobium and hydrogenated niobium as well as Zr–Nb and Ti–Nb master alloy powders, are investigated. The influence of used powders on microstructure of synthesized alloys is determined for the goal of residual porosity reducing. Volume effects upon powder blend heating as well as porosity of alloy fabricated are dependent, first of all, on type of powder used, and on total composition of powder blends. If niobium is introduced as separate powder, diffusion homogenization of such powder blends results in 6–9% porosity due to development of Frenkel effect in sintered alloys. Contrary, application of Zr–Nb and Ti–Nb master alloy powders provides porosity reduction to 2% for both synthesized compositions.

Key words: biomedical alloys, powder blends, hydrogenated powders, sintering, microstructure.

Сплавы 59Zr–19Ti–22Nb и 35Zr–40Ti–25Nb (% масс.) биомедицинского назначения с ОЦК-структурой получены методом холодного прессования и вакуумного спекания многокомпонентных порошковых смесей. Исследованы особенности объёмных эффектов при спекании разных смесей, в которые необходимое количество элементов вводилось в виде порошковых гидрида циркония, гидрида титана, ниобия и наводороженного ниобия, а также наводороженных лигатур Zr–Nb и Ti–Nb. Определено влияние типа смесей на микроструктуру синтезированных сплавов с целью снижения остаточной пористости. Объёмные эффекты при нагревании смесей и содержание пор в конечных сплавах определяются, в первую очередь, типом использованных порошков и, в меньшей мере, общим химическим составом смесей. Введение ниобия в виде отдельного порошка сохраняет при спекании 6–9% пор вследствие развития эффекта Френкеля при диффузионной гомогенизации системы частиц; в то же время использование лигатур Zr–Nb и Ti–Nb обеспечивает снижение пористости обоих сплавов приблизительно до 2%.

Ключевые слова: биомедицинские сплавы, порошковые смеси, наводороженные порошки, спекание, микроструктура.

(Отримано 6 вересня 2018 р.)

1. ВСТУП

Біосумісні стопи системи Zr–Ti–Nb є перспективними матеріалами для виготовлення медичних імплантатів із заданим комплексом механічних характеристик [1, 2]. Бінарна система Zr–Ti є основою багатьох стопів медичного призначення, оскільки ці метали, крім необхідного рівня міцності та пластичності, характеризуються нетоксичністю й інертністю до тканин людського організму. Додавання до бінарної системи Zr–Ti достатньої кількості β-стабілізуювального елементу Nb забезпечує збереження за кімнатних температур β-ОЦК-ґратниці, що знижує модуль пруж-

ности даних стопів до 50–60 ГПа [3–7], наближаючи його до відповідного показника людської кістки (близько 30 ГПа). Близькі значення модулів Юнга стопів та кістки є одним з критеріїв використання цих матеріалів у якості імплантатів.

Створення матеріалів даного класу за порошковими технологіями, а саме, формування однорідних стопів з гетерогенних порошкових сумішей під впливом дифузійних процесів в твердій фазі, забезпечує ряд переваг над традиційним ливарним підходом. Порошковий підхід уможливорює створювати стопи і вироби із заданими (регульованими) параметрами пористості як в об'ємі, так і на поверхні, що додатково знижує модуль Юнга імплантатів та забезпечує їх краще зрощування з біологічними тканинами і забезпечує збереження досить дисперсних розмірів зерен у порівнянні з ливарним підходом.

Раніше було показано [8, 9], що однорідні стопи систем Zr–Ti і Zr–Ti–Nb можна одержувати методом холодного компактування та вакуумного спікання порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію та ніобію.

Даний підхід, незважаючи на позитивний вплив водню як тимчасової легувальної домішки до титану і цирконію на активацію спікання таких сумішей, за відсутності деформаційних процесів або тисків під час спікання, не уможливив одержати залишкову пористість нижче 5–8%, залежно від складу синтезованих стопів [9]. Такий рівень пористості істотно знижує механічні характеристики, перш за все, втомну міцність і пластичні показники стопів [10]. Звідси виникає задача, по-перше, одержати в даному підході стопи Zr–Ti–Nb із зниженим рівнем пористості (що є критерієм досягнення високих показників міцності, втомної міцності та пластичності), а, по-друге, визначити можливості впливу на об'ємну кількість і розміри залишкових пор в синтезованих стопах (що необхідно для регулювання модуля Юнга та ліпшого вживляння таких імплантатів у біологічні тканини), створюючи таким чином матеріали із заданим комплексом характеристик.

З досвіду синтезу титанових стопів з порошкових сумішей відомо [11], що при постійному загальному складі сумішей, використання в них різних стартових порошків веде до істотної різниці кінетики процесів хемічної гомогенізації, спікання і, в результаті, до різних рівнів залишкової пористості синтезованих стопів.

Метою даної роботи було дослідити особливості формування хемічно- і мікроструктурно однорідних стопів системи Zr–Ti–Nb з гетерогенних порошкових сумішей при різних способах введення в суміші заданої кількості елементів, та встановити фактори, що визначають структуру і уможливлюють регулювати залишкову пористість синтезованих стопів.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даній роботі досліджено процес синтези, структуру та механічні властивості двох перспективних низькомодульних композицій системи Zr–Ti–Nb [5, 7], основою однієї з яких є цирконій (51Zr–31Ti–18Nb, ат.%, або 59Zr–19Ti–22Nb % мас.), а іншої — титан (26Zr–55Ti–19Nb, ат.%, або 35Zr–40Ti–25Nb, % мас., в подальшому в роботі використовуються масові відсотки). Стопи синтезували з порошкових сумішей, які складалися з різних стартових порошків (табл. 1), але містили задану сумарну кількість відповідних елементів. В роботі кожна суміш в подальшому позначається номером відповідно до типу стартових порошків та металу основи (наприклад, 1–Zr, табл. 1).

Для виготовлення усіх типів порошків в якості стартового матеріалу в роботі використовували цирконій марки ЦР-1, титанову губку марки ТГ-110, а також порошок ніобію промислового виробництва. Для одержання порошкових гідридів цирконію і титану, які використані в усіх типах сумішей по причині позитивного впливу водню на процеси спікання [8, 9], ці метали наводнювали в лабораторних умовах до концентрації 1,9% Н в цирконії та 3,5% Н (мас.) в титані, що відповідає однофазним гідридам цих металів. Одержані гідриди подрібнювали в порошки необхідної дисперсності в планетарному млині. В роботі використовували відсіяну розмірну фракцію порошків < 100 мкм, в окремих експериментах для визначення впливу розміру частинок також досліджено фракції < 63 мкм та < 40 мкм.

У порошкових сумішах першого типу (табл. 1, суміші № 1 обох складів) до гідридів цирконію і титану додавали у відповід-

ТАБЛИЦЯ 1. Порошки, використані в різних сумішах для синтезу досліджених стопів.

TABLE 1. Powders, which were used in various blends for the synthesis of investigated alloys.

№ суміші	Склад стопів, % мас.	
	59Zr–19Ti–22Nb (основа — цирконій)	35Zr–40Ti–25Nb (основа — титан)
Означення сумішей і використані в них порошки		
1	1–Zr, порошки ZrH ₂ , TiH ₂ , Nb	1–Ti, порошки ZrH ₂ , TiH ₂ , Nb
2	2–Zr, порошки ZrH ₂ , TiH ₂ , NbH ₂	–
3	3–Zr, порошки ZrH ₂ , лігатура Ti–Nb	3–Ti, порошки ZrH ₂ , TiH ₂ , лігатура Ti–Nb
4	4–Zr, порошки ZrH ₂ , TiH ₂ , лігатура Zr–Nb	4–Ti, порошки TiH ₂ , лігатура Zr–Nb

них пропорціях порошок ніобію (< 63 і < 40 мкм). З метою підсилення позитивного впливу водню на процеси спікання, в суміші № 2 (Zr) (табл. 1) досліджено використання наводненого в лабораторних умовах порошкового ніобію, який мав двофазний склад ($\text{NbH}_2 + \text{Nb}$).

Методом електродугового топлення в аргоні зі стартових металів (цирконій, титан, ніобій) також виплавлено лігатури складу 46Ti–54Nb і 58Zr–42Nb (% мас.), концентрація елементів в яких відповідає пропорції в стопах. Одержані зливки наводнювали з метою окрихчення для переведу лігатур в порошковий стан; наводнені порошки лігатур з розмірами частинок менше 63 мкм використовували в сумішах № 3 і 4 (табл. 1).

Виготовлені порошкові суміші пресували при кімнатній температурі при 640 МПа в циліндричні (діаметр 10 мм, висота 10 мм) та прямокутні ($65 \times 10 \times 10$ мм³) зразки, які надалі нагрівали у вакуумній печі (стартовий рівень вакууму $\sim 10^{-3}$ Па) зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв.}$ до температури 1250°C із подальшою ізотермічною витримкою 4 год. для одночасного видалення водню, спікання частинок і формування хемічно- та мікроструктурно однорідних стопів в єдиному термічному циклі. Фазовий склад спечених матеріалів визначався методом рентгенівської дифракційної аналізи з використанням випромінення CuK_α . Об'ємні ефекти внаслідок десорбції водню та спікання спресованих порошкових сумішей досліджено методом високотемпературної дилатометрії при неперервному нагріванні $7^\circ\text{C}/\text{хв.}$ до 1250°C у вакуумі. Структура матеріалу досліджувалася методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії. Густина зразків визначали гідростатичною методою. Модулі Юнга обох синтезованих композицій визначали за резонансною частотою коливань, також для оцінки механічних характеристик стопів, одержаних з різних порошкових сумішей, проводили вимірювання їхньої твердості за Віккерсом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Спікання усіх порошкових сумішей, наведених в табл. 1, привело до формування в ході ізотермічних витримок при 1250°C хемічно- і мікроструктурно однорідних стопів Zr–Ti–Nb обох досліджених складів; обидва синтезовані стопи мали однофазний β -ОЦК-стан (рис. 1). В той же час, в залежності від хемічного складу стопів і типу порошоків, використаних для їх синтезу, одержані матеріали істотно відрізнялися значеннями густини (табл. 2), з відповідним різним об'ємним вмістом залишкових пор (рис. 2). Різна об'ємна частка пор, які стримують рух границь зерен, запобігаючи значному росту зерна при високотемпературних витримках [10], визначає дещо різні розміри зерна для

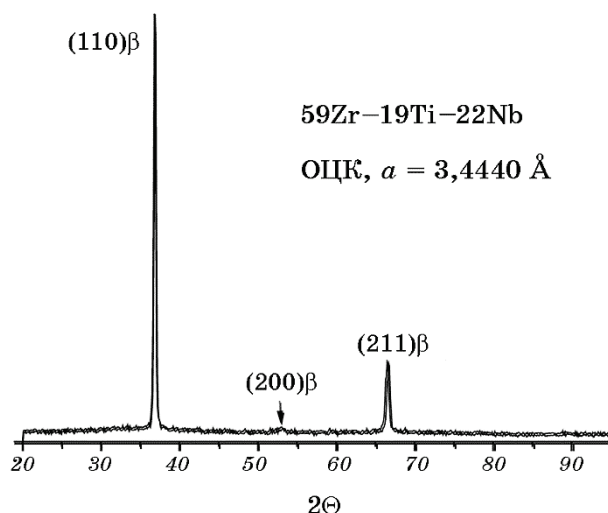


Рис. 1. Типова дифрактограма синтезованого стопу на прикладі складу 59Zr-19Ti-22Nb.

Fig. 1. The typical x-ray diffraction patterns of the synthesized alloy taking the 59Zr-19Ti-22Nb composition as an example.

стопів, одержаних з різних сумішей. Дилатометричні дослідження підтвердили відмінність в кінетиці спікання порошкових сумішей та величинах об'ємних ефектів при цьому (рис. 3), що є у відповідності з різними параметрами пористості кінцевих стопів.

При введенні в суміші усіх металів у вигляді окремих порошоків (ZrH_2 , TiH_2 , Nb, суміші № 1 (Zr) та № 1 (Ti) в табл. 1), обидві синтезовані композиції характеризувалися достатньо низькими значеннями густини і, відповідно, значним об'ємним вмістом залишкових пор у мікроструктурі (рис. 2, а, б), який за оцінками був на рівні 6–7% для стопу на основі цирконію і 9% для стопу на основі титану, що відповідає раніше одержаним результатам при синтезі цих стопів з подібних сумішей [9]. В додаткових експериментах з метою пониження залишкової пористості в обох сумішах № 1 було зменшено верхню розмірну межу усіх порошкових частинок від 100 мкм до 63 мкм і 40 мкм. Проте, зменшення розмірів частинок не привело до принципового поліпшення ситуації; залишкову пористість не вдалося понизити менше 5% (стоп на основі цирконію) і 7% (стоп на основі титану). Відомо [9], що при використанні порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію та ніобію зміна інших технологічних параметрів (наприклад, підвищення температури спікання з 1250 до 1350°C), також не веде до істотного пониження об'ємної частки пор в цих стопах.

В суміші № 2 (Zr) (табл. 1) на прикладі одного із досліджених

ТАБЛИЦЯ 2. Густина стопів Zr–Ti–Nb після ізотермічного спікання 1250°C, 4 години.**TABLE 2.** Density of Zr–Ti–Nb alloys after isothermal sintering at 1250°C for 4 hours.

№ суміші	Густина, г/см ³	
	59Zr–19Ti–22Nb (основа — цирконій)	35Zr–40Ti–25Nb (основа — титан)
1	5,77	5,34
2	5,77	–
3	6,10	5,59
4	6,04	5,61

стопів (59Zr–19Ti–22Nb) замість порошкового ніобію було застосовано наводнений порошок ніобію, оскільки передбачалося, що одночасне використання трьох наводнених порошків (гідридів) підсилить позитивний вплив водню на активацію спікання сумішей. Проте, це не привело до помітного підвищення густини (табл. 2) і зниження залишкової пористості у порівнянні з сумішшю № 1 (Zr).

Суттєво вищі значення густини при візуальному пониженні кінцевої пористості до 2–3% обох стопів було одержано лише при введенні ніобію в суміші у вигляді лігатур систем Ti–Nb та Zr–Nb (суміші № 3 і 4, табл. 2, рис. 2, *б–в*).

Причини такого впливу типу стартових порошків на об'ємний вміст пор в синтезованих стопах стають зрозумілими з дилатометричних досліджень об'ємних ефектів при неперервному нагріванні скомпактованих сумішей № 1, 3 і 4 (рис. 3). Дилатометричні криві демонструють різке збільшення лінійних розмірів, величина якого відрізняється, складаючи до 4% для різних зразків, на початкових етапах нагрівання (в інтервалі 250–500°C), після чого спостерігається значне зменшення лінійних розмірів внаслідок десорбції водню з порошків та їх спікання.

Раніше було встановлено [12], що збільшення лінійних розмірів при нагріванні в температурному інтервалі 400–500°C є характерним для порошкових сумішей, що містять гідрид цирконію. Причиною такого «розбухання» спресованих порошкових систем є накопичення в частинках гідриду цирконію при пресуванні значних напружень та їх релаксація під час фазових перетворень при десорбції водню. Релаксація напружень відбувається шляхом розсування спресованих частинок гідриду цирконію, що збільшує пористості між ними і дає певний вклад в значну кінцеву пористість. В нашому випадку цей механізм викликає наявність «гор-

ба» на дилатометричних кривих 1-Zr, 1-Ti і 3-Zr (рис. 3) при 400–500°C.

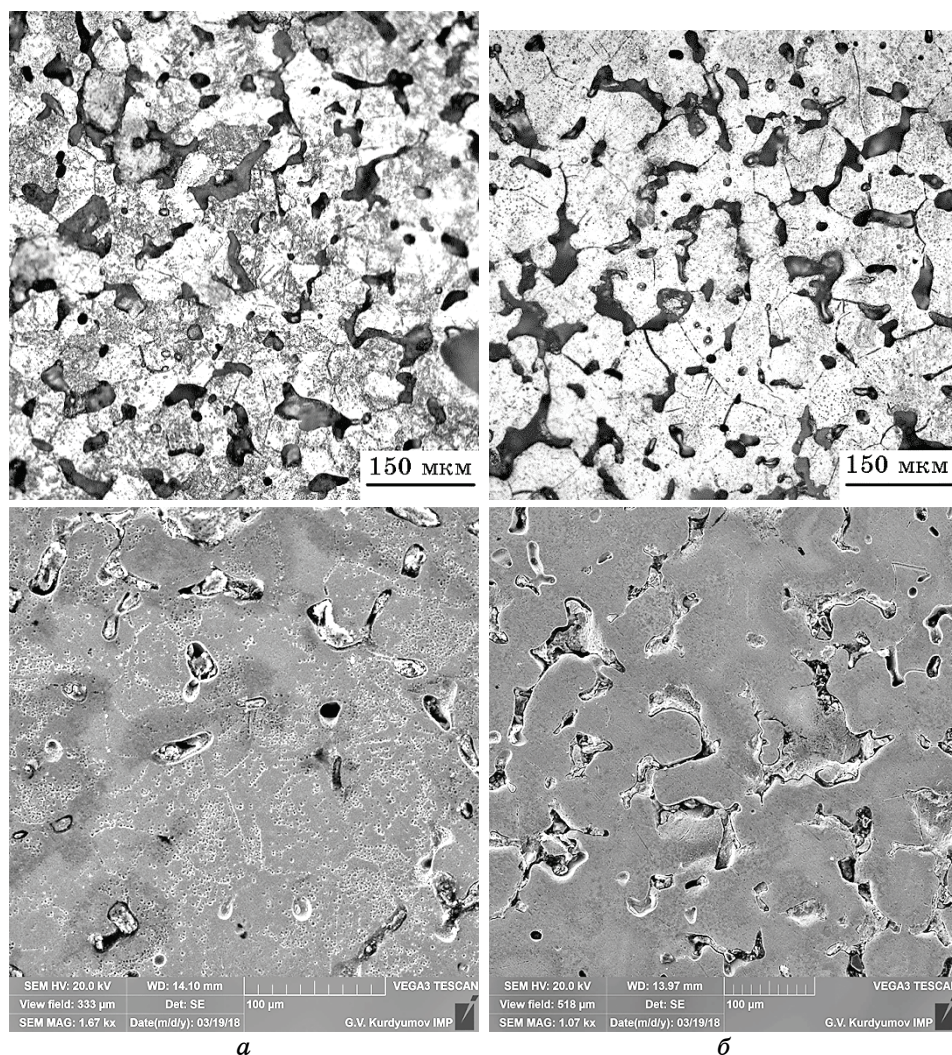
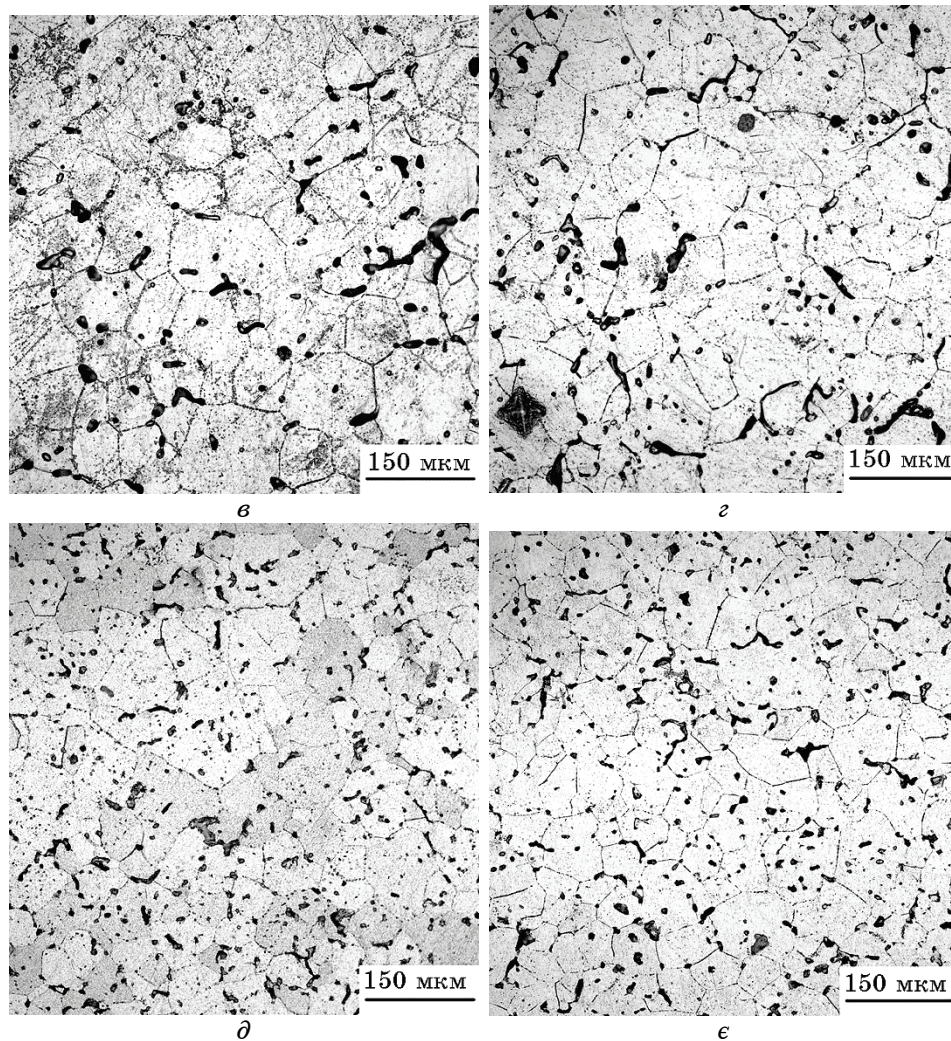


Рис. 2. Мікроструктури сплавів, синтезованих при 1250°C, 4 год.: сплав 59Zr–19Ti–22Nb (*а, в, д*), одержаний із сумішей 1-Zr (*а*), 3-Zr (*в*), 4-Zr (*д*) та сплав 35Zr–40Ti–25Nb (*б, з, е*), одержаний із сумішей 1-Ti (*б*), 3-Ti (*з*) та 4-Ti (*е*).

Fig. 2. Microstructures of alloys synthesized at 1250°C for 4 h: 59Zr–19Ti–22Nb material (*a, в, д*) produced from blends 1-Zr (*a*), 3-Zr (*в*), 4-Zr (*д*) and 35Zr–40Ti–25Nb one (*б, з, е*) produced from blends 1-Ti (*б*), 3-Ti (*з*) and 4-Ti (*е*).

Продовження рис. 2.

Continuation of Fig. 2.



Більший вміст гідриду цирконію в сумішах складу 59Zr–19Ti–22Nb (1–Zr і 3–Zr) спричиняє більшу величину вказаного об'ємного ефекту, в той час як для суміші 1–Ti він менший, а для 3–Ti — практично відсутній.

Для сумішей 4–Zr і 4–Ti, які містили наводнену лігатуру Zr–Nb, спостерігається схожий ефект росту лінійних розмірів, але при помітно нижчих температурах (близько 250°C, рис. 3, криві 4–Zr і 4–Ti). Це свідчить, що наводнені частинки лігатури Zr–Nb

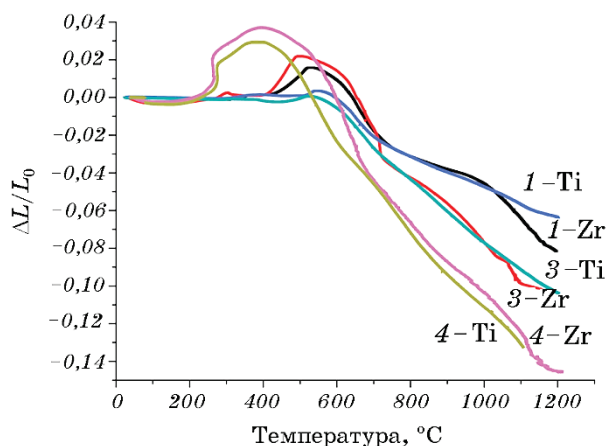


Рис. 3. Дилатометричні криві нагрівання порошкових сумішей складу 59Zr–19Ti–22Nb (суміші 1–Zr, 3–Zr, 4–Zr) та 35Zr–40Ti–25Nb (1–Ti, 3–Ti, 4–Ti).

Fig. 3. Dilatometric heating curves for powder blends of 59Zr–19Ti–22Nb total composition (1–Zr, 3–Zr, 4–Zr) and 35Zr–40Ti–25Nb total composition (1–Ti, 3–Ti, 4–Ti).

ведуть себе при нагріванні пресовок схожим чином з частинками наводненого цирконію, викликаючи появу навіть більшого за величиною об'ємного ефекту.

В протилежність цьому використання наводненої лігатури Ti–Nb в сумішах 3–Zr і 3–Ti не впливає принципово на температурне положення даного ефекту у порівнянні із сумішами 1–Zr і 1–Ti.

Таким чином, можна стверджувати, що частинки наводненого цирконію та наводненої лігатури в спресованих сумішах ведуть себе схожим чином при десорбції з них водню, граючи ключову роль у збільшенні об'ємів пресованих порошкових систем, в той час як наводнені частинки титану і лігатури, що його містить (Ti–Nb), даного явища не викликають. Слід відмітити, що розсування частинок і збільшення об'єму пористості в пресованих порошкових системах є шкідливим з точки зору мінімізації пористості при наступному спіканні.

При подальшому нагріванні усі суміші демонструють значне зменшення лінійних розмірів (рис. 3) внаслідок десорбції водню з обох гідридів і наводнених лігатур (десорбція водню завершується приблизно при 750–800 °C), а при вищих температурах — внаслідок розвитку дифузійно-контрольованих процесів спікання. Як видно з рис. 3, вище 700–800 °C об'ємні ефекти спікання визначаються, в першу чергу, тим, порошки металів чи лігатур в них використані, і, меншою мірою, загальним хемічним складом

сумішей.

Відносно мале зменшення лінійних розмірів для сумішей № 1 при неперервному нагріванні до 1250°C свідчить про недостатню інтенсивність зниження об'ємної частки пор і є у відповідності із значною кінцевою пористістю. Вище 1000°C склад з більшим вмістом цирконію (крива 1–Zr, рис. 3) спікається більш активно, ніж склад на основі титану (крива 1–Ti), що після ізотермічних витримок веде до меншої частки пор в першому випадку.

Додаткові експерименти показали, що причиною високої кінцевої пористості обох стопів, одержаних із сумішей № 1, є присутність значної кількості ніобію: за відсутності цього елементу (при незмінних співвідношеннях цирконію і титану) пористість спресованих і спечених за тими ж режимами матеріалів знижується з 6–9% до 1–2% (рис. 4). Такий вплив ніобію можна пояснити значною різницею взаємної дифузійної рухливості елементів в парі Ti–Nb (на 6 порядків при 1250°C), і, меншою мірою, в парі Zr–Nb (на 4 порядки) [13], внаслідок чого при дифузійній гомогенізації порошкової системи проявляється Френкелів ефект із утворенням додаткової пористості. Дифузійний перерозподіл ніобію розвивається вище 1000°C [9], викликаючи різний темп усадки сумішей № 1 (Zr) № 1 (Ti) в цьому температурному інтервалі (рис. 3), і, в результаті, різний об'ємний вміст залишкових пор в двох цих стопах.

Більш активна кінетика спікання спостерігається (рис. 3) при введенні в суміші металів не у вигляді окремих порошків, а у вигляді лігатур Ti–Nb (суміші № 3) та, особливо, Zr–Nb (суміші № 4). Введення ніобію у вигляді попередньо легованих порошків

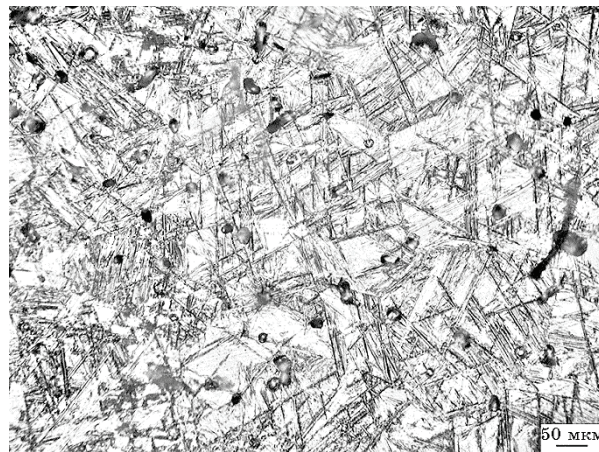


Рис. 4. Мікроструктура стопу Ti–Zr (без введення ніобію).

Fig. 4. Microstructure of Ti–Zr alloy without niobium additions.

(лігатур) суттєво збільшує загальну лінійну усадку сумішей № 3 і 4 (10,5–14% при нагріванні до 1250°C, рис. 3) і, відповідно, об'ємні ефекти у порівнянні з сумішами № 1. Очевидною причиною активації усадки при використанні лігатур є зменшення початкового градієнту концентрацій між компонентами сумішей, і, відповідно, зменшення прояву ефекту Френкеля при розвитку взаємної дифузії між компонентами, що, зрештою, приводить до мінімізації об'єму пор в кінцевих стопах (табл. 2).

На підвищення кінцевої пористості впливає також збільшення об'ємів пресовок на початку десорбції водню при 250–500°C (рис. 3). Незважаючи на те, що часткова або повна заміна гідриду цирконію в сумішах № 4 на наводнену лігатуру Zr–Nb дає більший ефект «розбухання» пресовок, збільшуючи пористість, при подальшому нагріванні негативний вплив цього ефекту частково нівелюється завдяки активному спіканню та найбільш швидкому зменшенню лінійних розмірів таких зразків з усіх досліджених. В той же час для стопу 59Zr–19Ti–22Nb максимальний рівень густини (що відповідає мінімальній пористості приблизно в 2%) одержано з використанням суміші 3–Zr, в якій для лігатури Ti–Nb ефект «розбухання» відсутній, а вплив гідриду цирконію на збільшення пористості при 400–500°C, очевидно, є слабким на фоні наступного активного спікання. Для стопу 35Zr–40Ti–25Nb з використанням обох лігатур одержано достатньо близькі значення кінцевої густини і, відповідно, пористості. Це пояснюється тим, що негативний ефект збільшення об'єму на початку нагрівання від лігатури Zr–Nb (суміш 4–Ti) практично зникає внаслідок більш активного спікання при підвищенні температури.

Попередньо оцінити рівень механічних властивостей одержаних стопів можна з даних щодо їх твердості за Віккерсом та модулів Юнга. Обидва синтезовані стопи характеризуються близькими значеннями твердості: при використанні сумішей № 1 твердість складає 140–192 HV, а при використанні сумішей № 3, 4 знаходиться в межах 233–273 HV. Відносно низькі значення твердості для обох стопів, одержаних з сумішей № 1, можна пояснити їх підвищеною пористістю. Модулі Юнга вимірювалися для обох стопів, одержаних з сумішей № 1: стоп 35Zr–40Ti–25Nb характеризується модулем 55,05 ГПа, а стоп 59Zr–19Ti–22Nb 56,33 ГПа. Більш детальне дослідження механічних характеристик цих стопів, одержаних з різних порошків, планується в подальшій роботі.

4. ВИСНОВКИ

Хемічно та мікроструктурно однорідні стопи Zr–Ti–Nb біомедичного призначення з однофазною β -ОЦК-структурою одержано ме-

тодою холодного пресування та вакуумного спікання різних порошкових сумішей з використанням наводнених металів і лігатур.

Об'ємні ефекти при нагріванні порошкових сумішей та вміст залишкових пор в синтезованих стопах визначаються, в першу чергу, типом стартових порошоків, і, меншою мірою, загальним хемічним складом сумішей.

Введення ніобію в чистому вигляді сприяє збереженню при спіканні 6–9% пор внаслідок розвитку ефекту Френкеля при дифузійній гомогенізації порошкових систем Zr–Ti–Nb.

Використання лігатур Zr–Nb і Ti–Nb внаслідок зниження градієнту стартових концентрацій в порошкових системах забезпечує зменшення Френкелевого ефекту і зниження кінцевої пористості стопів до 2–3%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Niinomi, *Metall. Mater. Trans. A*, **33**: 477 (2002).
2. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomaterialia*, **8**: 3888 (2012).
3. M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Hamanaka, *J. Jpn. Inst. Met.*, **64**: 1120-6 (2000).
4. G. J. Yang and T. Zhang, *J. Alloy Compd.*, **392**: 291-4 (2005).
5. О. М. Івасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская, П. Е. Марковский, Б. Н. Мордюк, И. А. Скиба, А. Г. Илларионов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 5: 675 (2011).
6. С. В. Гриб, А. Г. Илларионов, А. А. Попов, О. М. Івасишин, *Физика металлов и металловедение*, **115**, № 6: 638 (2014).
7. A. N. Timoshevskii, S. Yablonovskyy, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
8. Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 3: 349 (2013).
9. О. М. Івасишин, Д. Г. Саввакін, *ФХММ*, **51**, № 4: 27 (2015).
10. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
11. O. M. Ivasishin and D. G. Savvakín, *Key Engineering Materials*, **436**: 113 (2010).
12. О. М. Івасишин, О. П. Карасевська, Д. Г. Саввакін, М. М. Гуменьяк, Я. І. Мельник, О. О. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 11: 1527 (2016).
13. *DICTRA Software Database*.

REFERENCES

1. M. Niinomi, *Metall. Mater. Trans. A*, **33**: 477 (2002).
2. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomaterialia*, **8**: 3888 (2012).
3. M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Hamanaka, *J. Jpn. Inst. Met.*, **64**: 1120-6 (2000).

4. G. J. Yang and T. Zhang, *J. Alloy Compd.*, **392**: 291-4 (2005).
5. O. M. Ivasishin, A. A. Popov, O. P. Karasevska, P. E. Markovskyy, B. M. Mordyuk, I. O. Skiba, and A. G. Illarionov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 675 (2011) (in Russian).
6. S. V. Grib, A. G. Illarionov, A. A. Popov, and O. M. Ivasishin, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **115**, No. 6: 638 (2014) (in Russian).
7. A. N. Timoshevskii, S. Yablonovskyy, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
8. D. G. Savvakín and N. M. Gumenyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 349 (2013) (in Russian).
9. O. M. Ivasishin and D. H. Savvakín, *FKhMM*, **51**, No. 4: 27 (2015) (in Ukrainian).
10. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
11. O. M. Ivasishin and D. G. Savvakín, *Key Engineering Materials*, **436**: 113 (2010).
12. O. M. Ivasishin, O. P. Karasevska, D. G. Savvakín, M. M. Humenyak, Ya. I. Melnyk, and O. O. Stasiuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1527 (2016) (in Ukrainian).
13. *DICTRA Software Database*.