

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACSnumbers: 61.72.U-, 64.75.Bc, 64.75.Nx, 81.30.Kf, 81.30.Mh, 81.40.Cd, 81.40.Ef, 87.85.jj

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

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Проведено дослідження литих загартованих стопів Ti–18Nb– x Zr–1Si з вмістом цирконію від 2 до 8% ваг. Вивчався вплив Цирконію і температури гартування на структуру та твердість. Введення Цирконію має модифікуючий вплив на структуру литих стопів: із збільшенням його вмісту спостерігається зниження ліквідаційної неоднорідності та зменшення величини зерна. Показано, що у стопах Ti–18Nb– x Zr–1Si ($x = 2–8\%$) при гартуванні в залежності від температури витримки утворюється структура різної морфології та дисперсності. У стопі з низьким вмістом Цирконію $\leq 2\%$ ваг. формується крупнопластинчаста α'' -фаза, близька до мартенситу в стопі Ti–18Nb–1Si, в той час як більший вміст Zr сприяє переходу до дисперсної тонкої пластинчастої чи голчастої форми мартенситу. За даними рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізу у стопах присутні силіциди (Ti, Zr)₃Si та (Ti, Zr)₅Si₃, кількість яких також залежить від вмісту Цирконію і температури гартування. Максимальна твердість у стопах Ti–18Nb– x Zr–1Si досягається при вмісті Zr $\cong 4–6\%$ ваг. і температурах гартування 1100–1200°C.

Ключові слова: титанові стопи, гартування, твердість, структура, мартенсит, силіциди.

The investigation of as-cast quenched Ti–18Nb– x Zr–1Si alloys containing

Corresponding author: Olha Mykhaylivna Shevchenko
E-mail: dep22@ipms.kiev.ua

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, Influence of Zirconium Alloying at the Structure and Hardness of the Quenched Cast Biocompatible Alloy Ti–18Nb–1Si, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 237–249 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.02.0237](https://doi.org/10.15407/mfint.42.02.0237).

zirconium from 2 to 8% wt. is carried out. The influence of zirconium and quenching temperature at the structure and hardness is studied. The zirconium alloying has the modifying effect at the structure of as-cast alloys: there is some decrease of the heterogeneity and grain size with the increase of its content. As shown, the structure of different morphology and dispersion is formed at the quenching of Ti-18Nb- x Zr-1Si ($x = 2-8\%$) alloys depending on the temperature. In the alloys with low zirconium content $\leq 2\%$ wt. coarsely lamellar α'' -phase is formed that is similar to the martensite in Ti-18Nb-1Si alloy, while a higher content of Zr contributes to the transition to a finely dispersed lamellar or needle form of martensite. According to X-ray microanalysis, the $(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$ and $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$ silicides are present in the alloys, the amount of which also depends on the content of zirconium and the temperature of quenching. The maximum hardness in Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys is achieved with the content of Zr $\cong 4-6\%$ wt. and quenching temperatures of 1100–1200°C.

Key words: titanium alloys, quenching, hardness, structure, martensite, silicides.

Проведено дослідження литих закалених сплавів Ti-18Nb- x Zr-1Si з содержанием цирконія від 2 до 8% мас. Вивчалось впливання цирконія і температури закалки на структуру і твердість. Введення цирконія має модифікуючий вплив на структуру литих сплавів: з увеличением его содержания наблюдается снижение ликвационной неоднородности и уменьшение величины зерна. Показано, что в сплавах Ti-18Nb- x Zr-1Si ($x = 2-8\%$) при закалке в зависимости от температуры выдержки образуется структура различной морфологии и дисперсности. В сплаве с низким содержанием циркония $\leq 2\%$ мас. формируется крупно пластинчатая α'' -фаза, близкая к мартенситу в сплаве Ti-18Nb-1Si, в то время как большее содержание Zr способствует переходу к дисперсной тонкопластинчатой или игольчатой форме мартенсита. По данным рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа в сплавах присутствуют силициды $(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$ и $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$, количество которых также зависит от содержания циркония и температуры закалки. Максимальная твердость в сплавах Ti-18Nb- x Zr-1Si достигается при содержании Zr $\cong 4-6\%$ мас. и температурах закалки 1100–1200°C.

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

(Отримано 12 липня 2019 р.; остаточн. варіант — 3 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

Матеріали для імплантатів мають бути біологічно інертними, тобто мати нетоксичний хімічний склад, до того ж, вони повинні володіти високими механічними характеристиками. Міцність та відносно низький модуль пружності дають можливість використовувати стопи на основі Титану в ортопедії та стоматології. До теперішнього

часу переважне застосування у медицині має стоп Ti-6Al-4V (BT6), але в нього є певні недоліки, і його використання як біоматеріалу поступово скорочується.

Проведено дослідження стопів системи Ti-Nb-Si [1-4], які відносяться до біосумісних матеріалів, і в яких залежно від складу та обробки можливо досягти досить високих характеристик міцності. Так, у загартованих від 1100–1200°C литих стопах Ti-18Nb- x Si максимальна твердість досягається при вмісті Кременію 0,8–1,1% [2–3]. Додаткове легування стопів системи Ti-Nb-Si біосумісними елементами, зокрема Цирконієм, дозволить підвищити їх властивості [5]. Метою даної роботи було дослідити вплив легування литого базового стопу Ti-18Nb-1Si Цирконієм на його структуру і твердість після термообробки.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для визначення оптимального складу отримано електродуговим топленням в середовищі Аргону злитки вагою 25 г стопів Ti-18Nb- x Zr-1Si ($x = 2, 4, 6, 8\%$ ваг.), а також потрібного стопу без Кременію Ti-18Nb-4Zr для порівняння. Як шихтові матеріали використовували: Титан марки BT1-0, листовий Ніобій, йодидний Цирконій та напівпровідниковий Кременій (99,99%). Для досягнення хімічної однорідності злитки перетоплювали 6 разів. Даний метод топлення забезпечує досить точний хімічний склад.

Одержані злитки довжиною ≈ 40 мм та діаметром ≈ 15 мм розрізали на зразки $d \approx 15$ мм, $h \approx 10$ мм, які були піддані гартуванню з наступною плоскопаралельною шліфовкою для зняття до 1 мм поверхневого окисленого шару, вимірюванню твердості *HRC* та структурним дослідженням. Досліджували мікроструктуру литого металу, а також структуру після гартування у воді з температурою 1000, 1100, 1200°C методами світлової мікроскопії на оптичному мікроскопі Jenaphot-2000 і растрової електронної мікроскопії на сканувальних мікроаналізаторах Superprobe-733 та Proton-21, проводили також фазовий аналіз, який виконували методом рентгенівської дифракції із застосуванням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Стопи у литому стані суттєво відрізняються від рівноважних, вони досить неоднорідні. Структура стопу Ti-18Nb-4Zr без Кременію (рис. 1), близька до потрібних литих стопів Ti-18Nb- x Si [4]. Введення Цирконію має модифікувальний вплив на стоп Ti-18Nb-1Si: із збільшенням його вмісту спостерігається зниження ліквідаційної неоднорідності та зменшення величини зерна. Цирконій, вочевидь,

знижує у даних стопах температуру рекристалізації, тому при збільшенні його вмісту відбувається фрагментація первинних β -зерен з утворенням дрібнішого зерна з середнім розміром близько 200 мкм (рис. 1 *в, з*). У литих стопах Ti–18Nb–*x*Zr–1Si також має місце виділення дисперсних силіцидів на дефектах структури.

На рисунку 2 представлено дифрактограми литих стопів Ti–18Nb–*x*Zr–1Si, а в табл. 1 результати їх обробки у програмі PowderCell 2.4. Велика швидкість охолодження при кристалізації сприяє формуванню в литому стані метастабільних α' , α'' і β -фаз; переважаючою фазою у даних стопах є α'' -мартенсит. Так, литий потрійний стоп без Кремнію Ti–18Nb–4Zr складається з $\alpha(\alpha')$ -фази та α'' -мартенситу. Введення у цей стоп 1% ваг. Кремнію, який є евтектоїдним β -стабілізатором, змінює фазовий склад: литий стоп Ti–18Nb–4Zr–1Si вже містить виключно α'' -фазу. Сумісний вплив Кремнію і Цирконію проявляється у сумарній β -стабілізуючій дії. Підвищення вмісту Zr > 4% ваг. приводить до появи у литій структурі значної кількості β -фази.

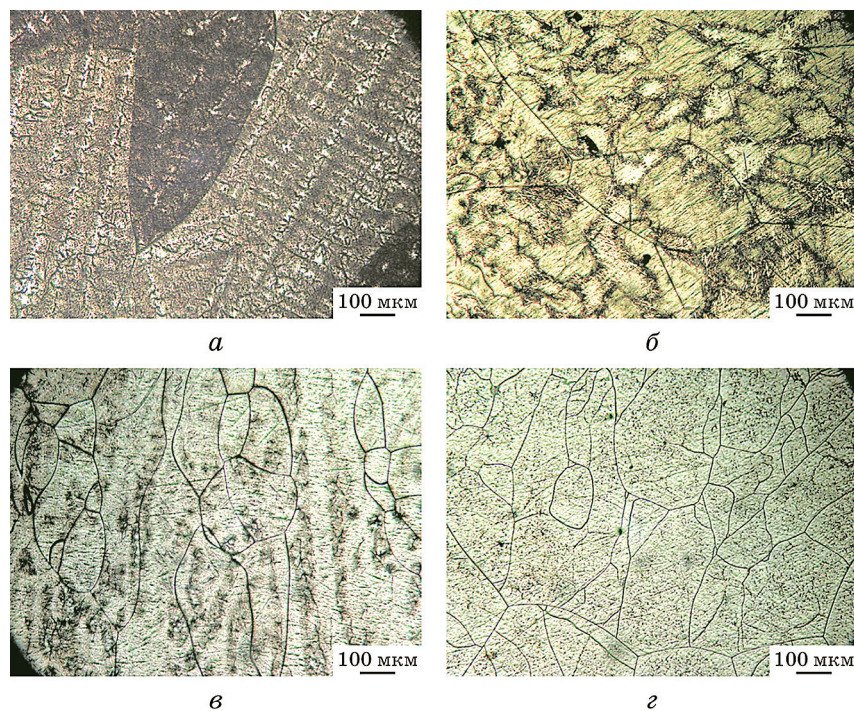


Рис. 1. Структура литих стопів, % ваг.: *а* — Ti–18Nb–4Zr, *б* — Ti–18Nb–2Zr–1Si, *в* — Ti–18Nb–4Zr–1Si, *з* — Ti–18Nb–6Zr–1Si.

Fig. 1. Structure of the as-cast alloys, % wt.: *a*—Ti–18Nb–4Zr, *б*—Ti–18Nb–2Zr–1Si, *в*—Ti–18Nb–4Zr–1Si, *з*—Ti–18Nb–6Zr–1Si.

Гартування литих стопів Ti-18Nb-*x*Zr-1Si (витримка при 1000°C) відновлює первинні зерна з виділеннями силіцидів по гра-

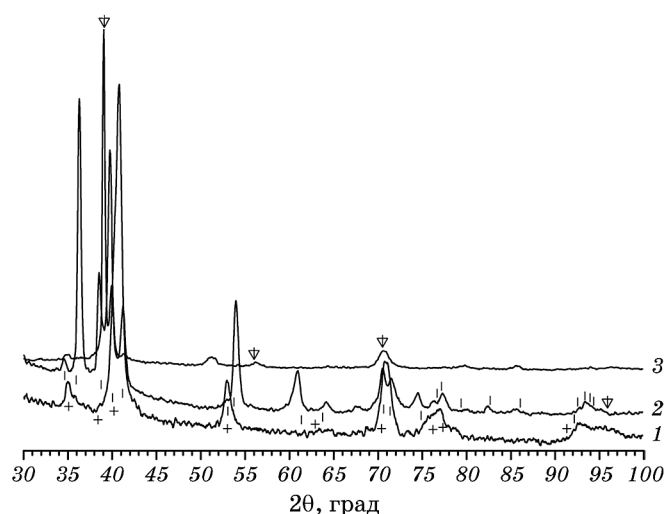


Рис. 2. Дифрактограми литих стопів Ti-18Nb-4Zr (1), Ti-18Nb-4Zr-1Si (2), Ti-18Nb-8Zr-1Si (3): + — α , α' ; || — α'' ; ↓ — β .

Fig. 2. Diffractograms of the as-cast Ti-18Nb-4Zr (1), Ti-18Nb-4Zr-1Si (2), Ti-18Nb-8Zr-1Si (3) alloys: + — α , α' ; || — α'' ; ↓ — β .

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад литих стопів.

TABLE 1. Phase composition of the as-cast alloys.

Склад, % ваг.	Стан	Фазовий склад									
		α (α')				α''				β	
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	%	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	%	<i>a</i> , Å	%
Ti-18Nb-4Zr	Литі	2,985	4,712	1,579	26	2,973	5,070	4,697	74		
Ti-18Nb-4Zr-1Si						3,045	4,950	4,669	100		
Ti-18Nb-8Zr-1Si						3,027	4,995	4,707	90	3,280	10
Ti-18Nb-4Zr	Гарт. 1100°C					3,004	5,047	4,763	87,5	3,312	12,5
Ti-18Nb-1Si						3,019	5,008	4,691	100		
Ti-18Nb-2Zr-1Si						3,039	4,972	4,662	100		
Ti-18Nb-4Zr-1Si						3,023	5,017	4,702	100		
Ti-18Nb-6Zr-1Si						3,042	4,993	4,688	100		
Ti-18Nb-8Zr-1Si						3,034	5,007	4,683	100		
Ti-18Nb-4Zr	Гарт. 1200°C					3,012	5,023	4,691	98	3,267	2
Ti-18Nb-2Zr-1Si						3,061	4,988	4,697	95	3,268	3,5
Ti-18Nb-6Zr-1Si						3,068	4,976	4,689	92	3,303	7,5

ницях і всередині зерна (рис. 3). Цирконій, ще в більшій мірі, ніж ніобій, знижує розчинність Кремнію в Титані, тому його високий вміст приводить до збільшення кількості силіцидів. За температури гартування 1000°C бачимо, в основному, зростання силіцидів за рахунок збіднення твердого розчину, твердість стопів при цьому залишається порівняно низькою (рис. 4). Ця температура недостатня для розчинення первинних силіцидів та переведення кремнію у твердий розчин. Вздовж границь з крупними силіцидами формується бідна на кремній, майже вільна від силіцидів зона шириною від 5 до 10 мкм, яка складається з дисперсних мартенситних пластин.

У процесі гартування проходить перерозподіл Кремнію у твердому розчині, в результаті чого відбувається як виділення дисперсних силіцидів на дефектах структури, так і зростання вже існуючих, а також при більш високих температурах витримки йде вже розчинення силіцидів.

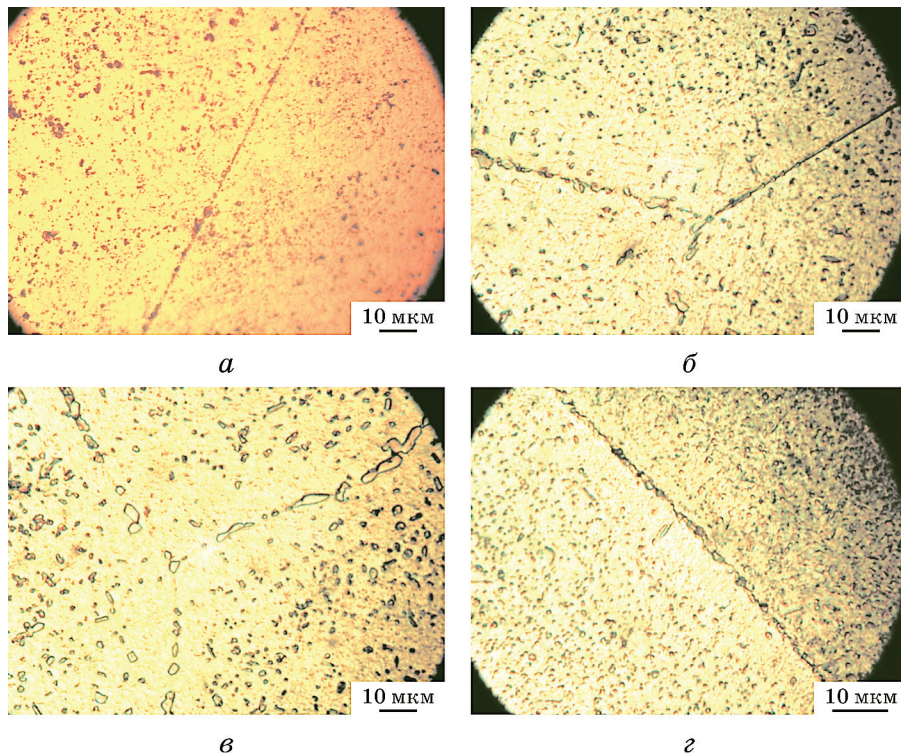


Рис. 3. Структура стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$, загартованих від $T = 1000^{\circ}\text{C}$: $a - x = 2$, $б - x = 4$, $в - x = 6$, $г - x = 8$ (% ваг.).

Fig. 3. Structure of $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$ alloys quenched from $T = 1000^{\circ}\text{C}$: $a - x = 2$, $б - x = 4$, $в - x = 6$, $г - x = 8$ (% wt.).

Вплив Цирконію проявляється в розподілі силіцидів: із збільшенням його вмісту кількість та щільність виділень зростає (рис. 5). Поміж силіцидів у формі рельєфу виявляються дрібні голки мартенситу; вочевидь, силіцидні виділення є стопорами для їх вільного росту. Таким чином, введення Цирконію призводить до утворення більш дисперсного мартенситу після гартування з 1100°C. У результаті значно підвищується твердість стопів.

Мікроструктура стопів з вмістом $Zr \leq 2\%$ (рис. 5, а, б) мало відрізняється від потрійного стопу Ti-18Nb-1Si [3]. Найбільш рівномірна і оптимальна з точки зору розподілу силіцидів структура утворюється при вмісті Цирконію 4–6% після гартування з 1100°C (рис. 5, в, г). При цьому розміри голок мартенситу (їх дисперсність) співставні з розмірами самих силіцидів, що відображається у максимальних значеннях твердості. Але вже у стопі з 8% Zr силіциди по границях частини зерен створюють суцільний прошарок у вигляді сітки (рис. 5, д, е), а також подекуди, здебільшого на стиках зерен, з'являються їх евтектоїдні скупчення. У самих зернах присутні силіциди різного розміру — від окремих досить крупних, розміром декілька мікронів, до дисперсних, менше мікрона, з високою щільністю їх розподілу. На рисунку 6 представлено структуру загартованого з 1100°C стопу Ti-18Nb-6Zr-1Si, знята у випромінюваннях елементів. Як бачимо, Ніобій у цьому стопі розподілений рівномірно у твердому розчині (рис. 6, б), і, на відміну від Цирко-

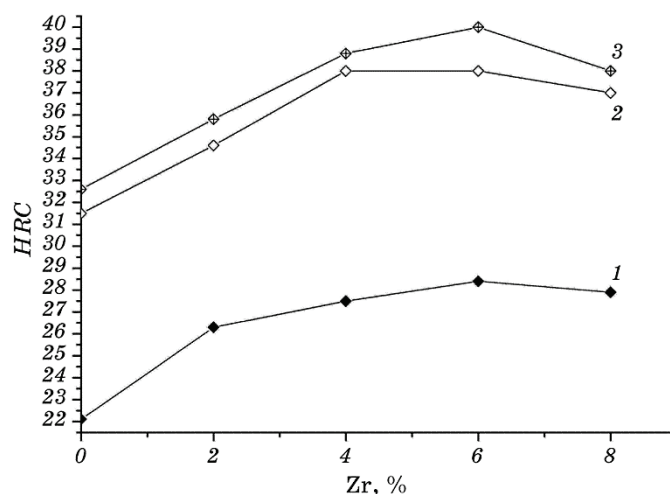


Рис. 4. Твердість стопів Ti-18Nb- x Zr-1Si в залежності від вмісту Цирконію і температури гартування (1 — 1000°C, 2 — 1100°C, 3 — 1200°C).

Fig. 4. Hardness of Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys depending on the content of zirconium and the temperature of quenching (1—1000°C, 2—1100°C, 3—1200°C).

нію, не входить у склад силіцидів.

На рисунку 7 вказано точки локального рентгеноспектрального аналізу матриці і силіцидів, як на границі, так і в середині зерна, а також його результати.

Проведений аналіз показав, що Цирконій суттєво знижує розчинність Кремнію. У насиченому твердому розчині (α'' -мартенситі) загартованого стопу Ti-18Nb-6Zr-1Si вміст Кремнію складає до 0,5% ваг. У стопі присутні два види силіцидів, які містять Цирконій $(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$ та $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$. Частина силіцидів в середині зерна (2 S01, 2 S02) (рис. 7), має середній склад в атомних відсотках $(\text{Ti}, \text{Zr})_{76,5}\text{Si}_{23,5}$, що відповідає $(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$. Дані силіциди вторинні і утворилися при охолодженні у твердому стані, що вказує на нестабільність мартенситної структури. Відбувається розпад пересиченого твердого розчину з виділенням силіцидної фази вже при гартуванні. Співвідношення Титану та Цирконію у металічній частині силіцидів $(\text{Ti}_{0,79}\text{Zr}_{0,21})_3\text{Si}$ майже таке, як у Титана з Ніобієм у потрійному стопі [3]. Таким чином, можна стверджувати, що при додаванні Цирконію до стопів Ti-Nb-Si змінюється тип складних силіцидів, ніобій в них повністю замінюється на Цирконій.

Переважає частина силіцидів на границі зерен і деякі в середині зерна (2 S03, 1 S01-1 S04) мають середній атомний склад (Ti,

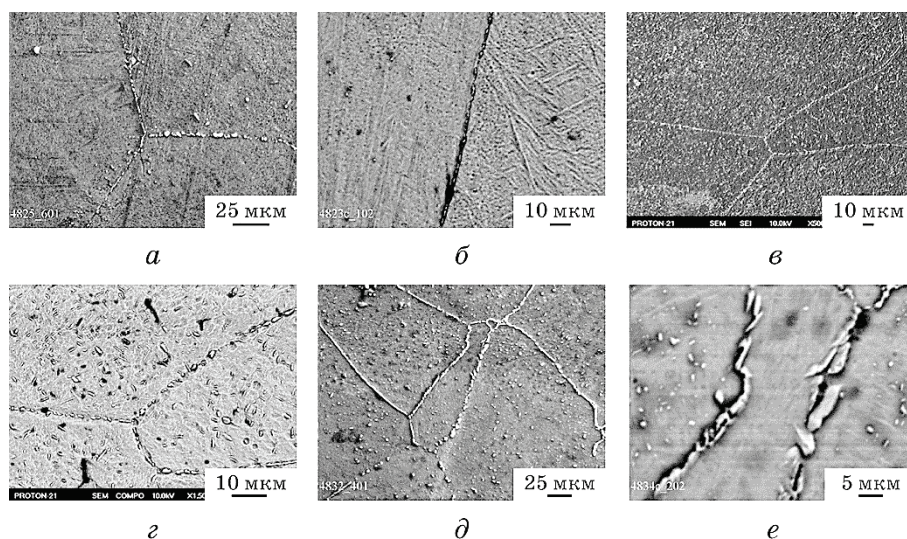


Рис. 5. Структура загартованих стопів Ti-18Nb- x Zr-1Si (1100°C) у відбитих електронах та в режимі «compo» (б, г, е): а, б — $x = 2$, в, г — $x = 6$, д, е — $x = 8$ (% ваг.).

Fig. 5. Structure of quenched Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys (1100°C) in reflected electrons and «compo» mode (б, г, е): а, б— $x = 2$, в, г— $x = 6$, д, е— $x = 8$ (% wt.).

Zr)_{70,1}Si_{29,9}, який не відповідає хімічній формулі наступного силіциду (Ti, Zr)₅Si₃. Проте Ti₅Si₃ має досить широку область гомогенності. До того ж ці силіциди можуть мати складнішу будову: ядро (Ti, Zr)₅Si₃ внаслідок дифузійних процесів і силіцидних перетворень (перитектоїдної реакції) опиняється в оточенні оболонки з більш низького силіциду (Ti, Zr)₃Si, що спостерігалось при високотемпературному відпалі.

На рисунку 8 наведено зміни параметрів α'' -фази у стопах Ti-18Nb-*x*Zr-1Si після гартування при 1100°C. Як відомо [6], з підвищенням вмісту β -стабілізаторів відбувається значне викривлення орторомбічної ґратниці мартенситу, при цьому спостерігається сильніше розщеплення ліній на дифрактограмах та характерні зміни параметрів: *a* зростає, *b* і *c* зменшуються; відповідно *b/a* і *c/a* також зменшуються, але більш суттєво. Але виділення силіцидів при гартуванні стопів Ti-18Nb-*x*Zr-1Si вносить корективи у ці залежності за рахунок змінення складу мартенситу. Так, за зміною параметрів більш насичений α'' -мартенсит утворюється у стопі з 2% ваг. Zr. При гартуванні стопу Ti-18Nb-4Zr-1Si вихід легуючих Цирконію і Кремнію з твердого розчину і зв'язування їх у силіциди, вочевидь, досягає максимуму, при цьому параметри мартенситу наближа-

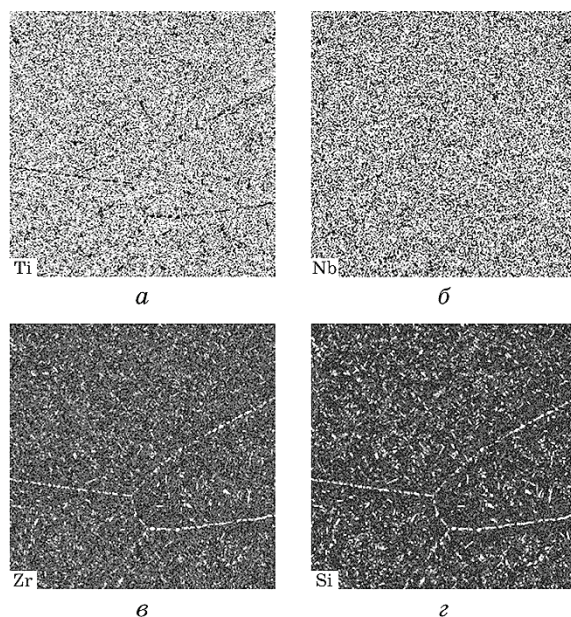


Рис. 6. Структура загартованих стопів Ti-18Nb-*x*Zr-1Si (1100°C) у відбитих електронах та в режимі «compo» (б, г, е): а, б — *x* = 2, в, г — *x* = 6, д, е — *x* = 8 (% ваг.).

Fig. 6. The structure of quenched Ti-18Nb-*x*Zr-1Si alloys (1100°C) in reflected electrons and «compo» mode (б, г, е): а, б — *x* = 2, в, г — *x* = 6, д, е — *x* = 8 (% wt.).

ються до потрібного ступу Ti–18Nb–1Si.

З підвищенням вмісту Цирконію > 4% твердий розчин знову стає насиченішим.

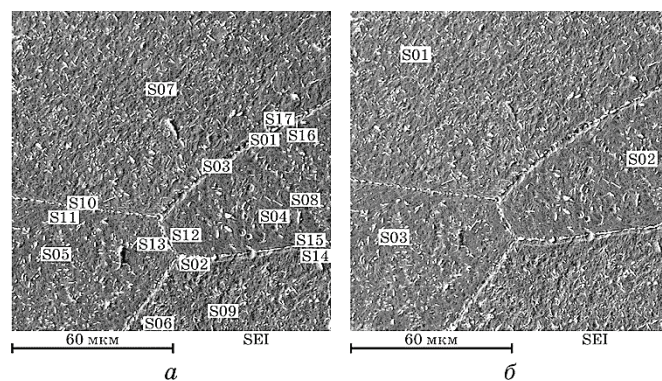


Рис. 7. Локальний рентгеноспектральний аналіз ступу Ti–18Nb–6Zr–1Si, загартованого від $T = 1100^{\circ}\text{C}$.

Fig. 7. Local X-ray spectral analysis of Ti–8Nb–6Zr–1Si alloy quenched from $T = 1100^{\circ}\text{C}$.

Місце аналізу		Результати, ат.%					Результати, % ваг.				
		Al	Si	Ti	Zr	Nb	Al	Si	Ti	Zr	Nb
Силіциди в середині зерна	2 S01	–	24,1	59,9	16,1	–	–	13,5	57,3	29,3	–
	2 S02	–	23,0	61,2	15,9	–	–	12,8	58,3	28,8	–
	2 S03	–	28,9	48,6	22,4	–	–	15,7	44,9	39,5	–
Силіциди на границі, в середині зерна	1 S01	–	28,0	48,2	23,8	–	–	14,9	43,9	41,2	–
	1 S02	–	29,8	43,9	26,4	–	–	15,6	39,3	45,0	–
	1 S03	–	31,6	40,0	28,4	–	–	16,4	35,5	48,1	–
	1 S04	–	30,8	42,5	26,7	–	–	16,2	38,1	45,7	–
Границя силіциду	1 S05	0,3	26,1	45,5	21,8	6,3	0,1	13,3	39,7	36,2	10,7
	1 S06	0,4	13,4	64,3	13,1	8,8	0,2	6,9	56,2	21,9	14,9
Матриця	1 S07	0,5	0,9	83,9	2,8	11,8	0,3	0,5	74,2	4,8	20,3
	1 S08	0,6	0,9	83,5	3,0	12,0	0,3	0,5	73,6	5,1	20,6
	1 S09	0,6	0,9	82,3	3,6	12,7	0,3	0,4	71,8	6,0	21,5
	1 S10	0,4	0,8	82,6	3,5	12,7	0,2	0,4	72,1	5,8	21,5
	1 S11	0,5	1,1	82,9	3,1	12,4	0,3	0,6	73,0	5,1	21,1
	1 S12	0,4	0,9	83,4	3,4	11,9	0,2	0,5	73,3	5,7	20,3
	1 S13	0,6	1,0	82,4	3,4	12,6	0,3	0,5	72,1	5,7	21,4
	1 S14	0,4	1,0	83,3	3,0	12,2	0,2	0,5	73,3	5,1	20,9
	1 S15	0,5	1,0	82,8	3,1	12,5	0,3	0,5	72,7	5,2	21,3
	1 S16	0,4	0,9	83,3	3,2	12,2	0,2	0,5	73,2	5,4	20,8
	1 S17	0,4	0,9	83,1	3,0	12,6	0,2	0,4	72,9	5,1	21,4

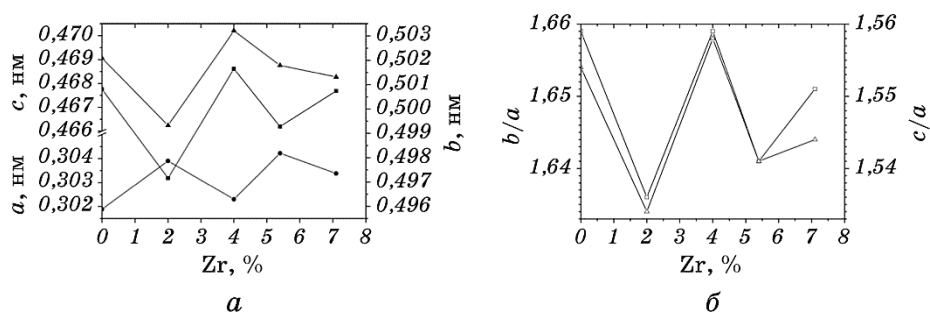


Рис. 8. Зміни параметрів ґратниці α'' -фази (\bullet — a , \blacktriangle — c , \blacksquare — b , Δ — c/a , \square — b/a) сплавів Ti-18Nb- x Zr-1Si, загартованих від 1100°C.

Fig. 8. Changes of lattice parameters of the α'' -phase (\bullet — a , \blacktriangle — c , \blacksquare — b , Δ — c/a , \square — b/a) of Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys quenched from 1100°C.

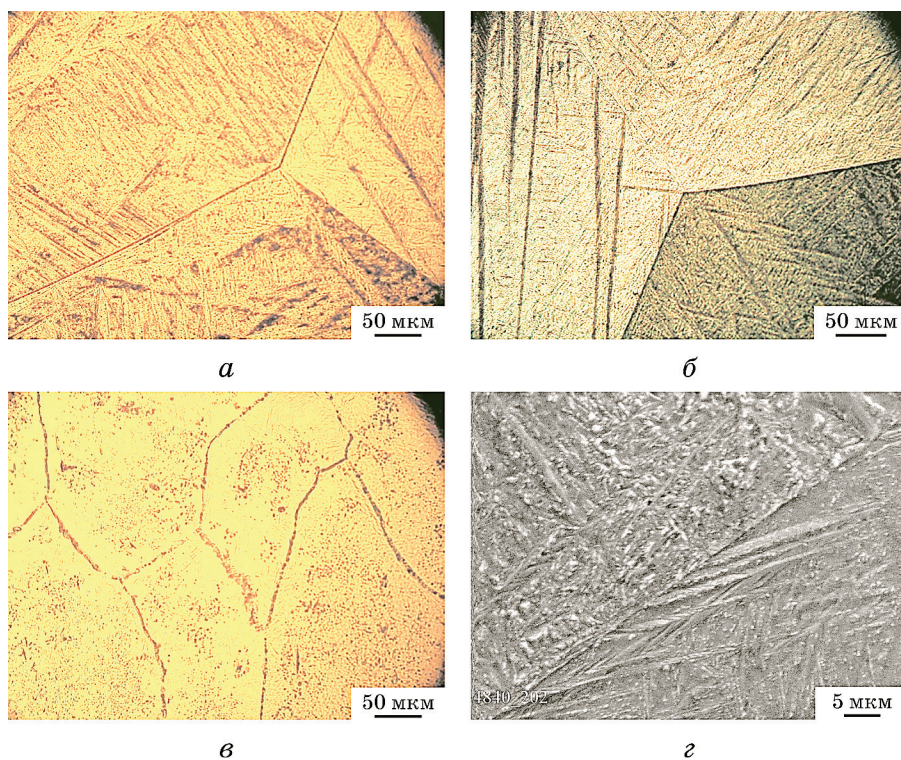


Рис. 9. Структура сплавів Ti-18Nb- x Zr-1Si, загартованих від $T = 1200^\circ\text{C}$ (a – c — світлові зображення, d — у вторинних електронах): a — $x = 2$; b , d — $x = 4$; c — $x = 6-8$ (% ваг.).

Fig. 9. Structure of Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys quenched from $T = 1200^\circ\text{C}$ (a – c —light images, d —in secondary electrons): a — $x = 2$; b , d — $x = 4$; c — $x = 6-8$ (% wt.).

Нагрів стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$ до температури гартування 1200°C призводить до повного розчинення силіцидів $(\text{Ti, Zr})_3\text{Si}$ і, вірогідно, часткового $(\text{Ti, Zr})_5\text{Si}_3$. Кремній переходить у твердий розчин, зміцнюючи таким чином матрицю. Спостерігається ріст зерна (рис. 9), особливо при більш низькому вмісті Цирконію, до 4% ваг. Зерна при цьому рівновісні, границі зерен тонкі, чисті від виділень (рис. 9, а, б, г). Проте в твердому розчині, по границях мартенситних пластин присутні дисперсні < 1 мкм виділення силіцидів високої щільності (рис. 9, г). За рахунок цього твердість стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$, загартованих з температури 1200°C також зростає. Морфологія мартенситу у стопах до 4% Zr така ж, як у потрійному стопі без цирконію, але з дисперснішими пластинами. Великий вміст $\text{Zr} \geq 6\%$ ваг. у стопах $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$ при гартуванні з 1200°C призводить до огрублення (коагуляції) силіцидної структури: за рахунок дифузійного перерозподілу кремнію розчинення дрібних і зростання великих силіцидів. У результаті відбувається посилення виділень силіцидів на границях зерен і формування їх скупчень в самих зернах (рис. 9, е), внаслідок чого твердість починає знижуватись.

4. ВИСНОВКИ

Вивчено закономірності впливу легування цирконієм литого біосумісного стопу Ti-18Nb-1Si на його структуру та твердість після гартування від різних температур. Модифікуюча дія Цирконію проявляється в литому стані — у зниженні ліквідаційної неоднорідності, та зменшенні розмірів первинного зерна, в загартованому стані — у диспергуванні структури: зменшенні величини зерен та фазових складових (мартенситних пластин і силіцидів). Одержані дані показують, що у стопах $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$ зміна режимів гартування дозволяє суттєво впливати як на фазовий склад, так і морфологію та дисперсність структури, а також, відповідно, властивості. Найвища твердість була одержана при вмісті $\text{Zr} \cong 4\text{--}6\%$ ваг. і температурах гартування $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. За рахунок зниження розчинності кремнію у стопах з Цирконієм спостерігається збільшення кількості силіцидів. Змінюється також їхній склад та розподіл порівняно з потрійним стопом Ti-18Nb-1Si .

Нагрівання стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Zr-1Si}$ до температури гартування 1200°C призводить до повного розчинення силіцидів $(\text{Ti, Zr})_3\text{Si}$ і, вірогідно, часткового $(\text{Ti, Zr})_5\text{Si}_3$. Кремній переходить у твердий розчин, зміцнюючи, таким чином, матрицю. Спостерігається ріст зерна (рис. 9), особливо при більш низькому вмісті Цирконію, до 4% ваг. Зерна при цьому рівновісні, границі зерен тонкі, чисті від виділень (рис. 9, а, б, г). Проте у твердому розчині, по границях мартенситних пластин присутні дисперсні < 1 мкм виділення силіцидів

високої щільності (рис. 9, з). За рахунок цього твердість стопів Ti-18Nb- x Zr-1Si, загартованих з температури 1200°C також зростає. Морфологія мартенситу у стопах до 4% Zr така ж, як у потрійному стопі без Цирконію, але з дисперснішими пластинами. Великий вміст Zr $\geq 6\%$ ваг. у стопах Ti-18Nb- x Zr-1Si при гартуванні з 1200°C призводить до огрублення (коагуляції) силіцидної структури: за рахунок дифузійного перерозподілу Кремнію розчинення дрібних і зростання великих силіцидів. В результаті відбувається посилення виділень силіцидів на границях зерен і формування їх скупчень в самих зернах (рис. 9, в), внаслідок чого твердість починає знижуватись.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. H.-S. Kim, W.-Y. Kim, and S.-H. Lim, *Scr. Mater.*, **54**, Iss. 5: 887 (2006).
2. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоме-нко, С. О. Фірстов, *Доповіди Національної академії наук України*, № 2: 62 (2016).
3. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 823 (2017).
4. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Металло-физ. новейшие технол.*, **41**, № 3: 363 (2019).
5. N. H. Salpadoru and H. M. Flower, *Metall. Mater. Trans.*, **26**: 243 (1995).
6. Г. И. Носова, *Фазовые превращения в сплавах титана* (Москва: Металлур-гия: 1968).

REFERENCES

1. H.-S. Kim, W.-Y. Kim, and S.-H. Lim, *Scr. Mater.*, **54**, Iss. 5: 887 (2006).
2. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevich, N. N. Kuzmenko, G. E. Khomenko, and S. A. Firstov, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 2: 62 (2016) (in Ukrainian).
3. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 823 (2017) (in Ukrainian).
4. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 363 (2019) (in Ukrainian).
5. N. H. Salpadoru and H. M. Flower, *Metall. Mater. Trans.*, **26**: 243 (1995).
6. G. I. Nosova, *Fazovye Prevrashcheniya v Splavakh Titana* [Phase Transformations in Titanium Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).