Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2021, vol. 43, No. 7, pp. 887–907
https://doi.org/10.15407/mfint.43.07.0887
Reprints available directly from the publisher

© 2021 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

MEDICAL METALS SCIENCE

PACS numbers: 61.72.sd, 64.75.Bc, 64.75.Nx, 81.30.Kf, 81.40.Cd, 81.40.Ef, 87.85.jj

Дослідження впливу термообробки на структуру і властивості біосумісних стопів Ti–18Nb–*x*Si

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль,
А. В. Котко, Н. В. Ульянчич, О. О. Півень*, Т. П. Рубан*, С. О. Фірстов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна
**Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,*
вул. Академіка Заболотного, 150,
03143 Київ, Україна

Проведено дослідження литих стопів Ti–18Nb–*x*Si з вмістом кремнію від 0,6 до 1,2% ваг. Вивчали утворення силіцидів за різних умов термообробки (температури і витримки), їхній розподіл, динаміку росту та розчинення, а також вплив на твердість і біологічні властивості. Найбільше виділення силіцидів $(Ti, Nb)_3Si$ відбувається в результаті евтектоїдного розпаду твердого розчину за 800–900°C. У процесі гартування в інтервалі температур ≤ 1000°C переважно на межі зерен і дефектах структури виділяються силіцидні частинки з розмірами > 0,05 мкм, які не впливають на рух дислокацій у випадку пластичної деформації. Тому за даних температур стопи не зміцнюються, їхня твердість є досить низькою. Витримка призводить до зростання розмірів силіцидів і подальшого зниження твердості. За вищих температур гартування за рахунок виділення на дефектах всередині мартенситних пластин більш дисперсних і твердих Ti_5Si_3 силіцидів спостерігається збільшення твердості як результат балансу між ди-

Corresponding author: Olga Mykhailivna Shevchenko
E-mail: omshev@ukr.net

I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine
**Institute of Molecular Biology and Genetics, N.A.S. of Ukraine,*
150 Zabolotnogo Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine

Citation: O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, A. V. Kotko, N. V. Ulyanchich, O. O. Piven, T. P. Ruban, and S. O. Firstov, Investigation of Influence of Heat Treatment on Structure and Properties of Biocompatible Ti–18Nb–*x*Si Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 887–907 (2021) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.43.07.0887.

сперсійним твердінням і зниженням твердорозчинного зміцнення, оскільки кремній у разі утворення силіцидів видаляється з розчину. Культивування клітин *in vitro* на зразках стопів Ti–18Nb–*x*Si показало, що леґування кремнієм підвищує їхню біоактивність. Найбільшу проліферацію клітин спостерігали на стопі Ti–18Nb–1,2Si, що може свідчити про вплив на біосумісність силіцидів.

Ключові слова: структура стопів Ti–Nb–Si, силіциди, зміцнення, біосумісність.

The investigation of as-cast Ti–18Nb–*x*Si alloys with silicon content from 0.6 to 1.2% wt. is carried out. The formation of silicides at various heat treatment conditions (temperature and time), their distribution, growth and dissolution dynamics, as well as the effect on hardness and biological properties are studied. The greatest precipitation of silicides $(Ti, Nb)_3Si$ occurs as a result of eutectoid decomposition of solid solution at 800–900°C. On quenching at ≤1000°C temperature range the silicide particles with sizes >0.05 μm are precipitating mainly at the grain boundaries and defects of the structure, which do not affect the movement of dislocations under plastic deformation. So at these temperatures the alloys do not strengthen, their hardness is quite low. An exposure leads to an increase in the size of silicides and a further decrease in hardness. At higher quenching temperatures due to the precipitation of more dispersed and hard Ti_5Si_3 silicides at defects inside the martensitic plates, there is an increase in hardness as a result of the balance between dispersion hardening and a decrease in solid solution hardening because silicon is removed from the solution during silicide formation. When the cells culturing *in vitro* on the samples of Ti–18Nb–*x*Si alloys, it is shown that alloying with silicon increases their bioactivity. The greatest cell proliferation is observed for the Ti–18Nb–1.2Si alloy, and that may indicate the effect of silicides on the biocompatibility.

Key words: structure of Ti–Nb–Si alloys, silicides, strengthening, biocompatibility.

(Отримано 18 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Стопи системи Ti–Nb–Si належать до розроблюваних останнім часом біосумісних матеріалів нового покоління імплантатів, у яких замість шкідливого для людського організму β-стабілізатора ванадію використовують біоінертний ніобій [1, 2], а також біоактивний кремній [3–7], що підсилює репаративні процеси у кістковій тканині. Біосумісність чистого ніобію *in vitro* показано у разі його використання у вигляді покриття на імплантаті з неіржавкої сталі [1]. Вивчались також механічні і біологічні властивості подвійних стопів Ti–Nb (0–25% ваг. Nb) [2]. Були досліджені структура і модуль пружності біомедичних β-стопів системи Ti–Nb–Si (18–28 ат.% Nb;

1,5 ат.% Si) [3, 4]. Визначено, що кращі механічні властивості демонструють стопи Ti–xNb–1,25Si з 16–20% ваг. Nb, які належать до $\alpha + \beta$-стопів мартенситного типу [5]. На литих стопах системи Ti–Nb–Si з оптимальним вмістом ніобію (~18% ваг.) показано, що вміст кремнію, необхідний для досягнення високих характеристик міцності, складає ~1% ваг. [8, 9]. Особливості структури даних стопів у литому стані і після гартування, а також додаткового леґування цирконієм вивчені досить докладно [8–11].

Але залишаються ще нез'ясованими процеси утворення силіцидів та їх розподілу, динаміка їх росту та розчинення за різних умов термічної обробки [12–15]. Необхідно також дослідити вплив фазового складу та силіцидів як на механічні, так і біологічні властивості стопів системи Ti–18Nb–xSi (% ваг.). Дану роботу присвячено більш поглибленому вивченню впливу режимів термообробки на структуру і твердість стопів з різним вмістом кремнію та дослідженню біосумісності стопів Ti–18Nb–xSi.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електродуговим топленням в арґоні на мідній водоохолоджуваній посудині з вольфрамовим електродом, що не витрачається, були одержані злитки стопів системи Ti–18Nb–xSi (x = 0,6–1,2% ваг.) вагою 25–50 г та подвійного стопу Ti–18Nb (для порівняння). Як шихтові матеріали використовувались: титан марки ВТ1-0, листовий ніобій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хімічної однорідності стоп перетоплювали 6 разів. Даний метод витоплення забезпечує досить точний хімічний склад.

Одержані зливки довжиною ~40 мм та діаметром ~15 мм розрізались на зразки d ~ 15 мм, h ~ 10 мм, які були піддані термообробці і плоскопаралельній шліфовці з метою зняття до 1 мм поверхневого окисленого шару, вимірюванню твердості HRC, HV та структурним дослідженням. Для побудови графіків твердості використовували дані, усереднені з багатьох вимірів. Структуру стопів вивчали методами оптичної (Jenaphot-2000), електронної сканувальної (Superprobe-733) і трансмісійної (JEOL JEM 100X) мікроскопії. Фазовий аналіз виконували методом рентґенівської дифракції із застосуванням CuK_α-випромінювання. Умови зйомки: ДРОН-3м, мідний анод трубки, нікелевий фільтр, напруга 30 кВ, струм 20 мА. Дані обробляли у програмі PowderCell, яка дозволяє шляхом співставлення розрахункової та експериментальної дифрактограм проводити визначення фазового складу й уточнення структурних параметрів присутніх фаз.

Основні дослідження процесів виділення силіцидів були виконані на стопі Ti–18Nb–1,2Si з максимальним вмістом кремнію, а також на стопі Ti–18Nb–0,6Si з мінімальним його вмістом для порів-

няння. Вивчали вплив температури і витримки на трансформацію силіцидів (їх кількості і розмірів) у стопах системи Ti–18Nb–xSi. Проводилось гартування у воду в інтервалі температур 800–1200°C з витримкою 1 год або без витримки. В останньому варіанті зразок поміщали в попередньо розігріту до температури гарту піч, і після прийняття ним заданої температури та її вирівнювання, що займало декілька секунд, зразок переносили у ємність з водою.

Біосумісність оцінювали, застосовуючи непрямий метод (*in vitro*) культивування на простерилізованих відполірованих пластинках Ti–18Nb–xSi стопів ембріональних фібробластів (EF) та мезенхімальних стовбурових клітин з жирової тканини (AMSC) лінії трансгенних мишей. Останні експресують ген зеленого фосфорилюючого білка (GFP), що забезпечує специфічну люмінесценцію живих клітин.

Клітини виділяли методом холодної трипсинізації та культивували у середовище α-MEM (alpha-modified Eagle Medium, 'Sigma', Німеччина), із додаванням 10% бичачої фетальної сироватки (FBS, 'Sigma', Німеччина) та антибіотиків у концентрації 1000 мкг/мл. Отримані клітини вирощували у стандартних умовах, а саме за 5% CO_2 та 37°C у CO_2-інкубаторі Jouan IGO 150 Cell Life ('ThermoFisher Scientific', США). Після трьох пасажів клітини використовували для проведення адгезивного тесту, аналізу темпу проліферації та остеогенної диференціації. Морфологічний аналіз культури клітин проводили за допомогою мікроскопу PrimoStar ('Carl Zeiss Microscopy', Німеччина) у режимі флюоресценції.

Для аналізу адгезії на пластинках Ti–18Nb–xSi стопів клітини (AMSC) висівали по 20000 на варіант та інкубували протягом 24 годин у стандартних умовах, як описано вище. Після цього неприкріплені клітини тричі промивали сольовим розчином (PBS). Прикріплені клітини фіксували 3,5% параформальдегідом протягом 1 години і фарбували 0,1% толуїдиновим синім протягом 3 годин. Барвник екстрагували 500 мкл 0,1% додецилсульфату натрію (SDS). Кількість прикріплених клітин визначали, вимірявши оптичну щільність (або поглинання) за 605 нм, що корелює прямо пропорційно з числом клітин [16]. За контроль обирали клітини, що росли у стандартних умовах без додавання пластинок стопів Ti–18Nb–xSi.

В аналізі життєздатності на носіях використовували клітини (EF) на третьому пасажі, які також висівали у кількості 20000 на варіант. На шосту добу проводили прямий підрахунок клітин у камері Горяєва.

Для вивчення впливу стопів Ti–18Nb–xSi на остеогенез клітини (AMSC) висівали по 20000 у лунки культурального планшету з пластинами, через 24 години культивування середовище α-MEM змінювали на остеогенне культуральне середовище StemPro Osteogenesis Differentiation Kit (Gibco, USA) з 5% FBS та антибіотиком. У контролі клітини культивувались у стандартному середовищі з 5%

FBS та антибіотиком. Середовище замінювалось кожні 3–4 дні. Остеобласти ідентифікували через 19 днів культивування фарбуванням Alizarin Red S, який специфічно забарвлює позаклітинні відкладення кальцію. Для цього клітини промивали PBS (pH 7,1–7,4) і фіксували в 10% формаліні протягом 1 години за кімнатної температури. Фіксовані клітини двічі промивали ddH_2O і фарбували у свіжоприготованому та відфільтрованому 2% розчині алізаринового червоного (pH 3) за кімнатної температури в темряві протягом >45 хвилин. Після цього клітини промивались ddH_2O кілька разів, далі додавали по 1 мл PBS у кожну лунку та проводили візуальний аналіз.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На основі подібності діаграм фазових рівноваг Ti–Si і Fe–C (обмеженої розчинності леґуючого елемента, наявності евтектичного та евтектоїдного перетворень) стопи в системі Ti–Si за аналогією зі сталями і чавунами можна розділити на титанові «сталі» і «чавуни» [17]. До титанових «чавунів» відносять стопи з вмістом кремнію від межі розчинності в β-титані 4,7 ат.% до евтектики 13,7 ат.%. За структурою вони представляють собою *in situ* композити, в яких зміцнювальна фаза Ti_5Si_3 формується у процесі евтектичної кристалізації. Титанові «сталі» — це стопи з вмістом кремнію до 4,7 ат.% (~3% ваг.). За звичайних швидкостей охолодження (<400 °/с) в них відбувається розпад нерівноважних структур і виділення з пересиченого твердого розчину силіцидів різної морфології, в результаті чого їхня структура складається з матриці і дисперсних силіцидів.

Відповідно до діаграми фазових рівноваг системи Ti–Si [18, 19] послідовність формування силіцидної фази у разі кристалізації титанових «сталей» представляється так: нижче евтектичної температури в інтервалі 1330–1170°C з β-фази переважно на межах зерен виділяються первинні евтектичні силіциди Ti_5Si_3; за температури 1170°C відбувається перитектоїдне перетворення $\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$. Утворення вторинних силіцидів Ti_3Si триває у разі охолодження на межах пластин α-фази до евтектоїдної температури ~865°C. Дрібні ж третинні Ti_3Si силіциди виділяються всередині зерна в основному на дефектах структури за температур нижчих 865°C внаслідок евтектоїдного розпаду $\beta \rightarrow \alpha + Ti_3Si$ (склад евтектоїду ~1% ваг. Si). Леґування призводить до взаємодії леґуючих елементів з силіцидами і утворення складних силіцидів [9, 11]. Ti_3Si вважається у системі Ti–Si стабільним силіцидом, який виділяється згідно діаграми фазових рівноваг. У метастабільній Ti–Si діаграмі [20] перитектоїдне перетворення і виділення силіциду Ti_3Si відсутнє, а у разі охолодження у нерівноважних умовах зберігаються первинні Ti_5Si_3 силіциди.

Структура дослідних стопів Ti–18Nb–*x*Si у литому стані предста-

влена на рис. 1, *а* і 2, *а*. Велика швидкість охолодження у разі кристалізації сприяє формуванню у даних стопах метастабільних фаз β, α′, α″ (табл. 1), а також значної кількості дефектів структури та виділенню на них дисперсних силіцидів, які рентґенографічно не виявляються [10]. У результаті витоплені стопи мають високу твердість 31–36 *HRC* залежно від вмісту кремнію, рис. 3, *а*.

Нагрів литих стопів під термообробку призводить до розпаду нерівноважних фаз з виділенням кремнію на присутніх силіцидах і дефектах (рис. 1, 2). Дані металографічного та рентґенофазового аналізу свідчать про те, що силіцидний розпад твердого розчину відбувається дуже швидко.

Навіть термічна обробка без застосування витримки дає утворення великої кількості силіцидів (табл. 1).

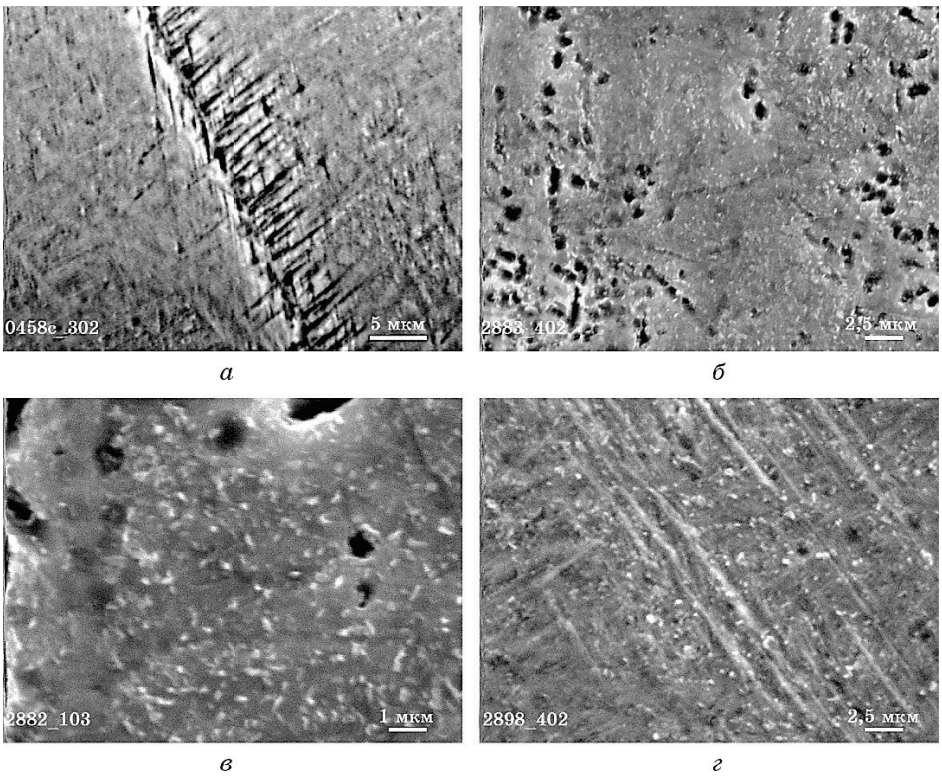

Рис. 1. Растрова електронна мікроскопія стопу Ti–18Nb–0,6Si: *а* — литий стан («compo»); гартування у воду після нагріву без витримки до 800°C (*б*, *в*) і 900°C (*г*).

Fig. 1. Scanning electron microscopy of Ti–18Nb–0.6Si alloy: *a*—as-cast state ('compo'); quenching in water after heating without exposure to 800°C (*б*, *в*) and 900°C (*г*).

Але в даному випадку доцільно розглядати різні температурні інтервали: процеси виділення силіцидів переважають за темпера-

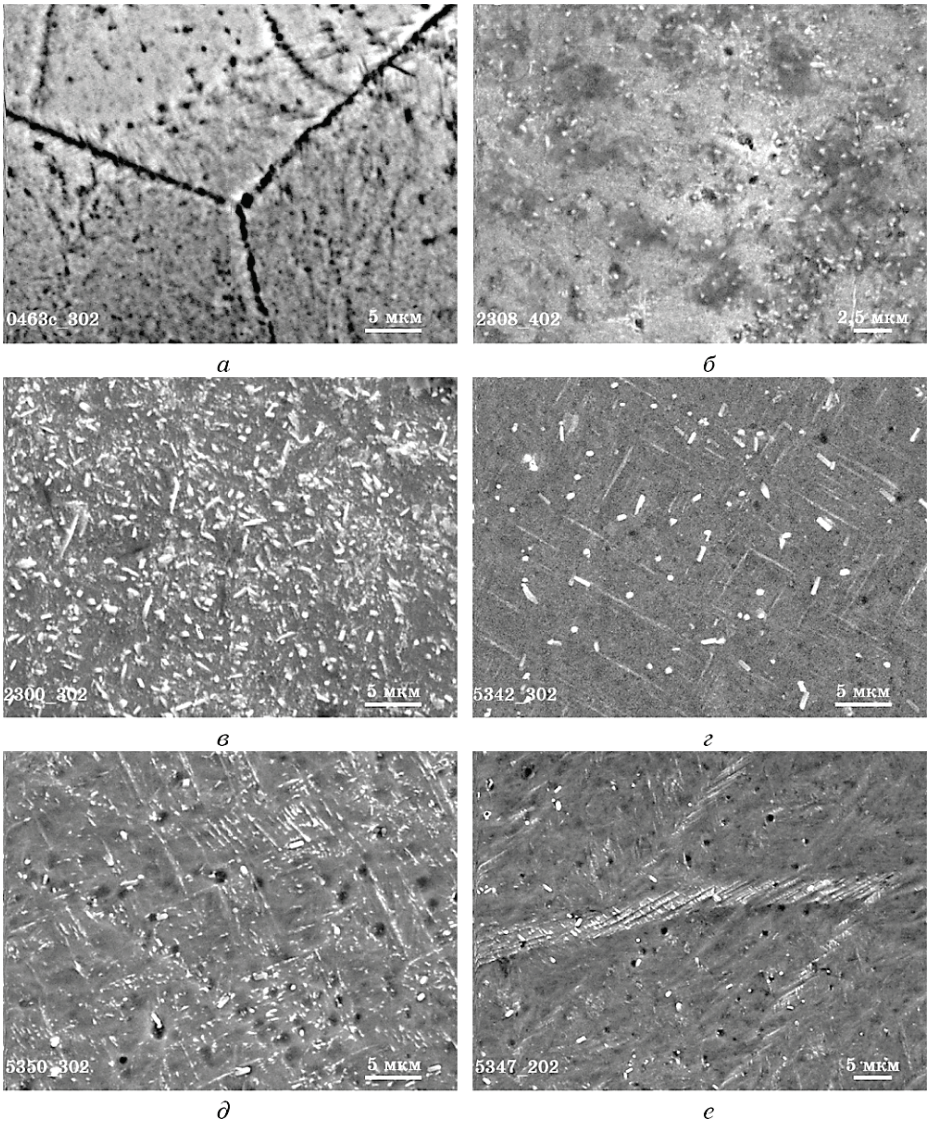

Рис. 2. Растрова електронна мікроскопія стопу Ti–18Nb–1,2Si: литий стан (*а*) «compo», гартування без витримки — 800°C (*б*), 900°C (*в*), 1000°C (*г*), 1100°C (*д*), 1200°C (*е*).

Fig. 2. Scanning electron microscopy of Ti–18Nb–1.2Si alloy: as-cast state (*a*) 'compo', quenching without exposure—800°C (*б*), 900°C (*в*), 1000°C (*г*), 1100°C (*д*), 1200°C (*е*).

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад стопів Ti–18Nb–xSi.

TABLE 1. Phase composition of Ti–18Nb–xSi alloys.

Склад	Гартування	Фазовий склад												Si*, %
		α (α′)				α″				β		Силіциди, %		
		a, Å	c, Å	c/a	%	a, Å	b, Å	c, Å	%	a, Å	%	$(Ti,Nb)_3Si$	Ti_5Si_3	
Ti–18Nb–0,6Si	Литий	2,9768	4,6621	1,566	57,2	3,0474	4,9894	4,6937	34,6	3,2662	8,2			
	800°C, без витримки	2,9582	4,6626	1,576	22,3	2,9978	4,9946	4,6624	67,6	3,2720	6	4,1		0,03
	900°C, без витримки					3,0025	5,0159	4,6783	95,9			4,1		0,03
	1000°C, 1 год					2,9934	5,0511	4,6967	94,4	3,2775	1,9	3,7		0,09
	1100°C, без витримки					3,0181	5,0405	4,7094	98,1			0,4	1,5	0,16
Ti–18Nb–0,8Si	1100°C, без витримки					3,0162	5,0427	4,6999	97,3			1,1	1,6	0,23
Ti–18Nb–1Si	1100°C, без витримки					3,0170	5,0056	4,6866	96,2			1,6	2,1	0,21
Ti–18Nb–1,2Si	Литий	2,9809	4,6561	1,562	31,6	3,0581	5,0785	4,7047	47,1	3,2864	21,4			
	800°C, без витримки	2,9686	4,6639	1,563	22,5	3,0252	5,0200	4,6916	67,1	3,2685	3,7	6,8		0,21
	900°C, без витримки					3,0097	5,0111	4,6844	92,8			7,2		0,14
	1000°C, без витримки					3,0023	4,9980	4,6795	93,4			6,6		0,16
	1100°C, без витримки					3,0070	4,9877	4,6797	94,7			4,3	1,0	0,24
	800°C, 1 год					3,0118	5,0143	4,6905	92,3			7,7		0,07
	900°C, без витримки					3,0075	5,0110	4,6907	92,6			7,4		0,12
	1000°C, без витримки					3,0093	5,0112	4,6816	93,5			5,9	0,4	0,18
	1100°C, без витримки					3,0182	4,9970	4,6850	95,7			1,4	2,9	0,15
	1200°C, без витримки					3,0314	4,9834	4,6836	96,6				3,4	0,23

*Розрахований вміст кремнію у твердому розчині.

тур, наближених до евтектоїдної (<1000°C), за більш високих температур починається процес «розчинення» $(Ti, Nb)_3Si$, який представляє собою перитектоїдне перетворення з трансформацією силіцидів $(Ti, Nb)_3Si \rightarrow \beta + Ti_5Si_3$.

У разі гартування з температур 800–900°C у литих стопах Ti–18Nb–xSi спостерігається евтектоїдний розпад, твердість сильно падає, рис. 3. Кремній виводиться з твердого розчину α″-фази, і це

можна простежити за зміною її параметрів, рис. 4. Кристалічна структура орторомбічного α″-мартенситу може бути представлена як викривлення гексагональної ґратниці α-твердого розчину, де $b/a = \sqrt{3}$ [21]. З підвищенням вмісту β-стабілізаторів відбуваються характерні зміни параметрів орторомбічної фази: *a* росте, *b* зменшується (водночас меншим стає b/a). Оскільки кремній відносять до β-евтектоїдних стабілізаторів, то у разі його виходу з твердого розчину з утворенням досить крупних силіцидів у великій кількості в інтервалі температур 800–900°C спостерігаємо суттєве зменшення параметру *a*, b/a зростає (рис. 4, *а*), це також корелює із змінами твердості (рис. 3, *а*).

У доевтектоїдному стопі Ti–18Nb–0,6Si після гартування з 800, 900°C без витримки у структурі можна бачити виділення розміром ≤0,1 мкм з досить великою їхньою щільністю, рис. 1, *б–г*. Збільшення вмісту кремнію у стопах Ti–18Nb–*x*Si додає кількості силіцидних виділень (рис. 2, *б*, *в*), одночасно вони зростають до ~0,25 мкм, але присутні і дрібніші частинки ≤0,1 мкм. Найбільше за кількістю та розмірами виділення силіцидів спостерігалось у заевтектоїдному стопі Ti–18Nb–1,2Si у разі нагріву до температури 900°C, рис. 2, *в*. Стоп Ti–18Nb–1,2Si після гартування з цієї температури відзначається високою щільністю силіцидних виділень, як дуже дрібних округлих <0,1 мкм, так і стрижнеподібних до 2,5–4 мкм довжиною і 0,5 мкм у перерізі.

Тривалість витримки за температур <1000°C практично не позначається на утворенні додаткової кількості силіцидів, переважно ростуть розміри вже існуючих (рис. 5), в результаті підвищується загальний їх вміст (табл. 1). У процесі витримки відбувається роз-

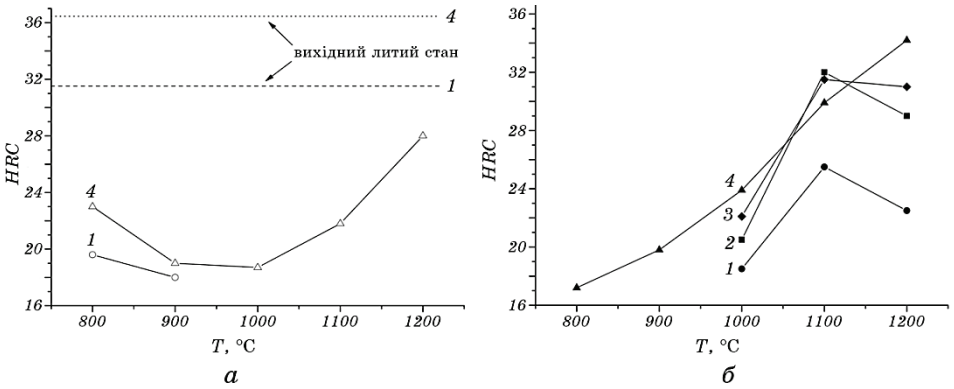

Рис. 3. Твердість литих стопів Ti–18Nb–*x*Si після гартування: *а* — без витримки, *б* — 1 год; *1* — *x* = 0,6; *2* — *x* = 0,8; *3* — *x* = 1; *4* — *x* = 1,2.

Fig. 3. Hardness of as cast Ti–18Nb–*x*Si alloys after quenching: *a*—without exposure, *б*—1 h; *1*—*x* = 0.6; *2*—*x* = 0.8; *3*—*x* = 1; *4*—*x* = 1.2.

чинення нестабільних дисперсних силіцидів з переходом кремнію у твердий розчин, його дифузія і перерозподіл з виділенням надлишку на термодинамічно більш стабільних крупних силіцидах і, таким чином, подальше їх зростання. Все це призводить до більшого зниження твердості, рис. 3, *б*.

Дрібні силіциди, що знаходяться на початковій стадії утворення, округлі, вигляду стрижнів вони набувають в процесі росту. Деякі стрижнеподібні частинки мають нерівну, неправильну форму, яка свідчить про злиття окремих дисперсних виділень у разі їх зростання, рис. 5. У разі гартування заевтектоїдного стопу Ti–18Nb–1,2Si з 800°C (витримка 1 год) виділяється значна кількість силіцидів різного розміру: від дрібних ~0,1 мкм до стрижневих довжиною ≤2–2,5 мкм і ~0,35 мкм у перерізі, рис. 5, *а*. Збільшення витримки до 1 год за температури 900°C підвищує вміст силіцидів та призводить до зростання їхніх розмірів, до того ж кількість дрібних силіцидів зменшується, рис. 5, *б*. До того ж, у стопі Ti–18Nb–1,2Si за даного режиму термообробки виділення великих силіцидів на границях зерен зливаються у суцільну сітку.

У разі гартування з температур ≥1000°C бачимо зменшення кількості (табл. 1) і розмірів силіцидів (рис. 2, *г–е*, 5, *г–е*) завдяки розчиненню $(Ti, Nb)_3Si$ в результаті перитектоїдного перетворення $(Ti, Nb)_3Si \rightarrow \beta + Ti_5Si_3$. Таким чином, в інтервалі 1000–1100°C відбувається зміна типу силіцидів і їх диспергування, що призводить до зростання твердості, рис. 3. Проведений мікроаналіз більших за розмірами силіцидів у загартованому за температури 1100°C (витримка 1 год) стопі Ti–18Nb–1Si [9] показав, що їх склад відповідає $(Ti, Nb)_3Si$.

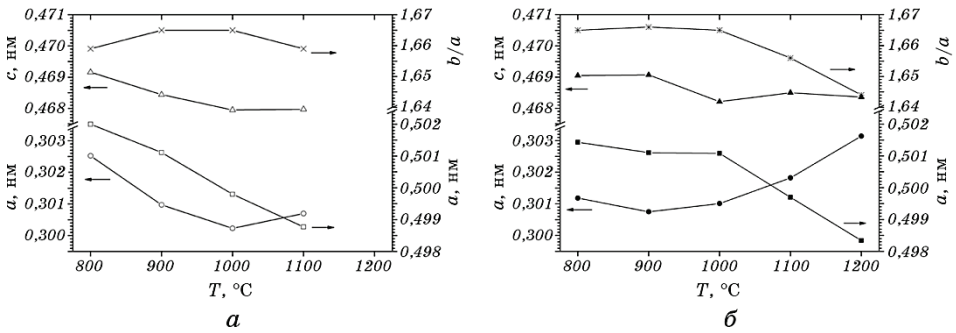

Рис. 4. Параметри α″-фази *a* (○, ●), *c* (△, ▲), *b* (□, ■), *b*/*a* (×, ∗) стопу Ti–18Nb–1,2Si, загартованого за різних температур без витримки (*а*) і з витримкою 1 год (*б*).

Fig. 4. Parameters of the α″-phase *a* (○, ●), *c* (△, ▲), *b* (□, ■), *b*/*a* (×, ∗) of Ti–18Nb–1.2Si alloy quenched at different temperatures without exposure (*a*) and 1 h exposure (*б*).

Вочевидь, за даних температур в структурі присутні обидва силіциди (табл. 1), їх трансформація завершується за температури 1170°C, і після гартування з температури 1200°C стопи Ti–18Nb–xSi можуть містити тільки дисперсні Ti_5Si_3.

Дослідження за допомогою трансмісійної електронної мікроско-

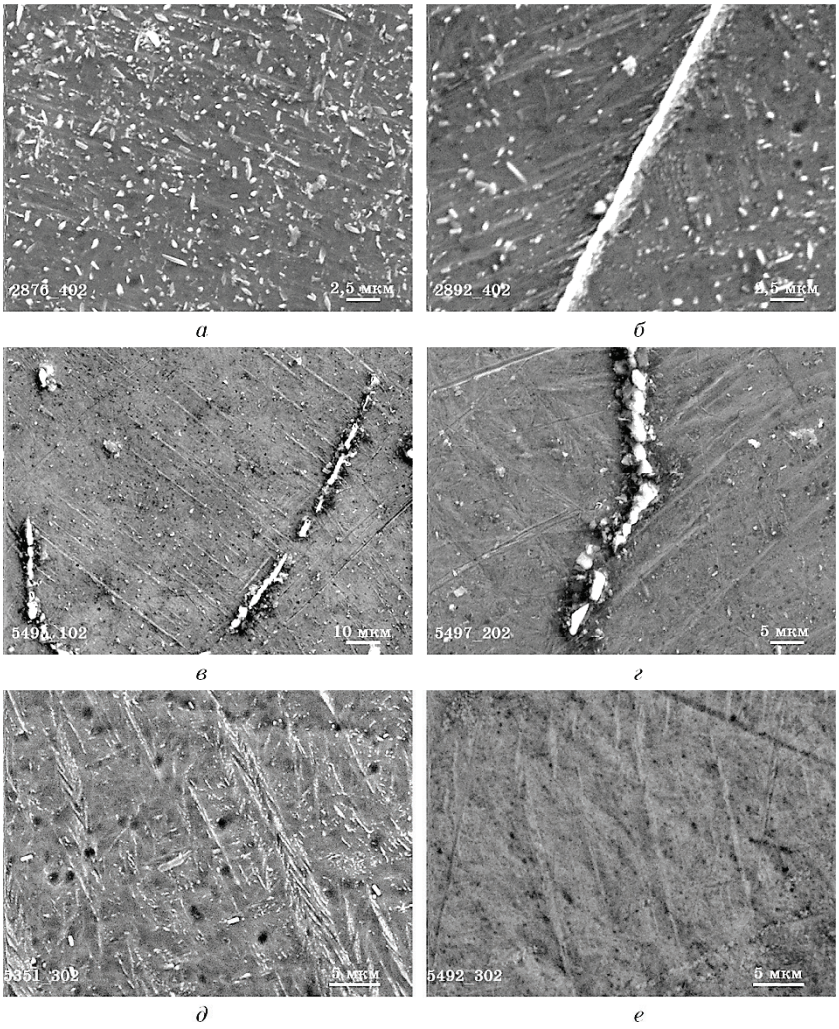

Рис. 5. Растрова електронна мікроскопія стопу Ti–18Nb–1,2Si, загартованого у воду з витримкою 1 год: 800°C (*а*), 900°C (*б*), 1000°C (*в*, *г*), 1100°C (*д*), 1200°C (*е*).

Fig. 5. Scanning electron microscopy of Ti–18Nb–1.2Si alloy, quenched in water with 1 h exposure: 800°C (*a*), 900°C (*б*), 1000°C (*в*, *г*), 1100°C (*д*), 1200°C (*е*).

пії дозволили докладніше вивчити структуру матриці і силіцидів в залежності від режимів термообробки (рис. 6, 7).

Мартенсит загартованих у воду литих стопів складається з пластин різного орієнтування і розмірів: одночасно присутні як великі

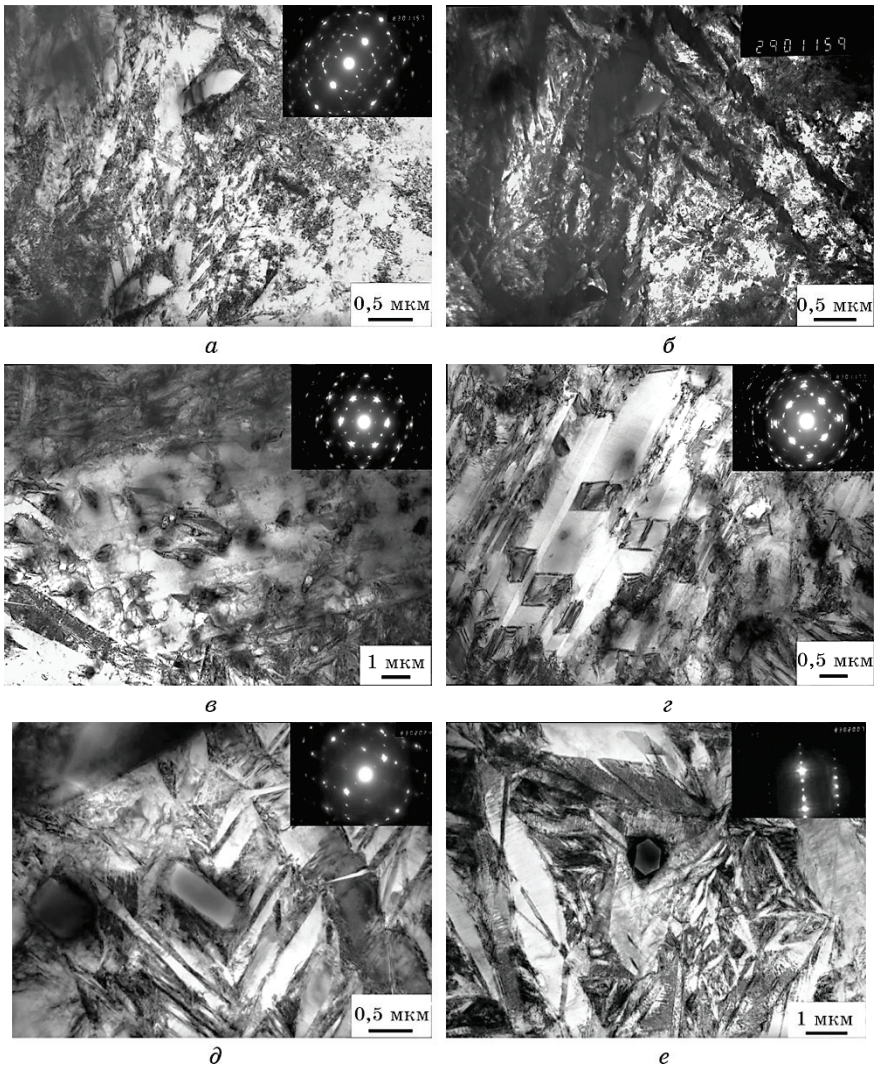

Рис. 6. Трансмісійна електронна мікроскопія загартованого без витримки стопу Ti–18Nb–1,2Si: *а*, *б* — 800°C (*б* — темне поле від *а* у рефлексі β-фази); *в*, *г* — 900°C; *д* — 1000°C; *е* — 1100°C.

Fig. 6. Transmission electron microscopy of the quenched without exposure Ti–18Nb–1.2Si alloy: *а*, *б* — 800°C (*б*—dark field from *а* in the β-phase reflex); *в*, *г*—900°C; *д*—1000°C; *е*—1100°C.

первинні пластини, які перерізають повністю тіло зерна, так і вторинні дрібні пластини, розташовані між ними.

Первинні пластини мартенситу утворюються на початкових стадіях перетворення β-фази за високих температур, дисперсні ж вторинні пластини — між ними на наступних стадіях перетворення за більш низьких температур.

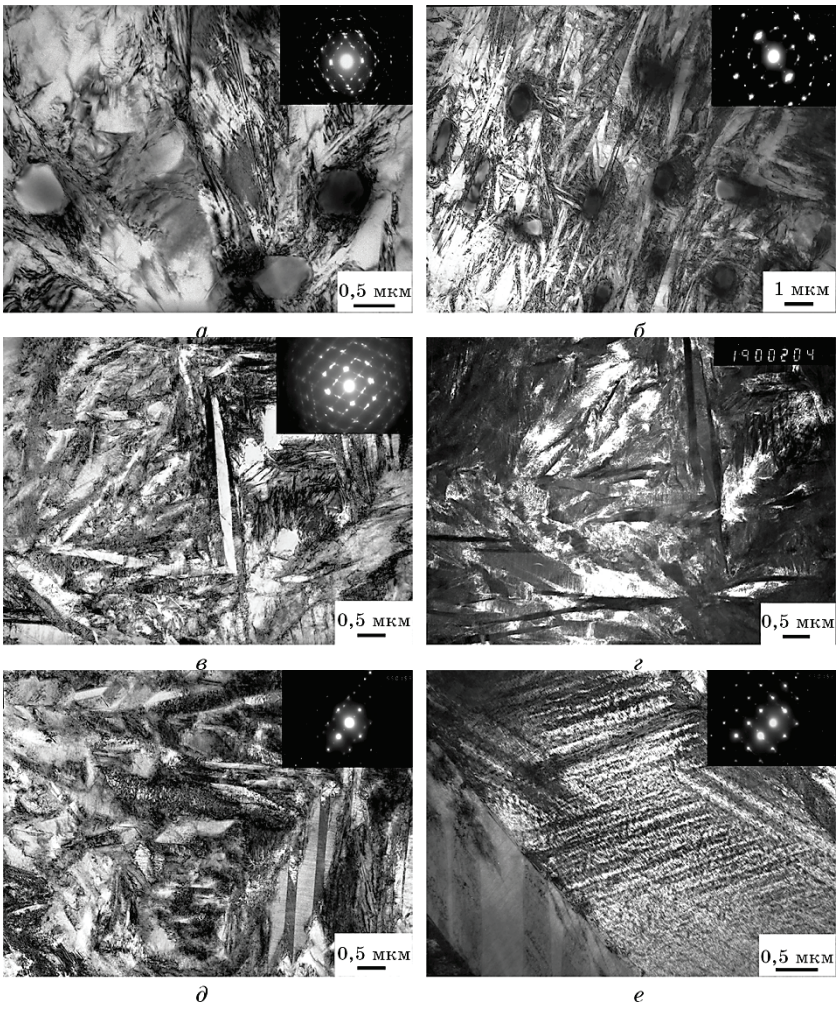

Рис. 7. Трансмісійна електронна мікроскопія загартованого з витримкою 1 год стопу Ti–18Nb–1,2Si: *а* – 900°C; *б* – 1000°C; *в*, *г* — 1100°C (*г* — темне поле від *с* у рефлексі β-фази); *д*, *е* — 1200°C.

Fig. 7. Transmission electron microscopy of the quenched with 1 h exposure Ti–18Nb–1.2Si alloy: *а*—900°C; *б*—1000°C; *в*, *г*—1100°C (*г*—dark field from *c* in the β-phase reflex); *д*, *е*—1100°C.

У стопах Ti–18Nb–xSi спостерігаються також два морфологічних типи мартенситу з різною субструктурою. В найменш леґованому стопі Ti–18Nb–0,6Si утворюється переважно масивний мартенсит, пластини в якому розташовані у вигляді систем паралельних пакетів [8, 9]. Масивна морфологія вказує на вищу температуру початку мартенситного перетворення. Структура стопів з більшим вмістом кремнію змішана: наявні великі первинні кристали мартенситу масивної морфології і пакети вторинного пластинчастого мартенситу з лінзоподібною формою кристалів. Субструктура мартенситу дислокаційно-двійникована, водночас з підвищенням температури гартування доля двійникованої структури збільшується, а товщина двійників зменшується.

У стопі Ti–18Nb–1,2Si, загартованому за різних температур без витримки, на границях зерен, між пластинами мартенситу, на їхніх стиках можна побачити крупні силіциди ~0,5 мкм (рис. 6). За всіх температур гартування спостерігаються також значно менші утворення, здебільшого на поверхнях мартенситних пластин, двійників та на дислокаціях, що свідчить про розпад твердого розчину з виділенням кремнію на дефектах структури у вигляді дисперсних частинок.

Трансмісійна електронна мікроскопія показала, як силіциди в процесі росту набувають чіткої огранки (рис. 6, *г–е*; 7, *а*, *б*). Ti_3Si має тетрагональну кристалічну ґратницю — tP32 ($P42/n$); у Ti_5Si_3 силіцида ґратниця гексагональна — hP16 ($P63/mcm$). У разі гартування без витримки від температур до 1100°C форма силіцидів близька до прямокутної (рис. 6, *г*, *д*), що може бути характерно для тетрагональної ґратниці $(Ti, Nb)_3Si$. Температура гартування 1100°C вже призводить до появи шестигранних у перерізі силіцидів Ti_5Si_3 з гексагональною ґратницею, рис. 6, *е*. Із збільшенням витримки шестикутна огранка крупних силіцидів починає проявлятися навіть за 900°C (рис. 7, *а*) і є свідченням початку їх трансформації. Можна припустити, що більші за розмірами силіциди мають складну будову: внаслідок перитектоїдного перетворення їхня зовнішня оболонка являє собою Ti_5Si_3 в оточенні β-фази, в той час, як серцевина залишається $(Ti, Nb)_3Si$ силіцидом. До теперішнього часу ще ведуться дискусії щодо стабільності Ti_3Si [19]. Наші структурні дослідження показують температурно-часові умови існування цього силіциду.

В структурі стопів Ti–18Nb–xSi в процесі нагріву під термообробку до температур 800–1000°C виділяються у значній кількості досить великі силіцидні частинки $(Ti, Nb)_3Si$ розмірами ≥0,05–0,1 мкм (рис. 6, 7), які не впливають на рух дислокацій у разі пластичної деформації. Це призводить до того, що у разі гартування за даних температур дослідні стопи не зміцнюються. Витримка в інтервалі 800–1000°C веде до укрупнення і коагуляції силіцидних виділень (рис. 7), існуючі силіциди більшого розміру ростуть за рахунок

розчинення дисперсніших. Твердість стопів водночас продовжує зменшуватися, рис. 3, *б*. Для ефекту дисперсійного твердіння, щоб гальмувати рух дислокацій і підвищувати твердість та міцність стопів, силіцидні частинки повинні мати розміри на порядок менші ~0,005–0,01 мкм [22]. Виділення подібних дисперсних силіцидів Ti_5Si_3 переважає у дослідних стопах у разі гартування з вищих температур, що дає суттєве збільшення твердості, рис. 3.

Проведені структурні дослідження доводять, що утворення-розчинення силіцидів у стопах Ti–18Nb–*x*Si у разі термообробки — це безперервний процес, а їх кількість, тип і розміри визначаються температурно-часовими умовами. Оптимальна міцність є результатом балансу між дисперсійним твердінням і зменшенням твердорозчинного зміцнення у разі виділення силіцидів. Розрахунки показують, що внаслідок утворення силіцидів у твердому розчині залишається <0,3% кремнію (табл. 1). Зростання твердості у дослідних стопах за температура гартування >1000°C можна пояснити зміною типу силіцидів $(Ti, Nb)_3Si$ на більш дисперсні та тверді Ti_5Si_3 силіциди.

На стопах з мінімальним та максимальним вмістом кремнію Ti–18Nb–0,6Si і Ti–18Nb–1,2Si (а також для порівняння подвійному стопі Ti–18Nb, що не містив кремнію) було проведено тестування на біосумісність *in vitro*, яке включало перевірку клітин на адгезивність тестованою поверхнею через добу культивування, оцінку їхньої життєздатності і темпу проліферації через 6 діб методом прямого підрахунку клітин, а також остеогенне диференціювання клітин через 19 діб.

Як носії дослідні використовували стопи у загартованому на найвищу твердість стані (1100°C, 1 год). Для дослідження застосовували стерильний планшет з культурального пластику, у лунках якого розміщували однакового розміру простерилізовані пластини стопів з полірованою поверхнею по два зразки на варіант.

Через 24 год культивування вимірювалась кількість клітин, що прикріпилися до пластин, оскільки здатність до приєднання важлива для початкового набору клітин до біоматеріалу і їх подальшої проліферації. Цитотоксичної дії на жодному з зразків не виявлено, тобто всі досліджувані стопи є біосумісними. Ми не спостерігали значної різниці для досліджуваних стопів у порівнянні з контролем, де клітини інкубували без субстрату лише за стандартних умов, рис. 8, *а*. Однак слід зазначити, що найменша кількість клітин виявилась на зразку, який не містив кремнію.

Порівняльний аналіз у разі культивування клітин на пластинах стопів Ti–18Nb–*x*Si протягом 6 діб показав досить чітку залежність їх проліферації (рис. 8, *б*) та морфології (рис. 9) від вмісту кремнію. Одержані результати свідчать, що леґування кремнієм стопу Ti–18Nb підвищує його біосумісність і біоактивність. Більша кількість

життєздатних, метаболічно активних клітин виявлена на пластинах стопу Ti–18Nb–1,2Si. За мікрофотографіями клітин, рис. 9, можна оцінити їхню морфологію та характер росту в умовах культивування на пластинах. Варто зауважити, що в усіх варіантах досліду вони мали видовжену і типову для фібробластоподібних клітин морфологію, не спостерігалось неприкріплених клітин або округлених з зернистою цитоплазмою, що могло б свідчити про їх загибель. Крім того, на зразку стопу Ti–18Nb–1,2Si (рис. 9, *д*, *е*) спостерігали багатошаровий, але нерівномірний ріст великої кількості клітин із «скупченнями» та розташованими поруч «прогалинами». А оскільки клітини EF, які використовувались для даного дослідження, є субстрат залежними, то ймовірно такий характер їх росту пояснюється структурними елементами на поверхні пластин. Можна припустити, що на біосумісність впливає кремній у силіцидах, але це ще потребує додаткових досліджень.

Для аналізу впливу стопів Ti–18Nb–*x*Si на остеогенез клітини культивували на дослідних стопах у остеогенному середовищі StemPro Osteogenesis Differentiation Kit, а також для порівняння у стандартному культуральному середовищі. За допомогою фарбування Alizarin Red S після 19 діб культивування виявили позаклітинні відкладення кальцію в AMSC, що свідчить про їх остеогенну диференціацію, рис. 10.

Як і очікувалось, культивовані у стандартних умовах та без додавання пластин стопів клітини не демонстрували позитивного сигналу на Alizarin Red S забарвлення (рис. 10, *а*), що є свідченням відсутності їх остеогенного диференціювання за даних умов експери-

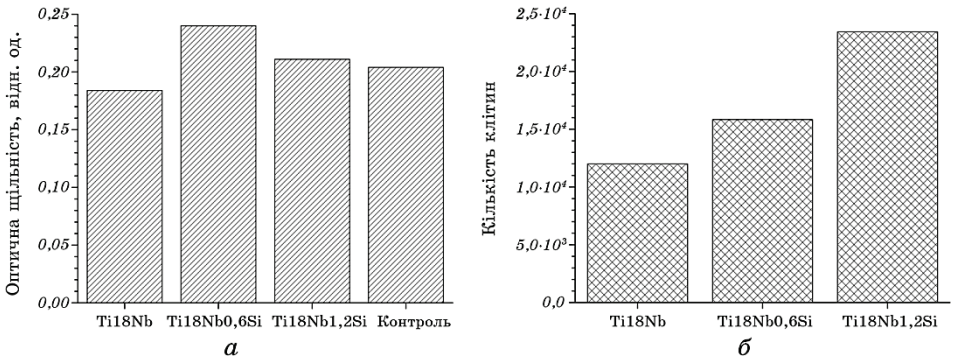

Рис. 8. Кількість прикріплених клітин на пластинах загартованих за 1100°C (1 год) Ti–18Nb–*x*Si стопів: *а* — через 24 год інкубації; *б* — через 6 діб культивування.

Fig. 8. Numbers of attached cells on the plates of Ti–18Nb–*x*Si alloys quenched at 1100°C (1 h): *а*—after 24 h of incubation; *б*—after 6 days of cultivation.

менту.

І навпаки, у варіанті, де клітини культивувались лише у остеогенному середовищі StemPro Osteogenesis Differentiation Kit (без додавання пластин стопів) спостерігали позитивне Alizarin Red S

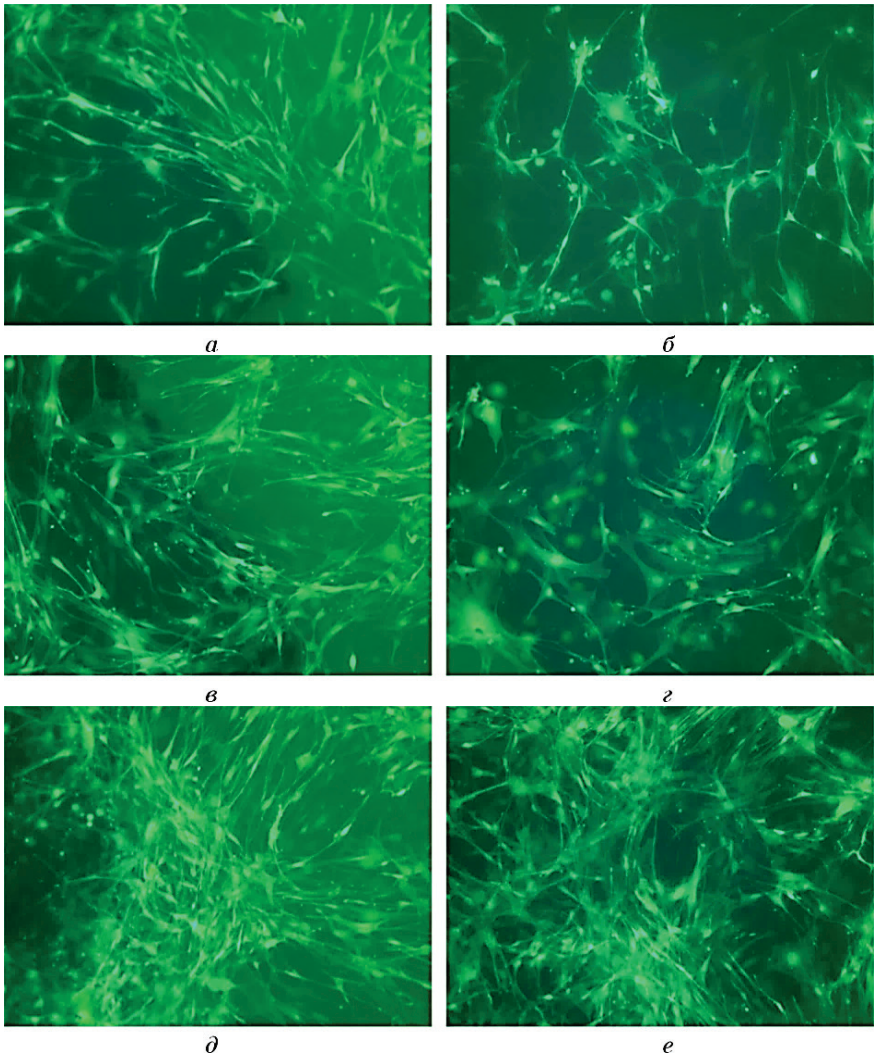

Рис. 9. Ріст клітин після 6 діб культивування на пластинах стопів Ti–18Nb–xSi, загартованих за 1100°C, 1 год (×100): *а*, *б* — x = 0; *в*, *г* — x = = 0,6; *д*, *е* — x =1,2; *а*, *в*, *д* — край зразка; *б*, *г*, *е* — середина зразка.

Fig. 9. Cell growth after 6 days of cultivation on the plates of Ti–18Nb–xSi alloys, quenched at 1100°C, 1 h (×100): *а*, *б*—x = 0; *в*, *г*—x = 0.6; *д*, *е*—x = 1.2; *а*, *в*, *д*—edge of the sample; *б*, *г*, *е*—middle of the sample.

забарвлення, тобто диференціювання AMSC у остеогенному напрямку (рис. 10, *б*).

Важливо, що позитивний сигнал фарбування був виявлений і у варіантах контролю, де клітини інкубували з аналізованим субстратом (стопами Ti–18Nb–*x*Si), але у стандартному середовищі (рис. 10, *в*), тобто дослідні стопи сприяють остеогенній диференціації AMCS навіть у разі їх культивування у стандартних умовах. Однак суттєвої різниці між інтенсивністю та кількістю сигналів Alizarin Red S забарвлення на різних стопах не спостерігали, можливо тому, що остеобласти менш чутливі до відмінностей хімії поверхні або структури, ніж фібробласти, чи епітеліальні клітини [23–25].

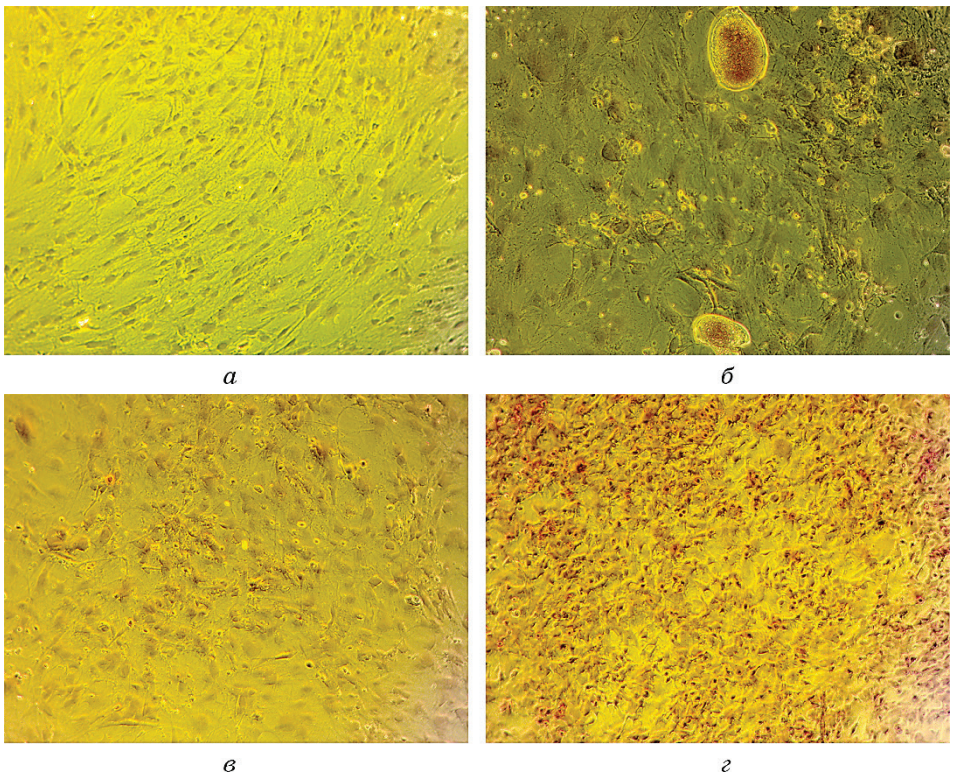

Рис. 10. Аналіз остеогенної диференціації клітин: *а*, *б* — контроль; *в*, *г* — пластини Ti–18Nb–*x*Si стопів (культуральне середовище: *а*, *в* — стандартне; *б*, *г* — остеогенне).

Fig. 10. Analysis of the cell osteogenic differentiation: *а*, *б*—control; *в*, *г*—plates of Ti–18Nb–*x*Si alloys (culture medium: *а*, *в*—standard; *б*, *г*—osteogenic).

4. ВИСНОВКИ

Нагрів литих стопів Ti–18Nb–xSi у разі термообробки супроводжується розпадом первинних нерівноважних фаз з виділенням кремнію на присутніх силіцидах і дефектах структури, в результаті чого кількість і розміри силіцидів збільшуються. У разі витримки відбувається розчинення нестабільних дисперсних силіцидів і подальше зростання термодинамічно більш стабільних крупних силіцидів, що призводить до зниження твердості литих стопів. Найбільше виділення силіцидів $(Ti, Nb)_3Si$ спостерігається після нагріву до температур 800–900°C, близьких до евтектоїдної.

В процесі нагріву під гартування з температур 800–1000°C в структурі стопів Ti–18Nb–xSi виділяються силіцидні частинки з розмірами >0,05 мкм, які не впливають на рух дислокацій у разі пластичної деформації, тому за даних температур стопи не зміцнюються, їхня твердість є досить низькою. Виділення більш дисперсних силіцидів Ti_5Si_3 всередині мартенситних пластин у дослідних стопах переважає за вищих температур гартування, що дає суттєве підвищення твердості. Оптимальна міцність стопів Ti–18Nb–xSi — результат балансу між дисперсійним твердінням і зменшенням твердорозчинного зміцнення, оскільки кремній у разі утворення силіцидів видаляється з розчину.

Проведений тест *in vitro* з культивування клітин на зразках дослідних стопів показав, що стопи Ti–18Nb–xSi є біосумісними та нетоксичними. Леґування кремнієм підвищує їхню біоактивність. Найбільше виживання і розмноження клітин було зафіксовано на стопі Ti–18Nb–1,2Si, що може також свідчити про вплив на біосумісність силіцидів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. R. Olivares-Navarrete, J. J. Olaya, C. Ramírez, and S. E. Rodil, *Coatings*, No. 1: 72 (2011).
3. H. S. Kim, W. Y. Kim, and S. H. Lim, *Scr. Mater.*, **54**, No. 5: 887 (2006).
4. W. Y. Kim, H. S. Kim, and I. D. Yeo, *Mater. Sci. Forum*, **510–511**: 858 (2006).
5. Л. Д. Кулак, Н. А. Крапивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова, Т. П. Терещенко, *Электронная микроскопия и прочность материалов* (Киев: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ: 2015), вып. 21, с. 38.
6. A. E. Fisk, A. V. Demchyshyn, M. M. Kuzmenko, S. O. Firstov, and L. D. Kulak, *Titanium Based Ceramic Reinforced Alloy for Use in Medical Implants*: Patent 9,039,963 US. (2015).
7. A. E. Fisk, A. V. Demchyshyn, L. D. Kulak, and M. M. Kuzmenko, *Titanium Based Ceramic Reinforced Alloy*: Patent 3 272 890 A1 EP. (2018).

8. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоменко, С. О. Фірстов, *Доповіді Національної академії наук України*, № 2: 62 (2015).
9. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 823 (2017).
10. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 363 (2019).
11. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 2: 237 (2020).
12. A. S. Ramos, C. A. Nunes, and G. C. Coelho, *Materials Characterization*, **56**, No. 2: 107 (2006).
13. A. M. S. Costa, G. F. Lima, G. Rodrigues, C. A. Nunes, G. C. Coelho, P. A. Suzuki, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **31**: 22 (2010).
14. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, № 4: 107 (2019).
15. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
16. S. E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, and S. Muhl, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, Iss. 3–7: 931 (2003).
17. С. А. Фирстов, С. В. Ткаченко, Н. Н. Кузьменко, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 1: 14 (2009).
18. S. Roy, S. V. Divinski, and A. Paul, *Philos. Magazine*, **94**, No. 7: 683 (2014).
19. M. Fiore, F. B. Neto, and C. R. F. Azevedo, *Mater. Res.*, **19**: 942 (2016).
20. M. Fiore, F. B. Neto, C. R. F. Azevedo, *REM – Int. Eng. J.*, **70**, No. 2: 201 (2017).
21. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).
22. Дж. У. Мартин, *Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов* (Москва: Металлургия: 1983).
23. G. Lauer, M. Wiedmann-Al-Ahmad, J. E. Otten, U. Hubner, and S. W. Schmelzeisen, *Biomaterials*, **22**, No. 20: 2799 (2001).
24. C. Schmidt, D. Kaspar, M. R. Sarkar, L. E. Claes, and A. A. Ignatius, *J. Biomed. Mater. Res.*, **63**, No. 3: 252 (2002).
25. D. M. Findlay, K. Welldon, G. J. Atkins, D. W. Howie, A. C. W. Zannettino, and D. Bobyn, *Biomaterials*, **25**, No. 12: 2215 (2004).

REFERENCES

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. R. Olivares-Navarrete, J. J. Olaya, C. Ramírez, and S. E. Rodil, *Coatings*, No. 1: 72 (2011).
3. H. S. Kim, W. Y. Kim, and S. H. Lim, *Scr. Mater.*, **54**, No. 5: 887 (2006).
4. W. Y. Kim, H. S. Kim, and I. D. Yeo, *Mater. Sci. Forum*, **510–511**: 858 (2006).
5. L. D. Kulak, N. A. Krapivka, G. E. Khomenko, V. U. Puchkova, and T. P. Tereschenko, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost Materialov* [Electron Microscopy and Strength of Materials] (Kiev: I. N. Franzevich Institute of Materials Science Problems, N.A.S.U.: 2006), Iss. 21, p. 38 (in Russian).

6. A. E. Fisk, A. V. Demchyshyn, M. M. Kuzmenko, S. O. Firstov, and L. D. Kulak, *Titanium Based Ceramic Reinforced Alloy for Use in Medical Implants*: Patent 9,039,963 US. (2015).
7. A. E. Fisk, A. V. Demchyshyn, L. D. Kulak, and M. M. Kuzmenko, *Titanium Based Ceramic Reinforced Alloy*: Patent 3 272 890 A1 EP. (2018).
8. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevich, M. M. Kuzmenko, G. E. Khomenko, and S. O. Firstov, *Dopovidi Natsionalnoyi Akademii Nauk Ukrayiny*, No. 2: 62 (2015) (in Ukrainian).
9. 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).
10. O. M. Shevchenko, L. D.Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 363 (2019) (in Ukrainian).
11. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 237 (2020) (in Ukrainian).
12. A. S. Ramos, C. A. Nunes, and G. C. Coelho, *Materials Characterization*, **56**, No. 2: 107 (2006).
13. A. M. S. Costa, G. F. Lima, G. Rodrigues, C. A. Nunes, G. C. Coelho, P. A. Suzuki, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **31**: 22 (2010).
14. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Fiz.-Khim. Mekhanika Materialiv* [Physicochemical Mechanics of Materials], No. 4: 107 (2019) (in Ukrainian).
15. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
16. S. E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, and S. Muhl, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, Iss. 3–7: 931 (2003).
17. S. A. Firstov, S. V. Tkachenko, and N. N. Kuzmenko, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 1: 14 (2009) (in Russian).
18. S. Roy, S. V. Divinski, and A. Paul, *Philos. Magazine*, **94**, No. 7: 683 (2014).
19. M. Fiore, F. B. Neto, and C. R. F. Azevedo, Mater. Res., **19**: 942 (2016).
20. M. Fiore, F. B. Neto, C. R. F. Azevedo, *REM – Int. Eng. J.*, **70**, No. 2: 201 (2017).
21. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).
22. J. W. Martin, *Mikromekhanizmy Dispersionnogo Tverdeniya Splavov* [Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
23. G. Lauer, M. Wiedmann-Al-Ahmad, J. E. Otten, U. Hubner, and S. W. Schmelzeisen, *Biomaterials*, **22**, No. 20: 2799 (2001).
24. C. Schmidt, D. Kaspar, M. R. Sarkar, L. E. Claes, and A. A. Ignatius, *J. Biomed. Mater. Res.*, **63**, No. 3: 252 (2002).
25. D. M. Findlay, K. Welldon, G. J. Atkins, D. W. Howie, A. C. W. Zannettino, and D. Bobyn, *Biomaterials*, **25**, No. 12: 2215 (2004).