

PACS numbers: 64.75.Bc, 81.30.Kf, 81.30.Mh, 81.40.Cd, 81.40.-z, 87.85.jj

Вплив Ніобію і Силіцію на структуру біосумісних стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ литих та після термооброблення

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль,
С. О. Фірстов

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

Проведено дослідження впливу легуючих елементів і термооброблення на структуру, фазовий склад та твердість у двох серіях литих стопів системи $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Si}$ з вмістом Силіцію 1 і 1,2% ваг. та різним вмістом Ніобію від 10 до 18% ваг. Показано, що у литих стопах даного складу вміст Ніобію в окремих місцях внаслідок ліквідації змінюється у досить широкому діапазоні, відповідно формується неоднорідна і нерівноважна структура, яка складається з метастабільних фаз: α' , α'' , β , дисперсних $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ та $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів. Максимальна твердість дослідних литих стопів співпадає з найбільшим вмістом α' - або α'' -фаз і обумовлена як легованістю твердого розчину даних фаз, так і присутністю у них дисперсних силіцидів. Встановлено, що підвищення вмісту Ніобію до 18% ваг. у литих стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ спричиняє зменшення розчинності Силіцію у α' -фазі та додаткове виділення силіцидів, а також зростання кількості β -фази, і, внаслідок останнього, пониження твердості. Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить їх у більш рівноважний стан, який зберігається за низької швидкості охолодження. Розчиняються дисперсні метастабільні $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіциди, зростають вже існуючі стабільні $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіциди та утворюються нові, що збільшує їх кількість. При цьому знижується твердість у порівнянні з литим станом. Виявлено, що ди-

Corresponding author: Leonid Denysovych Kulak
E-mail: kulak@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, O. Yu. Koval, and S. O. Firstov, Influence of Niobium and Silicon at the Structure of Biocompatible $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ Alloys, as Cast and after Heat Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 1059–1075 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1059](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1059)

сперсні, новоутворені при охолодженні, силіциди не містять Ніобію, він розчиняється у них в процесі росту, тому силіциди великого розміру мають склад $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$. Показано також, що перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, але й від швидкості охолодження. З підвищенням швидкості охолодження утворюється α'' -фаза різного ступеня легуваності, її орторомбічність в залежності від вмісту Ніобію дорівнює 0,99–0,96.

Ключові слова: біосумісні стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$, термооброблення, структура, силіциди, твердість.

The influence of alloying elements and heat treatment on the structure, phase composition and hardness in two series of cast alloys of the $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Si}$ system with a silicon content of 1 and 1.2% wt. and different niobium content from 10 to 18% wt. is studied. As shown, in as-cast alloys of this composition the niobium content in some areas varies in a fairly wide range because of the liquation, respectively, a heterogeneous and nonequilibrium structure is formed, which consists of metastable phases: α' , α'' , β , dispersed $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ and $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ silicides. The maximum hardness of the experimental as-cast alloys coincides with the highest content of α' or α'' phases and is due to both the doping of the solid solution of these phases and the presence of dispersed silicides in them. As found, increasing the niobium content to 18% wt. in as-cast alloys $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ leads to a decrease in the solubility of silicon in the α'' phase and additional precipitation of silicides, as well as an increase in the amount of β phase, and, consequently, reduced hardness. Heating and holding of as-cast alloys on heat treatment brings them to a more equilibrium state, which is preserved at low cooling rates. Dispersed metastable $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ silicides dissolve, the existing stable $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ silicides grow, and new ones are formed, thus increasing their number. That reduces the hardness compared to the as-cast state. It is found that dispersed, newly formed by cooling silicides do not contain niobium and the last one dissolves in silicides during their growth, so large silicides have a composition of $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$. As shown, the transition from α' to α'' structure in the experimental alloys depends not only on alloying but also on the cooling rate. As the cooling rate increases, the α'' phase of different degree of doping is formed, and its orthorhombicity is 0.99–0.96 depending on the niobium content.

Key words: biocompatible $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ alloys, heat treatment, structure, silicides, hardness.

(Отримано 5 червня 2022 р.; остаточн. варіант — 28 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Кісткові імплантати зі стопів на основі титану, що витримують велике навантаження, повинні володіти достатньою міцністю, але також і зниженим модулем пружності, щоб наблизитися до модулю пружності кістки. Стоп $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$, який зараз широко використовується у світі в медичних цілях, має у своєму складі токсичний

Ванадій, а також критикується за високий модуль Юнга. Тому ведуться роботи по заміні Ванадію біоінертними аналогами, а саме β -стабілізатором Ніобієм [1].

Легування β -стабілізаторами понижує модуль пружності, який немонотонно залежить від фазового складу [2]: більш низький модуль пружності мають стопи зі структурою метастабільних α'' - і β -фаз із мінімумами в області критичних концентрацій легуючого елементу — переходів α'/α'' і α''/β . Зі збільшенням вмісту легуючих β -стабілізуючих елементів в титанових стопах при гартуванні спостерігається поступовий перехід від α' - до α'' - і β -структур. Відомо, що у стопах титану з ніобієм α'' -фаза може існувати у досить широкому інтервалі концентрацій $\cong 10$ –33% ваг. Nb [3].

Дослідженнями литих стопів системи Ti–Nb [4] показано, що межа складу між α' і α'' знаходиться від 15 до 17,5% ваг. Nb: до 15% переважає α' -фаза, а вже стоп Ti–17,5Nb складається переважно з α'' -фази. Модуль пружності при такому вмісті Ніобію є найнижчим серед подвійних стопів Ti–Nb із α'' -структурою, подібним до β -стопів, що підтверджує раніше одержані результати інших дослідників [5, 6]. Різниця в їхніх даних обумовлена різним станом стопів — литий, чи термооброблений, а також умовами термооброблення: витримкою (попередньою гомогенізацією), температурою і швидкістю охолодження. В роботах Bönisch та ін. [7, 8] було також встановлено, що найнижчий модуль Юнга спостерігається у тих стопах, де значення орторомбічності α'' -фази $b/a(3)^{1/2}$ наближене до одиниці, тобто за її найбільшої нестабільності (в їхньому випадку орторомбічність стопу Ti–16Nb становила 0,985).

Враховуючи те, що Ніобій є достатньо дорогим компонентом, наразі дослідження ведуться у напрямку зменшення його вмісту у стопах. Велика увага також останнім часом приділяється розробці біосумісних стопів, додатково легованих евтектоїдним β -стабілізатором Силіцієм, оскільки він є більш фізіологічним елементом для кісткової тканини і підсилює остеоіндуктивні властивості імплантатів. На стопах Ti–15Nb– x Si ($x = 0$ –0,55% ваг.) показаний β -стабілізуючий ефект Силіцію після термооброблення при охолодженні з піччю і значне пониження модулю пружності при гартуванні у воду [9]. Раніше наші дослідження потрійних стопів Ti–18Nb– x Si ($x = 0,55$ –1,15% ваг.) виявили, що максимальна твердість у них досягається за вмісту Силіцію, близького до евтектоїдного ($\sim 1\%$ ваг.) [10, 11]. Легування Силіцієм у литих стопах Ti–18Nb– x Si також має досить сильний β -стабілізуючий ефект, особливо при його заевтектоїдній концентрації ($> 1\%$ ваг.) [12–14]. Дослідження біосумісності *in vitro* стопів Ti–18Nb– x Si показали сильний вплив зростання вмісту Силіцію на підвищення біоактивності: кількість життєздатних, метаболічно активних клітин на поверхні стопу з 1,15 % Si була приблизно в 1,5 рази вища, ніж на поверхні зразка з 0,55% Si, і в два рази вище,

ніж на стопі Ti-18Nb, що не містив Силіцію [15]. Метою даної роботи є дослідити сумісний вплив Ніобію і Силіцію на структуру, фазовий склад і твердість у стопах із пониженим вмістом Ніобію Ti-(10–18)Nb-(1–1,2)Si (% ваг.).

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електродуговою плавкою в атмосфері аргону на мідній водоохолоджуваній подині з невитратним вольфрамовим електродом одержані виливки вагою 25–50 г. Як шихтові матеріали використовувалися: титан марки ВТ1-0, листовий ніобій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хемічної однорідності стопи перетоплювали не менше 6 разів. Витоплені стопи за складом, згідно спектральної аналізи (табл. 1), розділені на дві серії: I — евтектоїд-

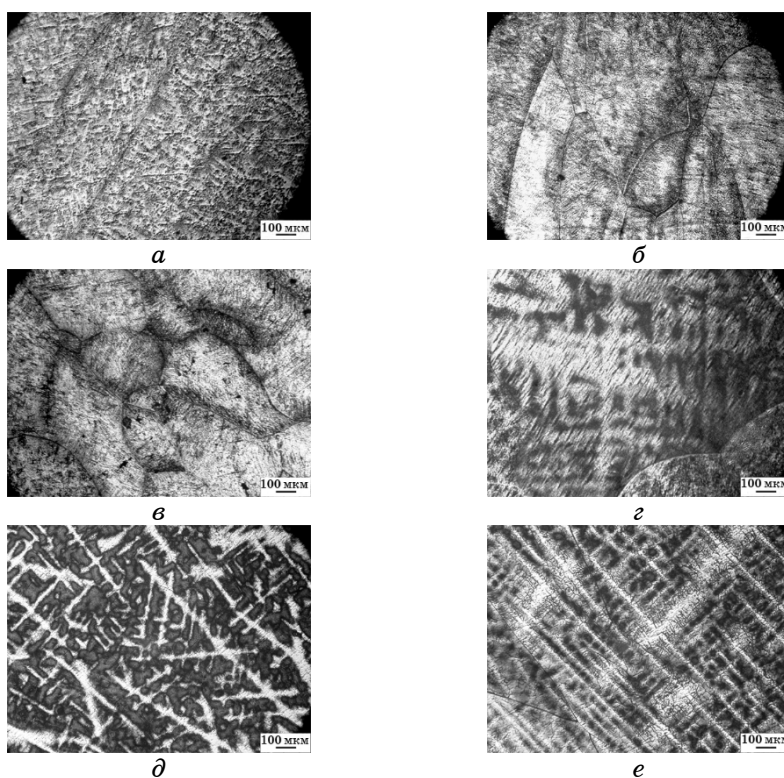


Рис. 1. Мікроструктура литих стопів Ti- x Nb-1Si (*a, в, д*) і Ti- x Nb-1,2Si (*б, г, е*), де x (% ваг.): 10 (*a*), 11 (*б*), 13 (*в*), 14 (*г*), 18 (*д, е*).

Fig. 1. Microstructure of as-cast Ti- x Nb-1Si (*a, в, д*) і Ti- x Nb-1.2Si (*б, г, е*) alloys, where x (% wt.): 10 (*a*), 11 (*б*), 13 (*в*), 14 (*г*), 18 (*д, е*).

ні $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ ($x = 10, 13, 18\%$ ваг.), II — заевтектоїдні $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ ($x = 11, 14, 18\%$ ваг.).

Виливки довжиною ~ 40 мм та діаметром ~ 15 мм розрізались на зразки $d \sim 15$ мм, $h \sim 10$ мм, які нагрівались до 1050°C з витримкою 30 хв. та наступним охолодженням на повітрі і у маслі. Після термооброблення зразки були піддані пласкопаралельній шліфовці для зняття до 1 мм поверхневого окисненого шару.

Структуру стопів досліджували методами оптичної (Jenaphot-2000) та електронної сканувальної (Proton-21, Superprobe-733) мікроскопії, вимірювалась також твердість HV . Фазову аналізу виконували методом рентгенівської дифракції із застосуванням $\text{CuK}\alpha$.

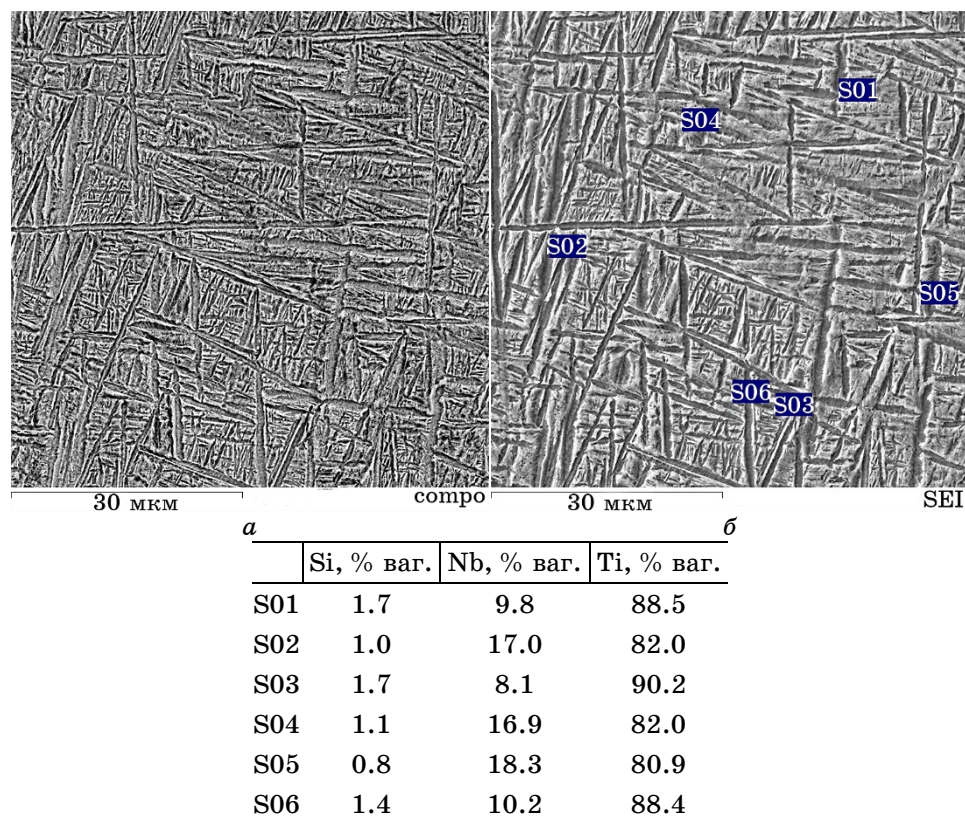


Рис. 2. Растрова електронна мікроскопія литого стопу $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ з мікроаналізою (точки спектральної аналізи S01–S06 у табл. відповідають лівим верхнім кутам міток на рис. б).

Fig. 2. Scanning electron microscopy of as-cast $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ alloy with microanalysis (the spectral analysis points S01–S06 in the table correspond to the upper left corners of the labels in Fig. б).

випромінення, дані обробляли у програмі PowderCell.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Під час кристалізації дослідних стопів, в ході швидкого охолодження у твердій фазі відбуваються процеси гартування з утворенням метастабільних α' -, α'' -, β -фаз та дисперсних силіцидів. При цьому за більшого легування, якщо зберігається β -фаза, в литих $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ стопах, починаючи з 14% ваг. Nb, є чітко виражена дендритна структура (рис. 1, *г-е*). У менш легуваних стопах β -дендрити, що утворилися при кристалізації, повністю зникають, в результаті структура переважно складається з тонких пластин різного розміру, як це можна бачити на рис. 2.

Проведеної локальної спектральної аналізи литого стопу $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (П-2, табл. 1) показала, що вміст Ніобію в окремих місцях може мінятися від 8 до 18% ваг., рис. 2, *б* (див. табл. 1), відповідно змінюється і структура: від α (α') до α'' . Мікроструктура складається з голок, які є характерними для α' -фази (товстіші голки) та α'' -фази (тонкі голки). Подібний тип структури раніше також спостерігався у литому і відпаленому стопі $\text{Ti}-25\text{Ta}-10\text{Zr}$ [16].

Ніобій понижує розчинність Силіцію у титані, і більший його вміст відповідно зменшує кількість Силіцію у твердому розчині, рис. 2. При зйомці у режимі «сompо» на растровому мікроаналізаторі (рис. 2, *а*) у литому стопі біля границь α -пластин та на дефектах структури можна також помітити темні виділення силіцидів, розміри яких $\ll 1$ мкм.

За даними рентгенофазової аналізи (рисунок 3), які були оброблені за допомогою програми PowderCell 2.4, збільшення вмісту легуючих β -стабілізуючих елементів Ніобію та Силіцію у литих стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ приводить до зростання кількості метастабільних α'' - та β -фаз і більшого розщеплення ліній α'' -фази на дифрактограмах. У стопах з меншим вмістом Ніобію лінії α'' -фази знаходяться на близькій відстані одна від одної і зливаються між собою та лінією присутньої α - (α' -) фази, даючи дещо розмитий асиметричний профіль (рис. 3, *а, б*). За більшої легуваності α'' -фази спостерігаються зміни її параметрів, що є характерними при підвищенні вмісту β -стабілізаторів [17]: збільшення a та зменшення c і b (табл. 1), відповідно зменшується c/a і b/a .

Твердість литих стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ залежить в першу чергу від їх фазового складу (рис. 4). Найбільшу твердість має α' -фаза, з якої практично повністю складається стоп $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ у литому стані (рис. 4, *а*). Зменшення кількості α' -фази в даних стопах корелює з пониженням твердості.

Так, литий заевтектоїдний стоп $\text{Ti}-11\text{Nb}-1,2\text{Si}$, у якому вже з'являється невелика кількість α'' -фази, має меншу твердість (рис. 4, *б*)

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад стопів Ti-Nb-Si (вміст Силіцію у твердому розчині розраховано).

TABLE 1. Phase composition of Ti-Nb-Si alloys (Silicon concentration in solid solution is calculated).

№ ступу	Склад	Стан	HV, МПа	Фазовий склад											Si, %	
				α(α')			α''				β		Силіциди, %			
				a, Å	c, Å	%	a, Å	b, Å	c, Å	%	a, Å	%	(Ti, Nb) ₃ Si ₃			
I-1	Ti-10Nb-1Si		3480	2,9549	4,6723	96,6						3,2895	0,5	2,80	0,05	0,29
I-2	Ti-13Nb-1Si		2990	2,9595	4,7081	16,3	2,9910	5,1202	4,6574	79,8	3,2802	0,4	2,63	0,85	0,20	0,20
I-3	Ti-18Nb-1Si		3500				3,0350	5,0424	4,6424	89,1	3,2694	7,1	2,64	1,13	0,14	0,14
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	литі	3340	2,9593	4,6798	77,6	2,9573	5,1004	4,7203	18,7	3,2861	0,2	2,36	1,09	0,40	0,40
II-2	Ti-14Nb-1,2Si		3660				2,9840	5,0456	4,6532	95,8	3,3008	0,6	2,32	1,26	0,37	0,37
II-3	Ti-18Nb-1,2Si		3530				2,9938	5,0799	4,6497	69,8	3,2819	25,3	2,76	2,18	0,13	0,13
I-1	Ti-10Nb-1Si		3200	2,9465	4,6767	98,1					3,2762	0,7		1,27	0,85	0,85
I-2	Ti-13Nb-1Si	1050°C,	3020	2,9493	4,6860	94,7					3,2866	3,9		1,36	0,81	0,81
I-3	Ti-18Nb-1Si	30 хв.,	2830	2,9599	4,6803	16,9	2,9550	5,0722	4,6634	66	3,2676	13,4		3,81	0,45	0,45
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	охоло-	2970	2,9516	4,6895	98,2					3,2835	0,3		1,45	0,96	0,96
II-2	Ti-14Nb-1,2Si	дження на	3070	2,9581	4,6898	71	2,9888	5,0876	4,6910	14,2	3,2927	11,9		2,96	0,73	0,73
II-3	Ti-18Nb-1,2Si	повітрі	3090	2,9573	4,6834	18,1	2,9544	5,0904	4,6538	50,4	3,2825	27,5		4,02	0,59	0,59
I-1	Ti-10Nb-1Si		3150	2,9558	4,6804	97,5							2,45	0,68	0,68	0,68
I-2	Ti-13Nb-1Si	1050°C,	2800				2,9848	5,1030	4,6758	95,7			4,3	0,39	0,39	0,39
I-3	Ti-18Nb-1Si	30 хв.,	2770				3,0157	5,0039	4,6762	95,5			4,55	0,35	0,35	0,35
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	охоло-	2910				2,9718	5,1083	4,6696	95,6			4,43	0,52	0,52	0,52
II-2	Ti-14Nb-1,2Si	дження у	2980				2,9773	5,0804	4,6814	95,4			4,61	0,50	0,50	0,50
II-3	Ti-18Nb-1,2Si	масло	2780				3,0151	5,0047	4,6758	94,8			5,23	0,42	0,42	0,42

у порівнянні зі стопом Ti-10Nb-1Si. Коли вміст Nb у стопах Ti-xNb-1Si досягає ~13%, α'' -фаза стає домінувальною, а твердість литих стопів знижується.

У литих досліджуваних Ti-xNb-1Si стопах при збільшенні вмісту Ніобію від 13 до 18% зростає легованість α'' -фази, і її твердість має зменшуватись. Але ми спостерігаємо у литих стопах з переважною α'' -фазою зростання твердості із вмістом Ніобію (рис. 4, а, б), що можна пояснити внеском, який здійснюють дисперсні силіциди. Необхідно зазначити, що у литому стані всі дослідні стопи мають майже однаковий (~2,5% мас.) вміст метастабільних (Ti, Nb)₅Si₃ силіцидів, які виділяються у високотемпературній області. При подальшому охолодженні в результаті перитектоїдного перетворення $\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$ при 1170°C та евтектоїдного $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$ при 865°C у стопах відбувається додаткове утворення стабільних силіцидів (Ti, Nb)₃Si. Кількість останніх збільшується зі зростанням вмісту Силіцію і Ніобію (табл. 1), у твердому розчині литих стопів залишається від $\approx 0,15$ до 0,4% Si. У заевтектоїдних литих стопах Ti-xNb-1,2Si максимальна твердість співпадає з найбільшим вмістом α'' -фази при ~14% Nb (рис. 4, б), а пониження твердості при більш високій концентрації Ніобію пояснюється зростанням присутності β -фази.

Литі стопи Ti-xNb-(1-1,2)Si піддавалися термообробленню: нагріву до 1050°C, витримці 30 хв. і охолодженню на повітрі та у масло. Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить їх у більш рівноважний стан, який зберігається за низької швидкості охолодження. Метастабільні дисперсні (Ti, Nb)₅Si₃ силіциди розчиняються, в результаті підвищується вміст Силіцію у твердому розчині, при цьому зменшуються параметри кристалічних ґрат-

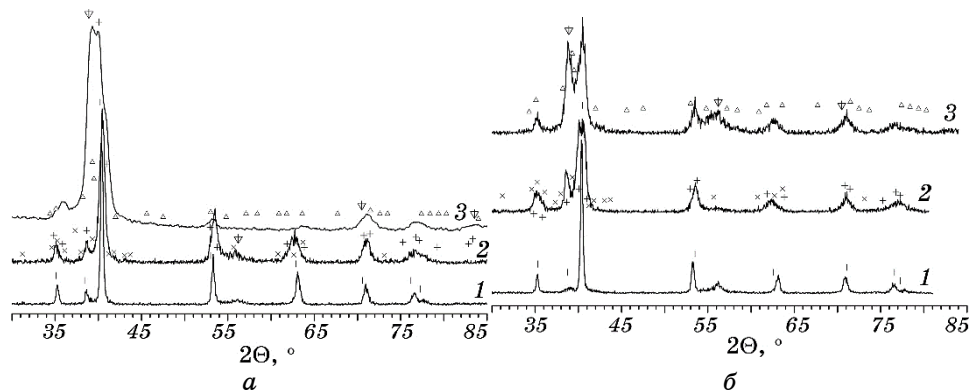


Рис. 3. Дифрактограми серій литих стопів (див. табл. 1): I (а), II (б); фази — α (○), α'' (+), β (↓), (Ti, Nb)₃Si (×), (Ti, Nb)₅Si₃ (Δ).

Fig. 3. X-ray diffractions of the series of as-cast alloys (see Table 1): I (a), II (b); phases— α (○), α'' (+), β (↓), (Ti, Nb)₃Si (×), (Ti, Nb)₅Si₃ (Δ).

ниць фаз (табл. 1). Також відбувається виділення нових і зростання розмірів вже наявних стабільних $(\text{Ti, Nb})_3\text{Si}$ силіцидів; таким чином, збільшується їхня кількість. Все це приводить до пониження твердості у порівнянні з литим станом (рис. 4).

Перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, але й від швидкості охолодження. В усіх стопах з 10–18% ваг. Nb при охолодженні на повітрі з 1050°C зберігається α - (α' -) фаза (табл. 1). Також за даного режиму термооброблення у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ спостерігається практично лінійна залежність кількості β -фази від вмісту Ніобію (рис. 4, в, з).

Стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ до $\sim 13\%$ Nb при охолодженні на повітрі мають структуру α - (α' -) фази із залишковою β -фазою $< 4\%$, приблизно од-

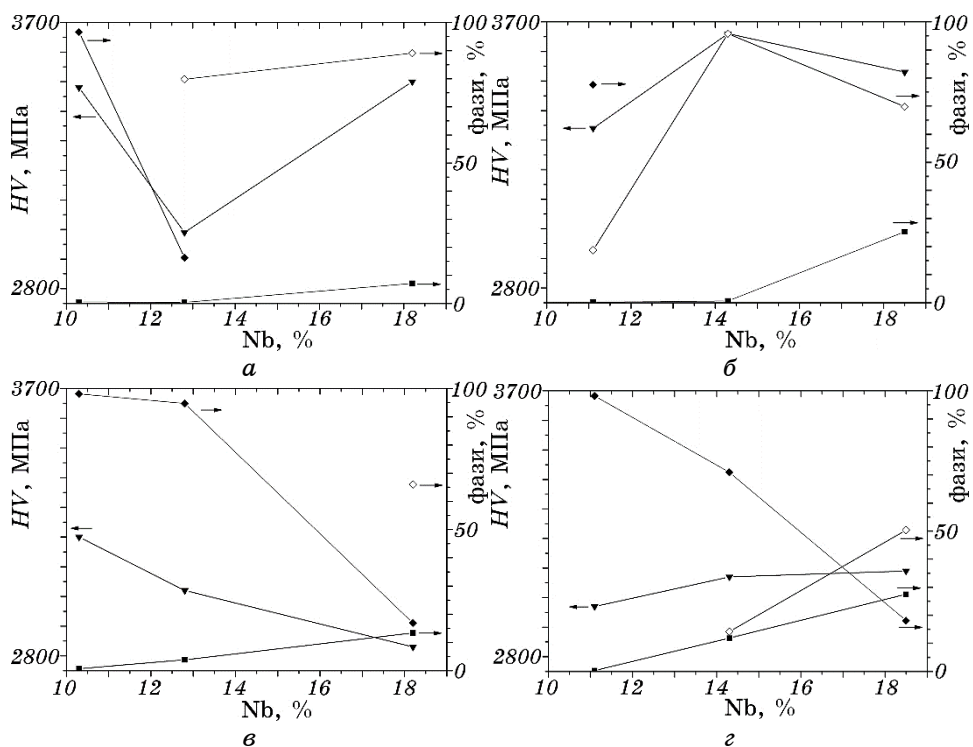
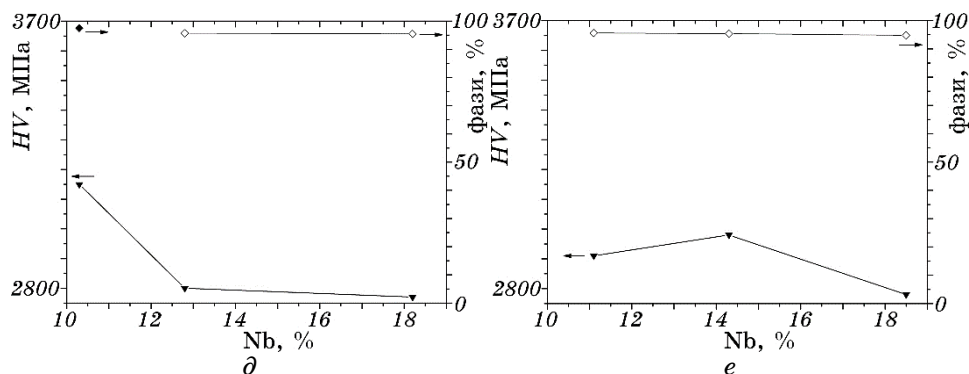


Рис. 4. Твердість і фазовий склад литих (а, б), після термооброблення (в, з — 1050°C , 30 хв. з охолодженням на повітрі, в, з — 1050°C , 30 хв. з охолодженням у масло) ступів $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ (а, в, в), $\text{Ti}-x\text{Nb}-1.2\text{Si}$ (б, з, з): ▼ — HV, ◆ — α (α'), ◇ — α'' (а, б), ■ — β .

Fig. 4. The hardness and phase composition of as-cast (а, б), after heat treatment (1050°C , 30 min with air cooling (в, з), 1050°C , 30 min with oil cooling (в, з)) $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ (а, в, в), $\text{Ti}-x\text{Nb}-1.2\text{Si}$ (б, з, з) alloys: ▼—HV, ◆— α (α'), ◇— α'' (а, б), ■— β .



Продовження рис. 4.

Continuation of Fig. 4.

наковий невеликий вміст силіцидів і 0,8–0,85% Si у твердому розчині (табл. 1). У стопі Ti–18Nb–1Si вже присутня і α' -фаза, але вона має невелике викривлення ґратниці порівняно з α' -фазою, про що свідчить наближена до одиниці орторомбічність $b/a(3)^{1/2} \sim 0,99$ (рис. 5, в). Пониження твердості у стопах Ti–xNb–1Si обумовлене також зростанням кількості β -фази (рис. 4, в).

На растрових знімках у режимі «сomp» стопів Ti–xNb–(1–1,2)Si, підданих термообробленню — нагріву до 1050°C з витримкою 30 хв. і охолодженням на повітрі (рис. 6), можна якісно оцінити склад окремих елементів структури за насиченістю відтінків сірого кольору (компоненти з більшою атомовою масою мають світліший тон). Так, у стопі Ti–10Nb–1Si (рис. 6, б) бачимо крупні, майже білі силіциди на границі зерна і темні дисперсні виділення на поверхнях α -пластин (як вже спостерігалось на рис. 3, а). Це означає, що у склад дисперсних, новоутворених при охолодженні, силіцидів не входить важкий Ніобій. В той же час силіциди великого розміру мають склад $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ з атомовою часткою до 20% Ніобію, як було показано у раніше проведених дослідженнях [11]. Тобто спочатку формуються прості Ti_3Si (або Ti_5Si_3) силіциди, і тільки в процесі їх росту відбувається також розчинення в них Ніобію.

Збільшення вмісту Ніобію у дослідних стопах приводить до зміни контрасту у даному режимі між твердим розчином і силіцидами (рис. 6, з–е), який залежить від співвідношення середніх атомових мас, рис. 7 (оскільки при утворенні і рості силіцидів їх склад може мінятися, для них приведена вірогідна середня атомовою вага). Так, бачимо, що у стопі Ti–13Nb–1Si (рис. 6, в) контраст між основною структурою і силіцидами майже вирівнюється, а при вмісті Ніобію $\geq 14\%$ ваг. він змінюється на протилежний.

З підвищенням швидкості охолодження стопів Ti–xNb–(1–1,2)Si

зменшується вміст Силіцію у твердому розчині (табл. 1), відповідно зростає кількість утворених силіцидів (рис. 8). У стопах Ti-xNb-1Si після термооброблення при 1050°C з охолодженням у масло є чітка кореляція твердості із вмістом α' - і α'' -фаз (рис. 4, д). В інтервалі 13–18% Nb стопи мають структуру α'' -фази, майже однаковий вміст силіцидів і 0,3–0,35% Si у твердому розчині. Таким чином, зміни параметрів α'' -фази у даних стопах залежать виключно від кількості Ніобію: a росте, c і b зменшуються, при цьому менше стає c/a і b/a (табл. 1, рис. 5, д). Твердість стопів Ti-xNb-1Si при $x = 13$ –18% ваг. після термооброблення при 1050°C з охолодженням у масло із зростанням вмісту Ніобію також незначно знижується (рис. 4, д).

Структура дослідних заевтектоїдних стопів Ti-xNb-1,2Si після витримки при 1050°C і охолодження у масло складається з α'' -фази і силіцидів (табл. 1). Твердість даних стопів залежить не тільки від легуваності основної фази, а також від кількості та розмірів силіцидів (табл. 1 і рис. 8, б, з, е). До ~14% Nb переважають дисперсні силіциди (рис. 8, б, з), і зміцнення α'' -мартенситу відбувається завдяки їм, твердість при цьому збільшується (рис. 4, е). Підвищення легування Ніобієм > 14% зменшує вміст Силіцію у твердому розчині і приводить до зростання як загальної кількості силіцидів, так і

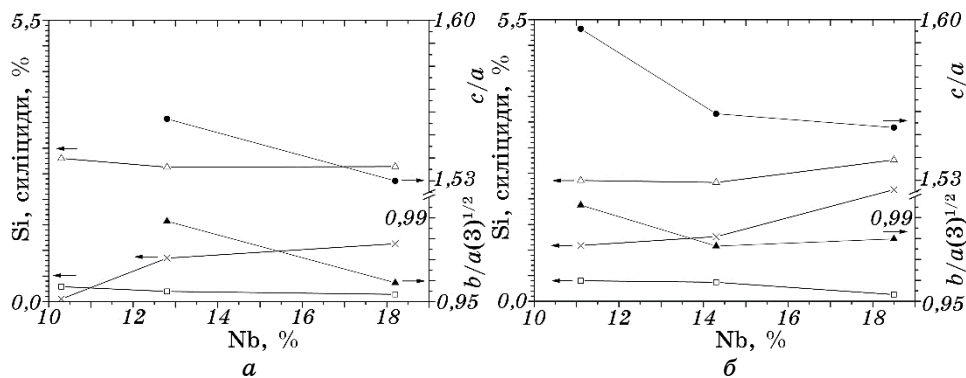
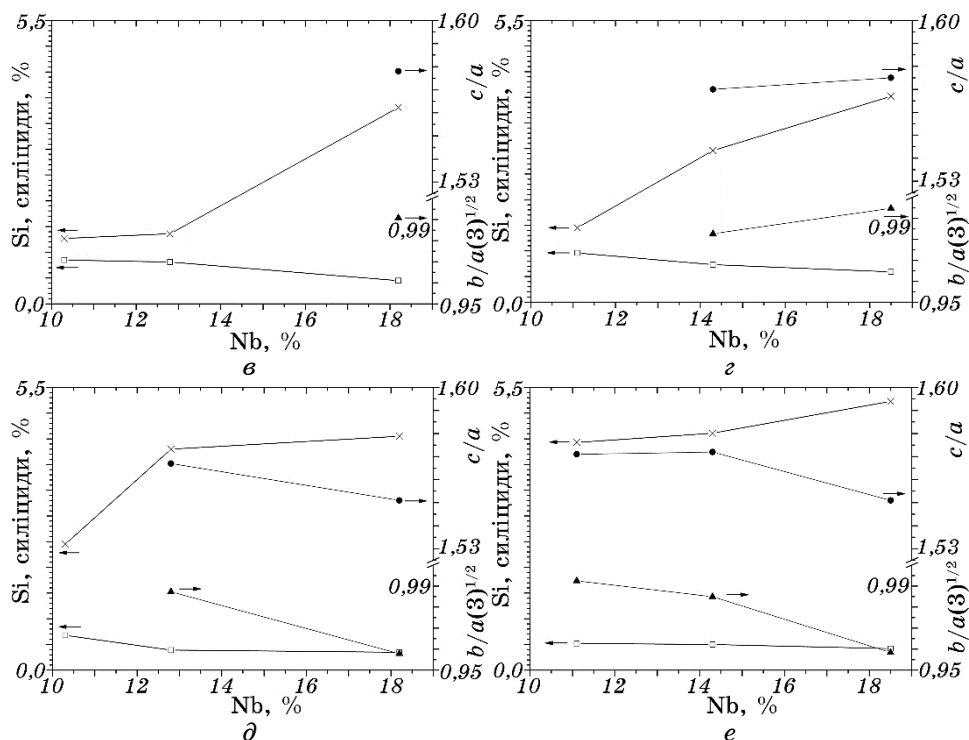


Рис. 5. Вміст Силіцію, силіцидів та зміни параметрів кристалічних ґратниць у основних фазах литих (а, б) і після термооброблення (в, з — 1050°C, 30 хв. з охолодженням на повітрі, д, е — 1050°C, 30 хв. з охолодженням у масло) стопів Ti-xNb-1Si (а, в, д), Ti-xNb-1,2Si (б, з, е): × — (Ti, Nb)₃Si, Δ — (Ti, Nb)₅Si₃, □ — розрахований вміст Силіцію у твердому розчині, α'' — c/a (●), $b/a(3)^{1/2}$ (▲) і α' — c/a (○).

Fig. 5. The silicon, silicide content and changes of crystal lattice parameters in the main phases of as-cast (a, б), after heat treatment (1050°C, 30 min with air cooling (в, з), 1050°C, 30 min with oil cooling (д, е)) Ti-xNb-1Si (а, в, д), Ti-xNb-1,2Si (б, з, е) alloys: × — (Ti, Nb)₃Si, Δ — (Ti, Nb)₅Si₃, □ — calculated silicon content in the solid solution (в, з), α'' — c/a (●), $b/a(3)^{1/2}$ (▲) and α' — c/a (○).



Продовження рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

кількості силіцидів великих розмірів (рис. 8, б, з, е), в результаті чого, відбувається падіння твердості (рис. 5, е). Із зростанням вмісту Ніобію в інтервалі 14–18% у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ знижуються також параметри α'' -фази c і b , відповідно зменшується c/a і b/a (табл. 1, рис. 5, е).

Для подвійних стопів $\text{Ti}-\text{Nb}$ значення орторомбічності кристалічної ґратниці α'' -фази знижується зі зростанням вмісту Nb, що пов'язано зі зменшенням співвідношень c/a і b/a , як і в стопах з іншими β -стабілізаторами [17]. Найнижчі модулі Юнга були одержані у стопах із α'' -структурою $\text{Ti}-16\text{Nb}$ з $b/a(3)^{1/2} = 0,985$ [8] і $\text{Ti}-17,5\text{Nb}$ з $b/a(3)^{1/2} = 0,965$ [4]. Користуючись даним критерієм взаємозв'язку між низьким модулем Юнга і високою орторомбічністю, можна припустити, що нижчий вміст Nb має привести до утворення збідненої Ніобієм, більш нестабільної α'' -фази та вищих значень її орторомбічності, ближчої до одиниці, і, відповідно, низького модулю пружності стопу. І це доволі зручний засіб для прогнозування, як одержання стопів із пониженим модулем Юнга, так і оптимізації їх складу та термооброблення.

Дослідні стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ набувають повністю структуру α'' -фази в результаті термооброблення гартуванням з достатньо високих температур (табл. 1), при цьому орторомбічність даної фази в залежності від вмісту Ніобію знаходиться в інтервалі 0,99–0,96 (рис. 5, *д, е*). Тобто для всіх загартованих у масло з 1050°C досліджуваних стопів, які мають порівняно низьку твердість $HV = 3000\text{--}2750$ МПа (рис. 4, *д, е*), можна очікувати також пониження модуля Юнга. Якщо найнижчий модуль пружності відповідає орторомбічності α'' -фази $b/a(3)^{1/2}$ наближений до одиниці, то оптимальний вміст Ніобію у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ для одержання більш низького значення модулю Юнга має складати 11–13% ваг.

Необхідно відзначити, якщо у двокомпонентному евтектоїдному стопі $\text{Ti}-1\text{Si}$ склад фаз залишається незмінним, то в потрійній сис-

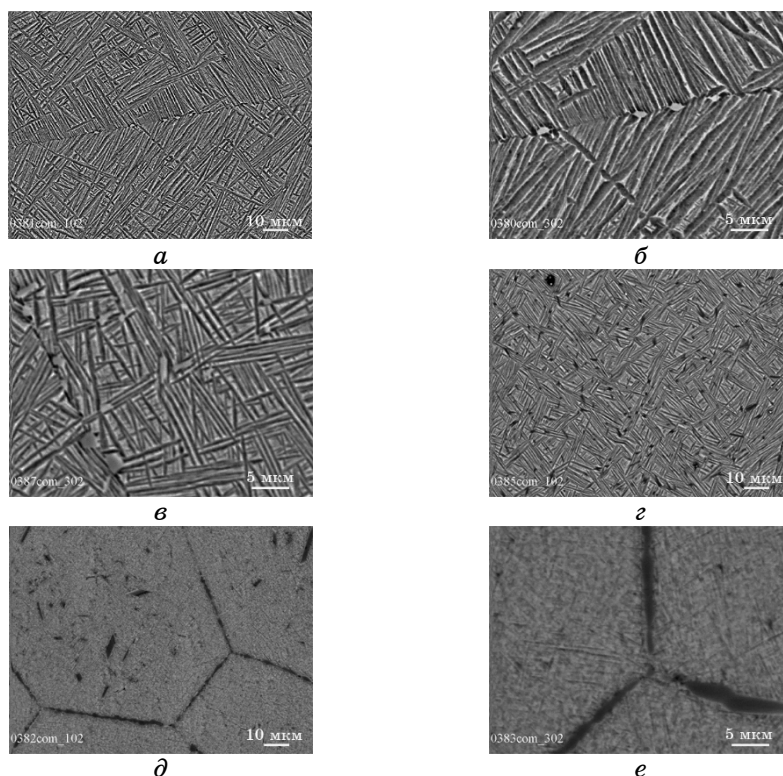


Рис. 6. Растрова електронна мікроскопія (сompо) литих стопів $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ (*а, б*) $\text{Ti}-13\text{Nb}-1\text{Si}$ (*в*), $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*г*) та $\text{Ti}-18\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*д, е*) після витримки при 1060°C , 30 хв. з охолодженням на повітрі.

Fig. 6. Scanning electron microscopy (compo) of as-cast $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ (*a, б*) $\text{Ti}-13\text{Nb}-1\text{Si}$ (*в*), $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*г*) and $\text{Ti}-18\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*д, е*) alloys after exposure at 1060°C , 30 min with cooling in air.

темі Ti–Nb–Si до складу твердого розчину і силіцидів евтектоїду входить також Ніобій. Так, стопи Ti– x Nb–1Si при $x = 13$ –18% ваг. мають практично однаковий, евтектоїдний склад за силіцидами і вмістом Силіцію у α'' -твердому розчині (рис. 5, ∂). Зміни параметрів α'' -фази у даних стопах вказують на їх залежність виключно від кількості Ніобію.

У стопах Ti– x Nb–1,2Si майже незмінний евтектоїдний склад спостерігається при $x = 11$ –14% ваг., при цьому вміст Ніобію у α'' -фазі мало змінюється (рис. 5, e), вірогідно, внаслідок його розчинення у силіцидах. Розрахунки показують, що при максимальній кількості Ніобію у силіцидах (~ 20 ат.% [11]), у твердому розчині його концентрація може понижуватися до 2% ваг.). Таким чином, підвищення вмісту Силіцію у стопах Ti– x Nb–(1–1,2)Si зменшує евтектоїдну область та зміщує її до більш низького вмісту Ніобію.

Підвищення вмісту Ніобію в дослідних стопах приводить до зменшення розчинності Силіцію у твердому розчині і додаткового виділення силіцидів. Вплив силіцидів, що утворюються у стопах Ti– x Nb–(1–1,2)Si, на механічні властивості проявляється як безпосередньо, у вигляді дисперсійного зміцнення, так і опосередковано, через зміну хемічного складу твердого розчину і, відповідно, фазового складу стопів. Уточнення оптимального складу даних стопів і режимів гартування потребує подальших досліджень.

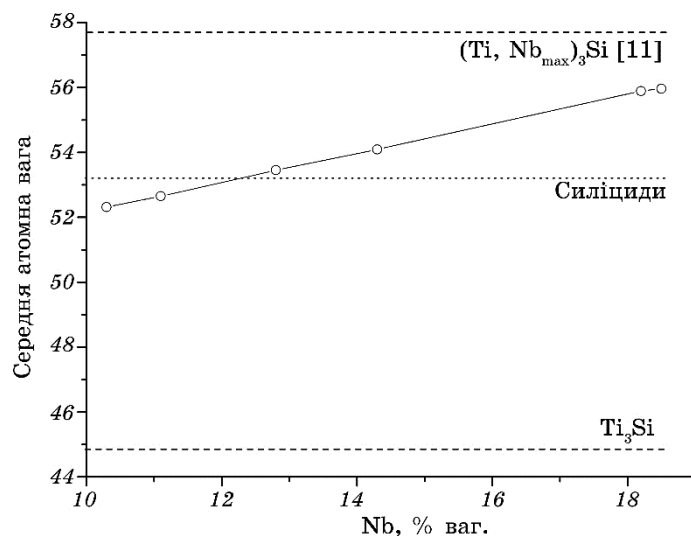


Рис. 7. Розрахована середня атомна вага дослідних стопів Ti– x Nb–(1–1,2)Si та силіцидів.

Fig. 7. The calculated average atomic weight of the experimental alloys Ti– x Nb–(1–1.2)Si and silicides.

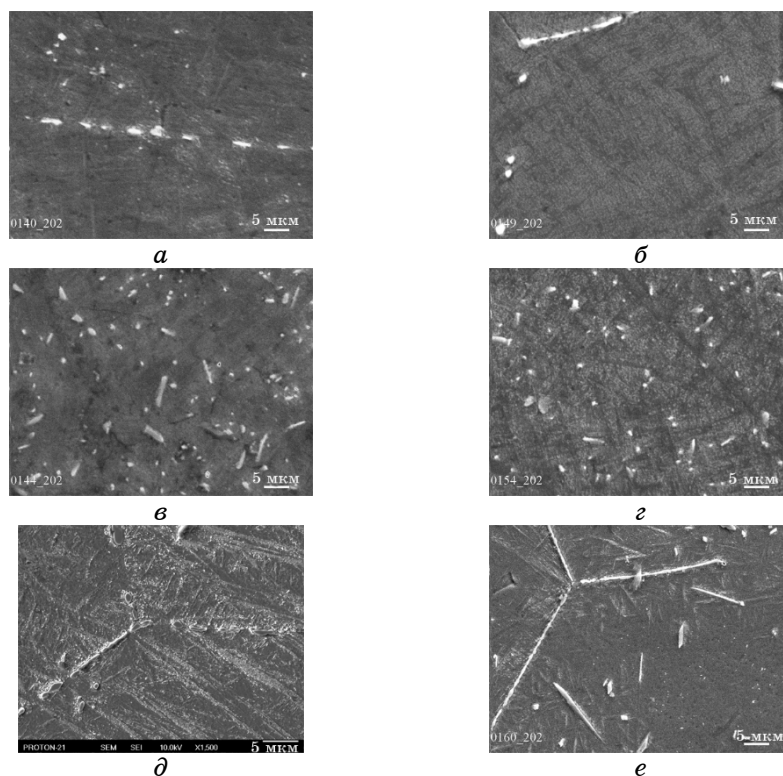


Рис. 8. Растрова електронна мікроскопія (SEI) литих стопів Ti- x Nb-1Si ($x = 10$ (а), $x = 13$ (б), $x = 18$ (в)) і Ti- x Nb-1.2Si ($x = 11$ (б), $x = 14$ (з), $x = 18$ (е)) після витримки при 1060°C, 30 хв. з охолодженням у масло.

Fig. 8. Scanning electron microscopy (SEI) of as-cast Ti- x Nb-1Si ($x = 10$ (а), $x = 13$ (б), $x = 18$ (в)) and Ti- x Nb-1.2Si ($x = 11$ (б), $x = 14$ (з), $x = 18$ (е)) alloys after exposure at 1060°C, 30 min with cooling in oil.

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок ліквідаційної неоднорідності вміст Ніобію в окремих місцях литих стопів Ti- x Nb-(1-1,2)Si міняється у широкому діапазоні, відповідно змінюється їх нерівноважна структура. Перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, а й від швидкості охолодження. Після витримки при 1050°C і охолодження у масло тільки стоп Ti-10Nb-1Si має структуру α' -фази, всі стопи Ti- x Nb-(1-1,2)Si з більшим вмістом Ніобію повністю складаються з α'' -фази різного ступеню легуваності.

Твердість дослідних Ti- x Nb-(1-1,2)Si стопів залежить від фазо-

вого складу, а також насиченості твердого розчину і кількості та дисперсності силіцидів. Вища твердість литих стопів, які можна вважати загартованими з високотемпературної області, пояснюється їх нерівноважним станом і присутністю дисперсних метастабільних $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіцидів. Найбільшу твердість мають менш леготвані стопи, що містять переважно α' -фазу. Стопи з високим вмістом Ніобію і Силіцію, у яких домінує α'' -фаза і присутня також β -фаза, відзначаються зниженою твердістю.

Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить до розчинення $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіцидів і виділення стабільних $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів. Підвищення вмісту Ніобію зменшує розчинність Силіцію у титані, понижуючи таким чином його вміст у твердому розчині, та спричиняє додаткове виділення $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів і зростання їх розмірів у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$, що в результаті приводить до падіння твердості.

Збіднення твердого розчину Силіцієм та Ніобієм внаслідок виділення силіцидів у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ при термообробленні дає утворення більш нестабільної α'' -фази з рівнем орторомбічності $b/a(3)^{1/2}$ близьким до одиниці, що також є одним з критеріїв одержання низького модулю пружності. Відповідно оптимальний вміст Ніобію у даних стопах складає 11–13% ваг.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada, *Mater. Trans.*, **45**: 2776 (2004).
3. Г. И. Носова, *Фазовые превращения в сплавах титана* (Москва: Металлургия: 1968).
4. A. Thoenes, I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, C. R. M. Afonso, A. Stark, and A. M. Jorge Jr, *Mater. Sci. Eng. A*, **818**: 141378 (2021).
5. С. Г. Федотов, О. К. Белоусов, *Физ. мет. металловед.*, **17**, № 5: 732 (1964).
6. Y. Mantani and K. Kudou, *J. Alloys Compd.*, **577**: S448 (2013).
7. M. Bönisch, M. Calin, L. Giebeler, A. Helth, A. Gebert, W. Skrotzki, and J. Eckert, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 1374 (2014).
8. M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **48**: 511 (2015).
9. A. M. G. Tavares, E. A. Souza, M. S. C. Silva, G. R. L. Matos, W. W. Batista, and S. A. S. Araujo Souza, *Mater. Res.*, **24**, Iss. 3: e20200417 (2021).
10. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоменко, С. О. Фірстов, *Доповіді НАН України*, № 2: 63 (2016).
11. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 823 (2017).
12. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 363 (2019).

13. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 4: 107 (2019).
14. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
15. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль, А. В. Котко, Н. В. Ульянович, О. О. Півень, Т. П. Рубан, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 7: 887 (2021).
16. F. F. Quadros, P. A. B. Kuroda, K. S. J. Sousa, T. A. G. Donato, and C. R. Grandini, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, Iss. 5: 4108 (2019).
17. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).

REFERENCES

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada, *Mater. Trans.*, **45**: 2776 (2004).
3. G. I. Nosova, *Fazovye Prevrashcheniya v Splavakh Titana* [Phase Transformations in Titanium Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
4. A. Thoenes, I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, C. R. M. Afonso, A. Stark, and A. M. Jorge Jr, *Mater. Sci. Eng. A*, **818**: 141378 (2021).
5. S. G. Fedotov and P. K. Belousov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **17**, No. 5: 732 (1964) (in Russian).
6. Y. Mantani and K. Kudou, *J. Alloys Compd.*, **577**: S448 (2013).
7. M. Bönisch, M. Calin, L. Giebeler, A. Helth, A. Gebert, W. Skrotzki, and J. Eckert, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 1374 (2014).
8. M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **48**: 511 (2015).
9. A. M. G. Tavares, E. A. Souza, M. S. C. Silva, G. R. L. Matos, W. W. Batista, and S. A. S. Araujo Souza, *Mater. Res.*, **24**, Iss. 3: e20200417 (2021).
10. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevych, M. M. Kuz'menko, H. Ye. Khomenko, and S. O. Firstov, *Dopovidi NAN Ukraine*, No. 2: 63 (2016) (in Ukrainian).
11. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 823 (2017) (in Ukrainian).
12. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 363 (2019) (in Ukrainian).
13. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, and S. O. Firstov, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 4: 107 (2019) (in Ukrainian).
14. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
15. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, O. Yu. Koval', A. V. Kotko, N. V. Ul'yanchych, O. O. Piven', T. P. Ruban, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 887 (2021) (in Ukrainian).
16. F. F. Quadros, P. A. B. Kuroda, K. S. J. Sousa, T. A. G. Donato, and C. R. Grandini, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, Iss. 5: 4108 (2019).
17. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).