

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

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

Дослідження структури загартованих литих біосумісних стопів Ti–18Nb–xSi

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко,
С. О. Фірстов

*Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Проведено дослідження литих загартованих стопів Ti–18Nb–xSi із вмістом кремнію від 0,6 до 1,2% мас. у порівнянні з подвійним стопом Ti–1Si. Вивчався вплив кремнію та температури гартування на їхню структуру та твердість. Показано, що у стопах Ti–18Nb–xSi ($x = 0,6–1,2\%$ мас.) при гартуванні, залежності від температури, утворюється мартенсит різної морфології та дисперсності. За даними електронної мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу у стопах присутні силіциди (Ti,Nb)₃Si, кількість і розмір яких також залежать від вмісту кремнію та температури гартування.

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

Проведено исследование литых закалённых сплавов Ti–18Nb–xSi с содержанием кремния от 0,6 до 1,2% масс. в сравнении с двойным сплавом Ti–1Si. Изучалось влияние кремния и температуры закалки на их структуру и твёрдость. Показано, что в сплавах Ti–18Nb–xSi ($x = 0,6–1,2\%$ масс.) при закалке, в зависимости от температуры, образуется мартенсит разной морфологии и дисперсности. По данным электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа в сплавах присутствуют си-

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

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

Please cite this article as: O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, Investigation of Structure of the Quenched Cast Biocompatible Ti–18Nb–xSi Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 823–837 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.06.0823.

лициды $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$, количество и размеры которых также зависят от содержания кремния и температуры закалки.

Ключевые слова: титановые сплавы, мартенсит, силициды, закалка, структура.

Investigation of the quenched cast Ti-18Nb- x Si alloys with silicon content from 0.6 to 1.2% wt. in comparison with the binary Ti-1Si alloy is carried out. Influence of silicon and quenching temperature on the structure and hardness of the alloys is investigated. As shown, in the Ti-18Nb- x Si alloys ($x = 0.6-1.2\%$ wt.), the martensite of different morphology and dispersion is formed during hardening in dependence on the heat temperature. The electron microscopy and microanalysis show the presence of $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ silicides in the alloys, the size and quantity of which depend on both the silicon content and the quenching temperature.

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

(Отримано 25 травня 2017 р.)

1. ВСТУП

При імплантуванні стопу в фізіологічне середовище організму з часом іде вивільнення йонів металів, тому він повинен мати нетоксичний хімічний склад. За впливом імплантатів на організм розрізняють: токсичні матеріяли, що зумовлюють негативні імунні та патологічні зміни; біоінертні — нетоксичні матеріяли, стійкі до біохімічних впливів організму, які обмежуються шаром фіброзної тканини; біоактивні, що інтегруються з кістковою тканиною, поступово ресорбуються та заміщуються без проявів токсичності [1]. Продовжується пошук нових біосумісних матеріялів з покращеними властивостями. Так, наприклад, керамічні матеріяли для підсилення остеоіндуктивних властивостей легують кремнієм.

У зв'язку з цим велика увага останнім часом приділяється дослідженню біосумісних стопів на основі системи Ti-Si [2, 3]. Однак, підвищення вмісту кремнію $> 2\%$ мас. у Ti-Si стопах призводить до різкого зниження пластичності, пов'язаного з утворенням суцільного каркасу силіцидів по межах зерен або евтектичних колоній. Проводились дослідження потрійних стопів Ti-Nb-Si [4-6], в яких залежно від складу та обробки можливо досягти досить високих характеристик міцності, зносостійкості та ін. Визначено, що найкраще поєднання механічних властивостей показали стопи Ti- x Nb-1,25Si з 16-20% мас. Nb [5]. Встановлено також, що в загартованих литих стопах Ti-18Nb- x Si максимальна твердість досягається при вмісті кремнію 0,8-1,1% мас. і температурах гартування у 1100-1200°C [6]. Однак особливості структуроутворення цих стопів ще недостатньо вивчені. Тому метою даної роботи було дослідження

впливу кремнію на структуру і властивості загартованих стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Si}$ ($x = 0,6-1,2\%$ мас.) та вибір на основі встановлених закономірностей стопу оптимального складу і надання рекомендацій щодо його виготовлення.

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електродуговим топленням в атмосфері аргону було одержано мікрозливки вагою 25 г стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Si}$ ($x = 0,6, 0,8, 1,0, 1,2\%$ мас.) та для порівняння бінарного стопу Ti-1\% мас. Si . Цей метод витоплення забезпечує досить точний хімічний склад. Як шихтові матеріали використовувалися: титан марки ВТ1-0, листовий ніобій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хімічної однорідності зливки перетоплювали не менше 6 разів. Після витоплення зливки зважувалися, зміни ваги порівняно з шихтою були незначні, тому склад стопів був прийнятий як номінальний за шихтою. Одержані зливки довжиною $\cong 40$ мм та діаметром $\cong 15$ мм розрізалися на зразки $d \cong 15$ мм, $h \cong 10$ мм, які були піддані гартуванню у воду за температур 1000, 1100 та 1200°C (витримка — 1 год.) з наступною пласкопаралельною шліфовкою для зняття до 1 мм поверхнього окисненого шару, вимірюванню твердості *HRC* та структурним дослідженням. Стопи досліджували методами світлової мікроскопії на оптичному мікроскопі Jenaphot-2000, електронної трансмісійної та растрової мікроскопії, дослідження фазового складу виконували методом рентгенівської дифракції із застосуванням CuK_α -випромінення.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунках 1 і 2 представлено мікроструктури досліджуваних стопів $\text{Ti-18Nb-}x\text{Si}$ з мінімальним 0,6% мас. та максимальним 1,2% мас. вмістом кремнію, загартованих від температур 1000, 1100 та 1200°C. Вплив кремнію в системі Ti-Nb-Si проявляється в його модифікувальній дії на структуру. Так, з підвищенням вмісту кремнію у загартованих стопах зменшується розмір зерна і, відповідно, розміри мартенситних пластин стають дисперснішими. При цьому також збільшується кількість силцидів, які, вочевидь, при менших температурах гартування не дають зерну зростати.

На морфологію мартенситу впливає як вміст кремнію, так і температура гартування. Менша кількість Si приводить до утворення мартенситу пластинчастого типу: пакетів із тонких паралельних пластин, зростання яких, не зустрічаючи перешкод, триває до меж зерен, тому за довжиною вони майже дорівнюють розміру зерна (рис. 1). В проміжках між цими первинними пластинами, перпен-

дикулярно до них, виникають інші, дисперсніші. Також між мартенситними пластинами присутня залишкова високотемпературна β -фаза.

Коли вміст кремнію зростає, пластини мартенситу потовщують-

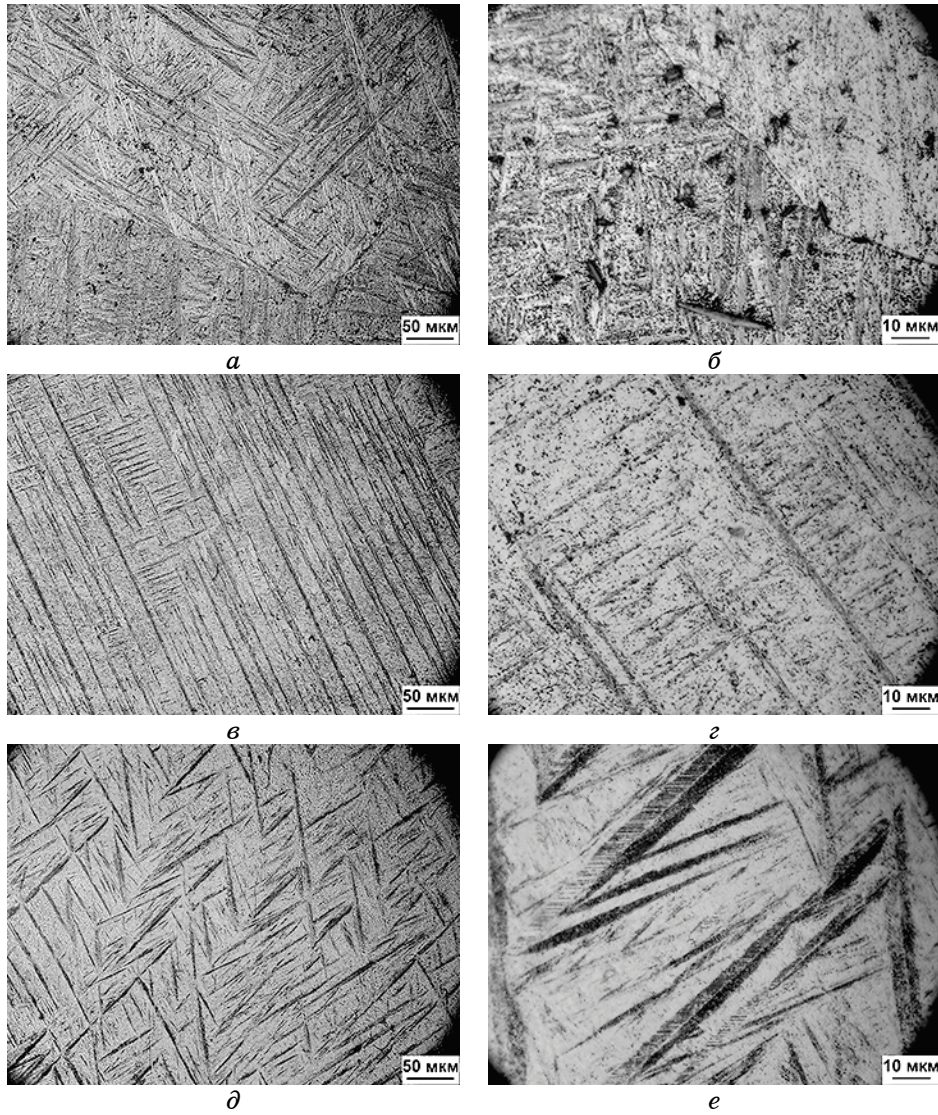


Рис. 1. Структура литого загартованого сплаву Ti-18Nb-0,6Si (світлове зображення): *a, б* — 1000°C; *в, г* — 1100°C; *д, е* — 1200°C.

Fig. 1. Structure of as-cast quenched Ti-18Nb-0.6Si alloy (light image): *a, б*—1000°C; *в, г*—1100°C; *д, е*—1200°C.

ся, їхня довжина зменшується, розташування стає більш хаотичним, під різними кутами (рис. 2).

Крім того, встановлено, що при вмісті кремнію на рівні 0,6% мас. в загартованих стопах Ti-18Nb-xSi кількість силіцидів досить невелика, і наявні лише окремі дрібні виділення їх (рис. 1, б), тоді як

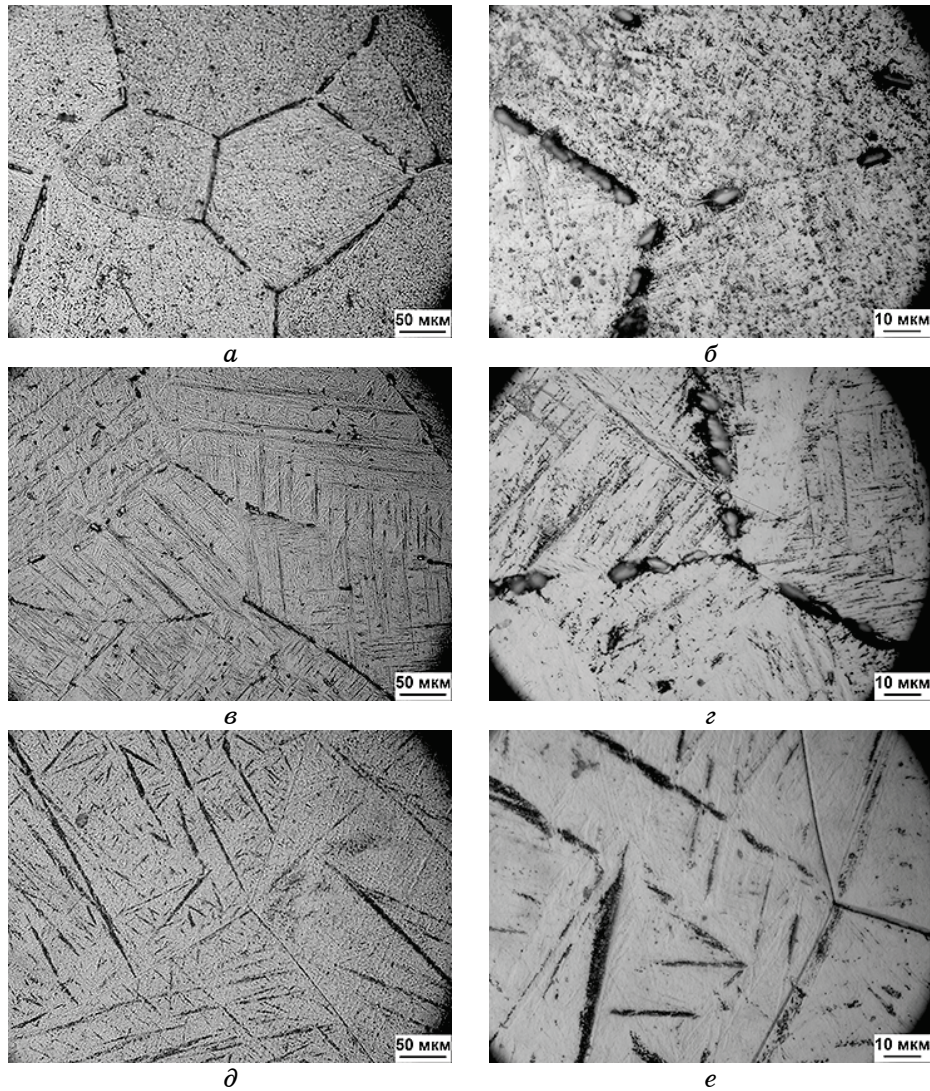


Рис. 2. Структура литого загартованого сплаву Ti-18Nb-1,2Si (світлове зображення): а, б — 1000°C; в, г — 1100°C; д, е — 1200°C.

Fig. 2. Structure of as-cast quenched Ti-18Nb-1.2Si alloy (light image): а, б—1000°C; в, г—1100°C; д, е—1200°C.

у мікроструктурі стопу з 1% мас. Si вони присутні у вигляді скупчень і розсипів поблизу меж зерен.

При збільшенні кремнію до 1,2% мас. кількість силіцидів і їхні розміри зростають, причому розташовуються вони як на межах, так і в самих зернах (рис. 2). Водночас, слід зазначити, що при вмісті кремнію на рівні 1,2% мас. у стопах Ti-18Nb-xSi вздовж меж зерен суцільна сітка силіцидів ще не утворюється.

При нагріванні дослідних стопів до температури гартування 1200°C силіциди майже повністю розчиняються, кремній переходить у твердий розчин, і спостерігається сильне зростання зерна. При цьому зерна є рівновісними, межі зерен тонкими та чистими від виділень (рис. 2, *д, е*).

Морфологія ж мартенситу при загартуванні від 1200°C також змінюється і є зигзагоподібним поєднанням чітко зорієнтованих лінзоподібних пластин. Їхні розміри збільшуються, а між крупними первинними рейками мартенситу має місце поєднання дрібніших пластин. На рисунку 1, *е* при значному збільшенні у великих мартенситних пластинах видно середню лінію і внутрішню тонку структуру.

Задля детальнішого вивчення структура стопів Ti-18Nb-xSi з 0,6 та 1,2% мас. кремнію була досліджена методом трансмісійної електронної мікроскопії (див. рис. 3 та 4).

Мікродифракційний аналіз показує, що загартовані стопи складаються з суміші α -мартенситних та β -фаз, причому виявлено мартенсит двох типів. Зокрема, у стопах із меншим, на рівні 0,6% мас., вмістом кремнію він переважно має форму видовжених тонких і внутрішньо двійникованих паралельних пластин (рис. 3). Другий з виявлених тип мартенситу, — дрібні та ширші пластини, — наявний у стопах із великою (1,2% мас.) кількістю кремнію (рис. 4). Крім того, у цих мартенситних пластинах спостерігається субструктура з орієнтованих у кількох напрямках тонших пластин.

Що стосується силіцидів, то у стопі з малим (0,6% мас.) вмістом кремнію за даними електронної мікроскопії крупні силіциди не були виявлені при всіх температурах гартування (рис. 3). Проте, навіть при цьому вмісті кремнію біля поверхні мартенситних пластин можна помітити нанорозмірні (соті долі мікрону) виділення, щільність яких при підвищенні температури гартування зменшується. За температури гартування 1200°C тільки подекуди на межах пластин мартенситу спостерігаються окремі подібні включення (рис. 3, *д, е*).

У стопі Ti-18Nb-1,2Si за температури гартування 1000°C між пластинами мартенситу розташовані досить дрібні 0,2–0,3 мкм в перерізі силіциди з чітким огранюванням або овальної форми, довжина яких 1–1,5 мкм (рис. 4, *а, б*). Гартування цього стопу при 1100°C приводить до значного зростання окремих великих силіци-

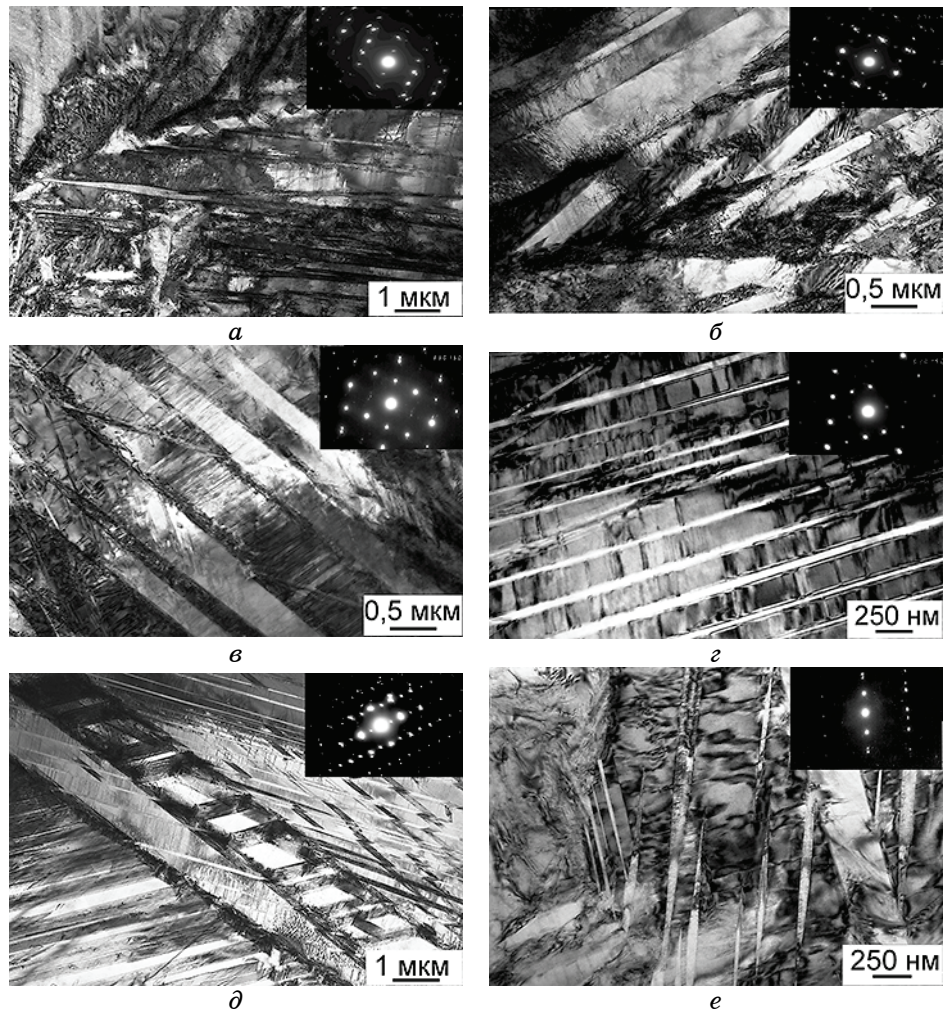


Рис. 3. Структура литого загартованого стопу Ti-18Nb-0,6Si (електронно-мікроскопічне зображення): *a, б* — 1000°C; *в, г* — 1100°C; *д, е* — 1200°C.

Fig. 3. Structure of as-cast quenched Ti-18Nb-0.6Si alloy (electron transmission image): *a, б*—1000°C; *в, г*—1100°C; *д, е*—1200°C.

дів у вигляді стрижнів завтовшки $y \cong 1,5$ мкм і довжиною > 5 мкм (рис. 4, *в*), більш дрібних силіцидів не виявлено, але на поверхнях пластин мартенситу, біля їхніх меж та на дефектах спостерігаються дисперсні нанорозмірні виділення.

Можна припустити, що в процесі витримки при 1100°C відбувається перерозподіл кремнію та зростання великих силіцидів за рахунок часткового розчинення дрібних. Після загартування при

1200°C (рис. 4, *д*), спостерігається присутність одразу двох типів мартенситу, причому у тонкопластинчастому мартенситі силіциди майже відсутні, а у дрібнішому між пластинами можна помітити окремі дисперсні виділення розміром у 0,1–0,2 мкм.

Було проведено також рентгенофазовий аналіз досліджуваних

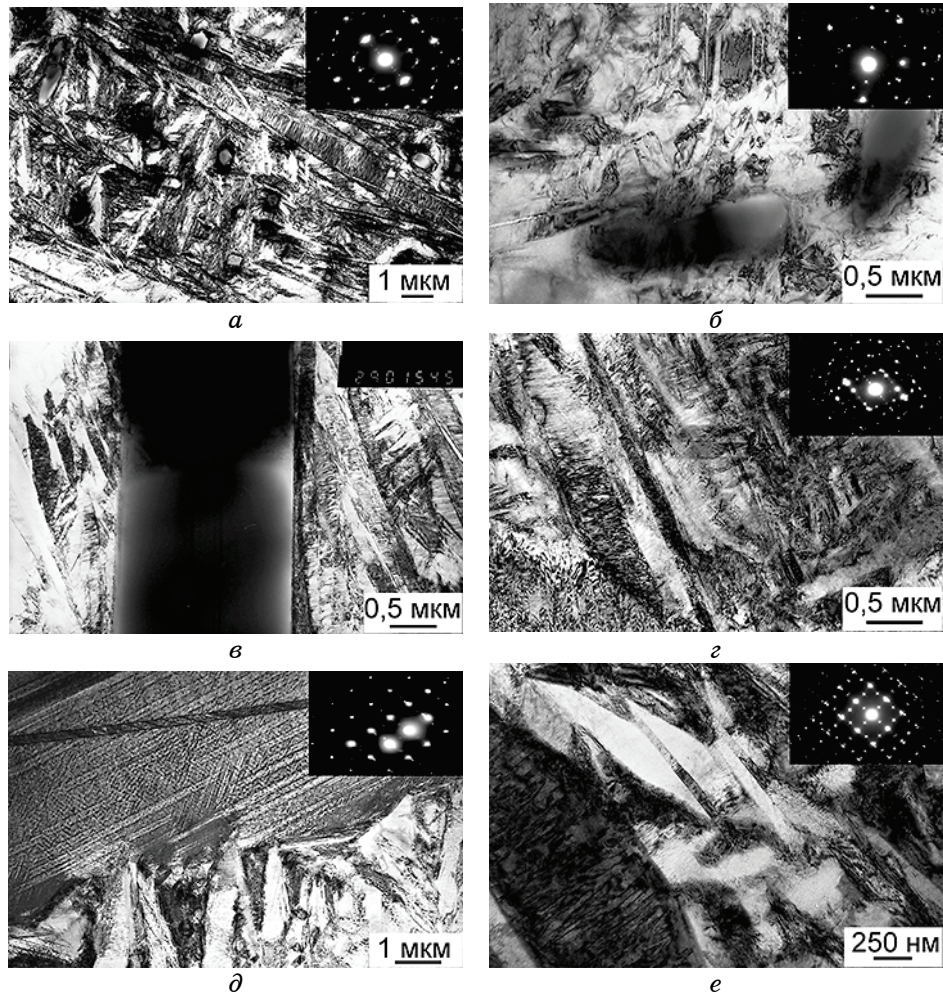


Рис. 4. Структура литого загартованого сплаву Ti–18Nb–1,2Si (електронно-мікроскопічне зображення): *a, б* — 1000°C (на *б* — дифракція від силіцидів); *в, г* — 1100°C; *д, е* — 1200°C (на *д* — дифракція від тонкопластинчастого мартенситу).

Fig. 4. Structure of as-cast quenched Ti–18Nb–1.2Si alloy (electron transmission image): *a, б*—1000°C (on *б*—diffraction from silicides); *в, г*—1100°C; *д, е*—1200°C (*д*—diffraction from thin plate martensite).

стопів. Одержані дані обробили у програмі 'PowderCell 2.4'; для розрахунків тип і вихідні параметри кристалічної комірки α' -орторомбічного мартенситу було взято з [7] (табл. 1).

На рисунку 5 наведено дифрактограми стопів Ti-18Nb-xSi ($x = 0,6-1,2\%$ мас.) та бінарного Ti-1Si, загартованих від темпера-

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад литих загартованих у воду при $T = 1100^\circ\text{C}$ з витримкою у 1 год. стопів Ti-18Nb-xSi та Ti-1Si.

TABLE 1. Phase composition of as-cast water quenched at $T = 1100^\circ\text{C}$, 1 h Ti-18Nb-xSi and Ti-1Si alloys.

Склад	Фазовий склад									
	$\alpha (\alpha')$				α''				β , % мас.	Ti_3Si , % мас.
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	% мас.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	% мас.		
Ti-1Si	2,956	4,672	1,581	99,5					$\cong 0,5$	
Ti-18Nb-0,6Si	2,965	4,681	1,579	14	3,006	5,024	4,679	86		
Ti-18Nb-0,8Si				5,5	3,017	5,022	4,665	94,5		
Ti-18Nb-1Si					3,025	5,008	4,691	98,5		$\cong 1,5$
Ti-18Nb-1,2Si				4,5	3,002	4,971	4,670	95	$\cong 0,3$	$\cong 0,2$

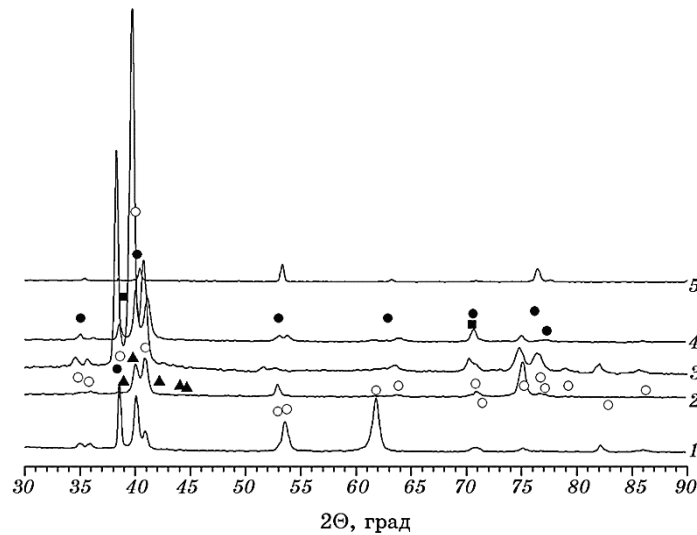


Рис. 5. Дифрактограми литих стопів Ti-18Nb-xSi та Ti-1Si (5), загартованих у воду з витримкою при $T = 1100^\circ\text{C}$ протягом 1 год., де x (% мас.): 1 — 0,6, 2 — 0,8, 3 — 1,0, 4 — 1,2 (● — α , α' , ○ — α'' , ■ — β , ▲ — Ti_3Si).

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of as-cast Ti-18Nb-xSi and Ti-1Si (5) alloys quenched in water at $T = 1100^\circ\text{C}$, 1 h, where x (% wt.): 1—0.6, 2—0.8, 3—1.0, 4—1.2 (●— α , α' , ○— α'' , ■— β , ▲— Ti_3Si).

тури 1100°C.

Ніобій у стопах титану є β -ізоморфним стабілізатором; залежно від його концентрації, згідно з метастабільною діаграмою [8], при гартуванні утворюються як мартенситні α' - та α'' -фази, так і β -твердий розчин, який може зберігатися до кімнатної температури. В системі Ti–Si відбувається евтектоїдний розпад $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{силіциди}$, і кремній виступає у ролі β -евтектоїдного стабілізатора. З одержаних даних видно (рис. 5, табл. 1), що при підвищенні ступеня легуваності у досліджуваних стопах титану в процесі гартування відбувається перехід від α' -мартенситу з гексагональною ґратницею до α'' -орторомбічного мартенситу.

Так, загартований подвійний стоп Ti–18Nb–xSi майже цілком складається з α' -фази з незначною кількістю залишкової β -фази по межах мартенситних пластин; в той час як загартовані стопи Ti–18Nb–xSi містять переважно α'' -фазу. За результатами ані рентгенофазового аналізу, ані електронної мікроскопії у загартованих стопах Ti–Nb–Si (з 18% мас. Nb і 0,6–1,2% мас. Si) ω -фазу не виявлено: ймовірно, що кремній пригнічує процес її утворення.

Таким чином, у досліджуваних стопах Ti–18Nb–xSi при гартуванні з β -області утворюється α'' -фаза. У подвійній системі Ti–Nb межею α'/α'' є $\cong 5,7$ ат.% Nb (10,5% мас.) [7]. Раніше у стопах Ti–Ta [9] також було показано, що вище 22% мас. Ta відбувається перехід від ГЦП (α') мартенситної фази до орторомбічної (α''), причому до 32% мас. Ta мартенсит і α' , і α'' є внутрішньо двійникованим, але при вищому вмісті Ta орторомбічна структура не є двійкованою. Всі ці зміни структури автори пояснюють тим, що орторомбічна α'' -фаза проміжна між ОЦК- та гексагональною структурами, внаслідок чого $\beta \rightarrow \alpha''$ -перетворення при збільшенні кількості β -стабілізаторів викликає менші напруження, ніж $\beta \rightarrow \alpha'$. Стверджується також [8], що мартенсит у стопах титану має змінний склад, який не співпадає з вихідною β -фазою. Мартенситні фази насичуються β -стабілізаторами до певної концентрації, вище якої не відбувається збільшення їх вмісту у мартенситі. При перевищенні цієї порогової концентрації надлишок β -стабілізаторів витісняється у β -матрицю в ході мартенситного перетворення, тому останнє не є повністю бездифузійним. При гартуванні фіксується велика кількість вакансій, а ці нерівноважні вакансії пришвидшують дифузю і, таким чином, роблять можливим розпад мартенситу вже в процесі охолодження.

Водночас, слід зазначити, що на властивості загартованих стопів Ti–18Nb–xSi, навіть за однакового фазового складу, впливає і рівень легуваності мартенситу, і кількість, величина та розподіл силіцидів (рис. 6).

На основі одержаних даних можна стверджувати, що зростання твердості після гартування у стопах Ti–18Nb–xSi із збільшенням

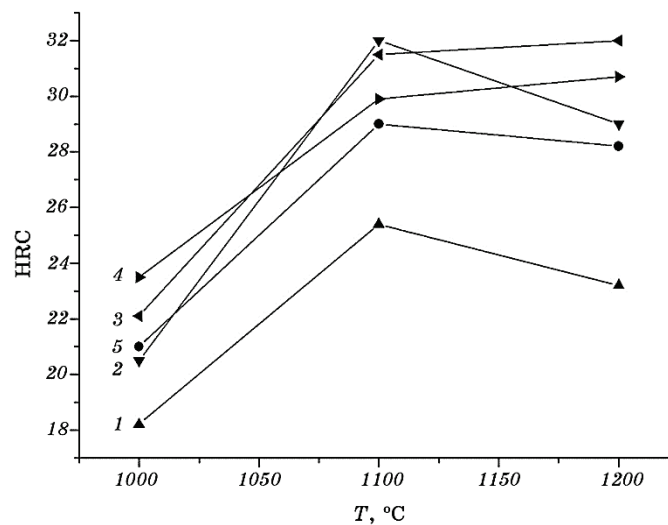


Рис. 6. Твердість ступів Ti-18Nb- x Si та подвійного Ti-1Si (5), загартованих у воду за різних температур (витримка — 1 год.), де x (% мас.): 1 — 0,6, 2 — 0,8, 3 — 1,0, 4 — 1,2.

Fig. 6. Hardness of Ti-18Nb- x Si and binary Ti-1Si (5) alloys quenched in water from different temperatures (1 h), where x (% wt.): 1—0.6, 2—0.8, 3—1.0, 4—1.2.

вмісту кремнію відбувається як за рахунок твердорозчинного зміцнення, так і його перерозподілу у твердому розчині та дисперсійного твердіння внаслідок часткового розпаду при мартенситному перетворенні. Це підтверджується також порівняно невисокою твердістю після гартування від 1000°C, де силіциди ще не розчиняються та зберігаються у первинному вигляді, як сформувалися в процесі кристалізації та охолодження.

Зменшення твердості в результаті гартування від температури 1200°C, особливо у стопах з вмістом кремнію до 1%, пояснюється розчиненням силіцидів і, таким чином, майже повною відсутністю вкладу дисперсійного зміцнення. У стопах Ti-18Nb- x Si, коли вміст кремнію дорівнює чи перевищує один відсоток, після гартування від 1200°C твердість, не дивлячись на те, що більша частина кремнію переходить у твердий розчин, не спадає, а навіть трохи збільшується завдяки надлишку дисперсних силіцидів, що не розчинилися або утворилися під час часткового розпаду мартенситу у ході охолодження. Такий вплив дисперсійного твердіння за рахунок силіцидів підтверджується порівнянням результатів зміни твердості при гартуванні від різних температур для подвійного Ti-1Si та досліджуваних ступів Ti-18Nb- x Si. Причому падіння твердості у загартованому з 1200°C стопі Ti-1Si, ймовірно, зумовлене повним ро-

зчиненням силіцидів (за фазовою діаграмою Ti–Si розчинення силіциду Ti_3Si відбувається за температури $1170^\circ C$). Присутність ніобію у стопах Ti–18Nb– x Si, вочевидь, стабілізує силіциди, утворюючи складний силіцид $(Ti,Nb)_3Si$ і підвищуючи температуру його розпаду.

Для перевірки цього припущення проводили дослідження силіцидів методом растрової електронної мікроскопії з використанням сканувального мікроаналізатора «Proton-21» у стопі Ti–18Nb–1Si оптимального складу, обраного відповідно до попередньо одержаних даних по структурі та за результатами вимірювань твердості. На рисунку 7 вказано точки локального рентгеноспектрального аналізу, а його результати представлено в табл. 2.

На знімку у відбитих електронах (рис. 7) видно стик зерен, окремі крупні силіциди видовженої і овальної форми на межах зерен і декілька поблизу меж. Чітко проглядаються мартенситні пластини з субструктурою, по різному орієнтовані у зернах, також помітні досить щільні дисперсні виділення як у самих пластинках мартенси-

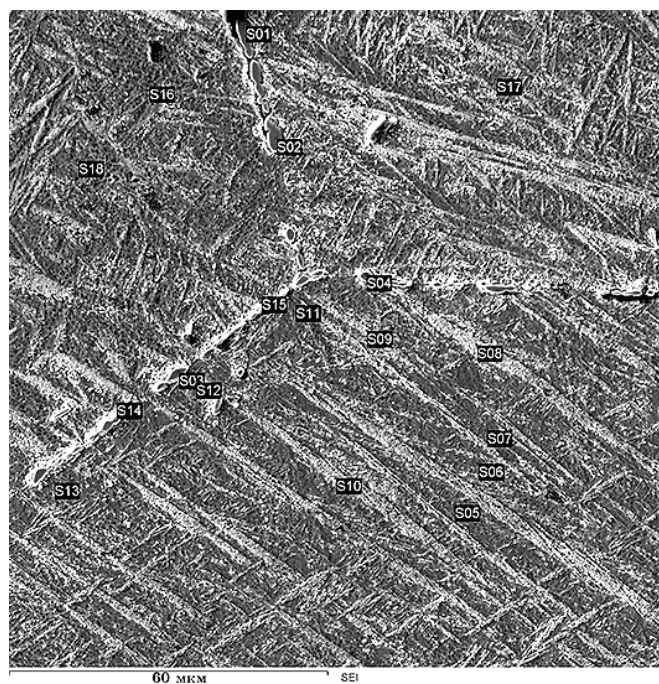


Рис. 7. Растрове електронно-мікроскопічне зображення та точки локального рентгеноспектрального аналізу стопу Ti–18Nb–1Si, загартованого від $T = 1100^\circ C$.

Fig. 7. Scanning electron microscope image and points of local x-ray spectrometry analysis of Ti–18Nb–1Si alloy quenched from $T = 1100^\circ C$.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати локального мікроаналізу литого загартованого при $T = 1100^\circ\text{C}$ стопу Ti–18Nb–1Si.**TABLE 2.** Results of local microanalysis of as-cast water quenched at $T = 1100^\circ\text{C}$ Ti–18Nb–1Si alloy.

Місце аналізу	Результати в ат. %				Результати в % мас.			
	Al	Si	Ti	Nb	Al	Si	Ti	Nb
S01	–	24,2	67,6	8,1	–	14,6	69,3	16,1
S02	–	23,9	67,4	8,6	–	14,3	68,6	17,1
S03	–	24,1	67,6	8,3	–	14,5	69,1	16,4
S04	–	23,4	68,5	8,1	–	14,0	70,0	16,0
S05	0,5	1,8	86,8	10,9	0,2	1,0	79,4	19,4
S06	0,6	2,0	86,3	11,1	0,3	1,1	79,0	19,7
S07	0,6	2,1	86,5	10,8	0,3	1,1	79,4	19,2
S08	0,5	2,1	86,7	10,8	0,3	1,1	79,5	19,1
S09	0,5	2,0	86,8	10,7	0,3	1,1	79,6	19,1
S10	0,6	1,8	86,6	11,0	0,3	1,0	79,2	19,5
S11	0,6	2,0	86,3	11,1	0,3	1,1	78,9	19,7
S12	0,4	1,8	86,7	11,1	0,2	1,0	79,2	19,6
S13	0,6	2,1	86,3	11,0	0,3	1,1	79,0	19,5
S14	0,5	2,1	86,6	10,8	0,3	1,1	79,4	19,3
S15	0,6	1,8	86,8	10,8	0,3	1,0	79,5	19,2
S16	0,5	2,1	86,3	11,1	0,3	1,1	79,0	19,6
S17	0,6	1,8	86,8	10,8	0,3	0,9	79,5	19,3
S18	0,6	1,8	86,9	10,7	0,3	1,0	79,7	19,1

ту, так і біля їхніх меж.

Кількісний аналіз крупних силіцидів на межах зерен показав, що записаний у вигляді хімічної формули їхній склад в атомних відсотках виглядає як $(\text{Ti}, \text{Nb})_{76}\text{Si}_{24}$ і відповідає складному силіциду $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$. Якщо ж вирахувати атомні долі Титану та Ніобію у металевій частині силіциду, то їх співвідношення є таким: $(\text{Ti}_{0,81}\text{Nb}_{0,19})_3\text{Si}$. Отже, у силіцидах Ti_3Si до 20% атомів Ti заміщуються атомами Nb.

4. ВИСНОВКИ

1. Показано, що присутність у стопах Ti–18Nb– x Si ніобію (порівняно з подвійним Ti–1Si стопом) сприяє появі при гартуванні орто-

ромбічного α'' -мартенситу та переходу до тонкопластинчастої чи лінзоподібної його форм.

2. Встановлено, що з підвищенням вмісту кремнію зменшується зерно і, відповідно, розміри мартенситних пластин, а також, що це відбувається в результаті збільшення кількості силіцидів, які стримують зростання зерна за певних температур гартування.

3. Нагрів під гартування до 1000°C зберігає первинні силіциди, які виділяються у процесах кристалізації та охолодження. Також встановлено, що за температури гартування 1100°C відбуваються часткове розчинення дрібніших та зростання більш крупних силіцидів і перерозподіл кремнію у твердому розчині. Крім того, визначено, що загартування від температури 1200°C приводить до майже повного розчинення силіцидів і, як наслідок, до різкого зростання розміру зерна.

4. Показано, що в системі $\text{Ti}-18\text{Nb}-x\text{Si}$ під час кристалізації та охолодження утворюються складні силіциди $(\text{Ti},\text{Nb})_3\text{Si}$, що зберігаються при частковому розчиненні аж до температури гартування $\cong 1200^{\circ}\text{C}$.

5. Одержані дані показують, що у стопах системи $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Si}$ зміна режимів гартування уможливорює істотно впливати на морфологію та дисперсність структури, а також, відповідно, на їхні властивості.

6. На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що оптимальною концентрацією кремнію у біосумісних стопах $\text{Ti}-18\text{Nb}-x\text{Si}$ є $0,9-1,1\%$ мас. Нагрів під гартування цих стопів слід проводити у межах $1100-1150^{\circ}\text{C}$ для одержання найкращого поєднання структурних чинників, що забезпечують максимальне зміцнення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Anselme, B. Noël, and P. Hardouin, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **10**, No. 12: 815 (1999).
2. R. L. Saha, T. K. Nandy, and R. D. Mishra, *J. Mater. Sci.*, **26**: 2637 (1991).
3. С. О. Фірстов, *Нове покоління матеріалів на базі титану. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій* (Ред. В. В. Панасюк) (Львів: ФМІ НАН України: 2004), с. 609.
4. K. Han-Sol, K. Won-Yong, and L. Sung-Hwan, *Scr. Mater.*, **54**, No. 5: 887 (2006).
5. Л. Д. Кулак, Н. А. Крапивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова, Т. П. Терещенко, *Електронна мікроскопія і прочність матеріалів*, **21**: 38 (2015).
6. 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 (2016).
7. S. Vanumathy, R. K. Mandal, and A. K. Singh, *J. Appl. Phys.*, **106**: 093518 (2009).

8. Б. А. Колачев, *Физическое металловедение титана* (Москва: Металлургия: 1976).
9. K. A. Bywater and J. W. Christian, *Philos. Mag.*, **25**, No. 6: 1249 (1972).

REFERENCES

1. K. Anselme, B. Noël, and P. Hardouin, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **10**, No. 12: 815 (1999).
2. R. L. Saha, T. K. Nandy, and R. D. Mishra, *J. Mater. Sci.*, **26**: 2637 (1991).
3. S. O. Firstov, *Nove Pokolinnya Materialiv na Bazi Tytanu. Mekhanika Ruynuvannya Materialiv i Mitsnist' Konstruktsiy* [A New Generation of Materials on the Titanium Base. Fracture Mechanics of Materials and Strength of Constructions] (Ed. V. V. Panasiuk) (Lviv: FMI, N.A.S. of Ukraine: 2004), p. 609 (in Ukrainian).
4. K. Han-Sol, K. Won-Yong, and L. Sung-Hwan, *Scr. Mater.*, **54**, No. 5: 887 (2006).
5. L. D. Kulak, N. A. Krapivka, G. E. Khomenko, V. U. Puchkova, and T. P. Tereshchenko, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov*, **21**: 38 (2015) (in Russian).
6. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevich, N. N. Kuzmenko, G. E. Khomenko, and S. O. Firstov, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 2: 62 (2016) (in Ukrainian).
7. S. Banumathy, R. K. Mandal, and A. K. Singh, *J. Appl. Phys.*, **106**: 093518 (2009).
8. B. A. Kolachev, *Fizicheskoe Metallovedenie Titana* [Physical Metallurgy of Titanium] (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
9. K. A. Bywater and J. W. Christian, *Philos. Mag.*, **25**, No. 6: 1249 (1972).