

## Влияние содержания Nb на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов Ti—xNb—1,25Si

Л. Д. Кулак, Н. А. Крапивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова,  
Т. П. Терещенко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев, e-mail: altifer@ipms.kiev.ua

*Изучены структура, фазовый состав и механические свойства сплавов Ti—xNb—1,25Si ( $x = 16–30\%$  (мас.)) в зависимости от содержания легирующего элемента Nb и способов термомеханической обработки: закалка от 950 °С, ковка при температурах 900–950 °С с последующей закалкой в воду, ковка с последующей закалкой и отпуском при 560 °С, 4 ч. Показано, что лучшими механическими свойствами обладают сплавы с концентрацией Nb 16–20%. Исследованы структура, фазовый состав и определены прочностные и пластические характеристики, а также предел выносливости и модуль упругости E. Твердость сплавов в литом состоянии выше, чем у закаленных. С увеличением содержания ниобия в литых сплавах твердость незначительно повышается и только при 26% и выше — снижается, а в закаленных — с повышением содержания Nb твердость незначительно понижается, а после 26% — возрастает. Установлено, что ковка со степенью деформации около 70% при температурах 900–950 °С с последующей закалкой в воду не обеспечивают существенного повышения прочности сплавов Ti—xNb—1,25Si, а отпуск значительно упрочняет их, но пластичность не увеличивается. Модуль Юнга после закалки в зависимости от содержания ниобия находится в пределах 63–70,5 ГПа.*

**Ключевые слова:** сплав TiNbSi, легирующие элементы Nb и Si, фазово-структурные превращения, прочностные и пластические характеристики, микротвердость.

### Введение

Наиболее широкое применение в медицине нашел сплав Ti—6Al—4V (Grade 5 ELI) [1, 2]. Однако этот сплав имеет недостатки: наличие слабодоксидного элемента ванадия и высокое значение модуля упругости. Поэтому использование его как биоматериала сокращается. Наиболее безопасными легирующими элементами являются Nb, Ta, Zr, Mg, Sn.

В последнее время внимание исследователей привлекают сплавы, содержащие Si, которые обладают хорошей биосовместимостью. По данным многих работ [3–7], Si в титановых сплавах действует как стабилизатор  $\beta$ -Ti-фазы, подавляет образование  $\omega$ -фазы и способствует понижению модуля упругости в области существования  $\beta$ -Ti-фазы. Исходя из изложенного, можно констатировать, что титановые сплавы с Nb и Si перспективны для использования их в медицине, поэтому данная работа направлена на изучение структуры, фазового состава, механических свойств этих сплавов в зависимости от содержания легирующего элемента Nb и режимов термомеханической обработки (ТМО).

© Л. Д. Кулак, Н. А. Крапивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова,  
Т. П. Терещенко, 2015

### Материалы и методика исследования

Слитки сплавов Ti—xNb—1,25Si массой 300 г и размерами 23x28x80 мм выплавляли электродуговой плавкой в среде аргона на водоохлаждаемой подине с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Электродуговая плавка достаточно точно обеспечивает химический состав выплавляемых слитков. Для достижения химической однородности слитки переплавляли 8 раз.

В качестве шихтовых материалов взяты титан марки ВТ1-0, кремний полупроводниковый (99,99% Si) и ниобий листовой. Для исследования выплавлено 8 сплавов с содержанием 16—30% (мас.) Nb при 1,25% (мас.) Si. Образцы литых сплавов нагревали до 950 °С, выдерживали 1 ч, затем закаляли в воду. Деформацию образцов проводили ковкой при температурах 900—950 °С, степень деформации — 70%. Дляковки использовали пневматический молоток МП-75 при нагрузке 7500 Н. Нагрев заготовок перед деформацией проводили в газовой печи. Термомеханическая обработка для деформированных образцов включала в себя закалку от 950 °С и отпуск при 560 °С, 4 ч.

Образцы для испытаний на растяжение вырезали вдоль направления деформации размерами 8x8x40 мм, а для измерения модуля упругости  $E$  — размерами 50x4x(0,8—1) мм.

Структуру сплавов изучали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Исследования структуры проводили на оптическом микроскопе Jenaphot-2000, а распределения легирующих элементов и Ti — на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733. Фазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении в области углов  $2\theta = 20—100^\circ$  при ускоряющем напряжении 22 кВ и токе 20 мА.

Испытания на растяжение осуществляли на электромеханической машине УТМ-100 производства СКТЬ ИПМиц НАН Украины с максимальной нагрузкой 100 кН при скорости нагружения 2,5 мм/мин. Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 300 Н, время нагружения 15 с.

Модуль упругости  $E$  материалов определяли при возбуждении в образцах изгибных колебаний. При этом фиксировали резонансные колебания на их первой форме при консольном закреплении образца и рассчитывали модуль упругости [8] по формуле

$$E = \frac{48\pi\rho l^4 f^2}{H^2\alpha^4}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность;  $l$  — длина образца;  $f$  — частота собственных изгибных колебаний;  $H$  — толщина образца; волновое число  $\alpha = 1,875$ . Систематическая погрешность измерений  $E$  составила 2%.

Плотность материалов  $\rho$  определяли пикнометрическим методом при взвешивании образцов массой около 100 г на воздухе и в воде. Погрешность определения плотности составила 0,5%.

### Результаты исследования и их обсуждение

Первый этап работы заключался в сравнении структуры, фазового состава и твердости исходных литых сплавов и сплавов после закалки от 950 °С.

При содержании 16% (мас.)\* Nb сплав в литом состоянии имеет фазовый состав  $(\alpha + \beta)\text{-Ti} + (\text{Ti, Nb})_3\text{Si}$  (рис. 1, а), крупнозернистую структуру  $\beta\text{-Ti}$

\*Здесь и далее содержание элементов сплавов приведено в % (мас.).

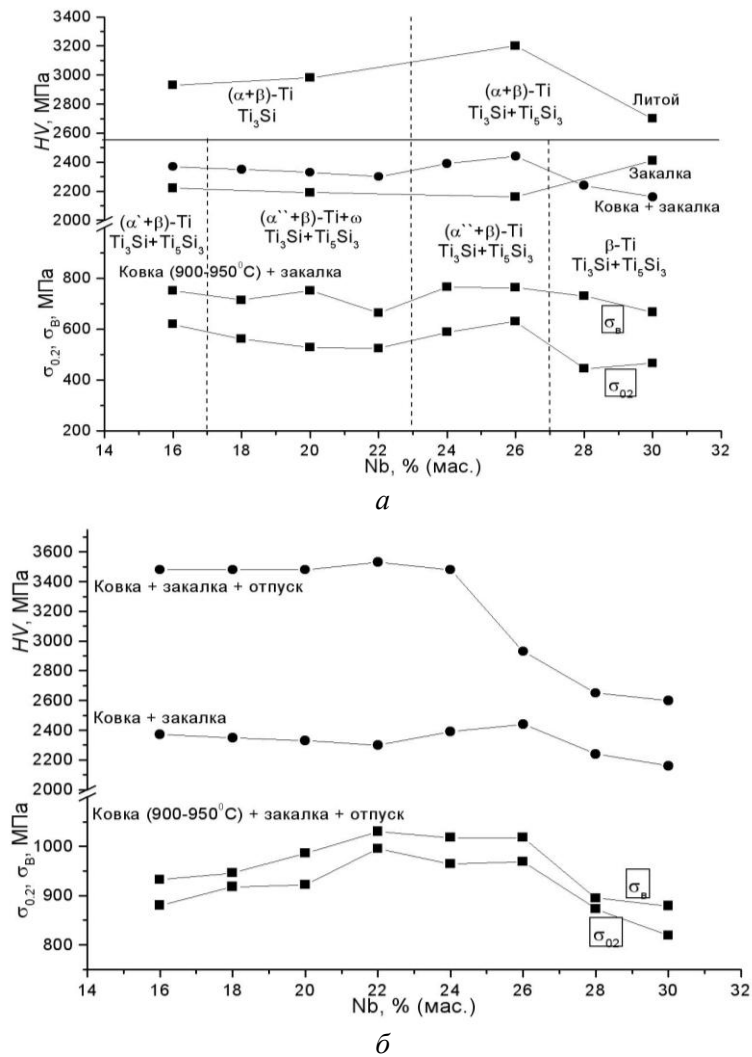


Рис. 1. Изменение фазового состава, твердости и механических свойств при растяжении сплавов Ti—xNb—1,25Si в литом состоянии, после закалки и послековки при 900—950 °С с последующей закалкой в воду (а) и после отпуска (б) в зависимости от содержания Nb.

с мелкими пластинами  $\alpha$ -Ti внутри зерен и силицидными прослойками  $(Ti, Nb)_3Si$  по границам зерен (рис. 2, а). Твердость сплава составляет 2930 МПа (рис. 1, а).

При увеличении содержания Nb до 20% сплав сохраняет свой состав  $(\alpha + \beta)$ -Ti +  $(Ti, Nb)_3Si$  (рис. 1, а), границы зерен очищаются от силицидов и становятся тоньше, а силициды в теле зерен — более дисперсными, сформировавшаяся в зернах структура представляет собой плетеную структуру из  $\alpha$ -Ti пластин (рис. 2, б). Твердость практически не изменяется (рис. 1, а).

При содержании Nb более 20% активизируется процесс распада  $\alpha$ -Ti с переходом в  $\beta$ -Ti с почти полным исчезновением  $\alpha$ -Ti при 30% Nb (рис. 1, а). Количество дисперсных силицидов увеличивается и они

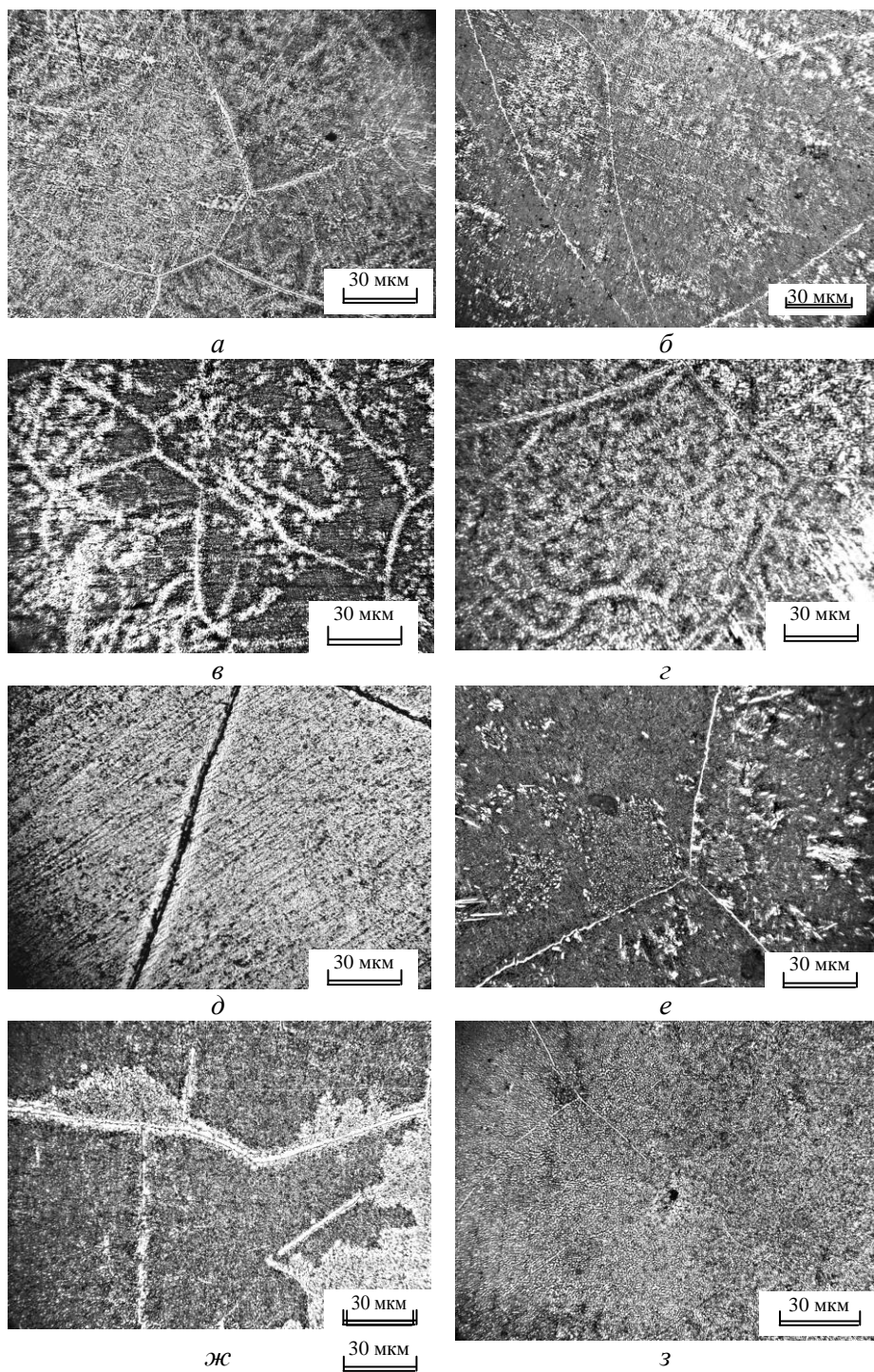


Рис. 2. Микроструктура литых (*a—г*) и закаленных (*д—з*) сплавов Ti—xNb—1,25Si в зависимости от содержания (% (мас.)) Nb: *a, д* — 16; *б, е* — 20; *в, ж* — 26; *г, з* — 30.

начинают формировать внутри зерен силицидные сетки (рис. 2, *в, г*). Рост количества  $\beta$ -Ti-фазы приводит к снижению твердости материала до 2730 МПа (рис. 1, *а*).

После нагрева до 950 °С с выдержкой 1 ч и последующей закалкой в воду в сплаве с 16% Nb происходит мартенситное превращение  $(\alpha + \beta)\text{-Ti} + (\text{Ti, Nb})_3\text{Si} \rightarrow (\alpha' + \beta)\text{-Ti} + (\text{Ti, Nb})_3\text{Si}, (\text{Ti, Nb})_5\text{Si}_3$ . Пластины  $\alpha'$ -Ti выделяются преимущественно вдоль границ  $\beta$ -Ti зерен, а силициды образуются как в теле зерен в виде дисперсных частиц, так и по границам зерен в виде широких прослоек (рис. 2, *д*). Перераспределение Si и Nb, увеличение количества силицидных прослоек по границам зерен приводит к снижению твердости (рис. 1, *а*).

Увеличение содержания Nb до 20% сопровождается изменением характера мартенситного превращения  $(\alpha + \beta)\text{-Ti} + \text{Ti}_3\text{Si} \rightarrow (\alpha'' + \beta)\text{-Ti} + \omega + (\text{Ti, Nb})_3\text{Si}, (\text{Ti, Nb})_5\text{Si}_3$ . Силициды располагаются в виде толстых прослоек вдоль границ зерен и больших полей крупных и более мелких силицидов в теле зерен (рис. 2, *е*). Образование  $\alpha''$ -Ti и перераспределение Si и силицидов приводят к снижению твердости (рис. 1, *а*).

При 26% Nb  $\omega$ -фаза исчезает, фазовый состав сплава аналогичен таковому сплава с 20% Nb. При этом содержание  $\beta$ -фазы увеличивается, соответственно, снижается твердость сплава (рис. 1, *а*; 2, *ж*).

При содержании Nb до 30% происходит полный переход  $(\alpha'' + \beta)\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$  при наличии обоих силицидов. В некоторых местах в силицидах на границах зерен начинает формироваться эвтектика, в теле зерен силициды дисперсны (рис. 2, *з*), что приводит к небольшому повышению твердости по сравнению со сплавом с 26% Nb. Однако в сравнении с литым твердость для закаленного сплава ниже (рис. 1, *а*).

Следующий этап работы — деформирование и термообработка изучаемых сплавов. На рис. 1 представлено изменение фазового состава, твердости, а также результаты испытаний на растяжение образцов сплавов после деформации ковкой с последующей закалкой в воду.

При 16% Nb сплав имеет фазовый состав  $(\alpha + \beta)\text{-Ti} +$  оба силицида. Распределение силицидов по объему материала равномерное (рис. 3, *а*). Твердость и прочностные свойства невысокие (рис. 1, *а, б*). При содержании Nb до 18% происходит мартенситное превращение  $(\alpha + \beta)\text{-Ti} + (\text{Ti, Nb})_3\text{Si} \rightarrow (\alpha'' + \beta)\text{-Ti} + \omega +$  оба силицида, размеры силицидов увеличиваются, появляется много крупных силицидов и толстых силицидных прослоек из отдельных силицидов на границах зерен, зоны вдоль границ зерен очистились от силицидов (рис. 3, *б*). Появление  $\alpha''$ -Ti и  $\omega$ -фазы приводит к снижению прочности материала с одновременным уменьшением твердости (рис. 1, *а*). При 20 и 22% Nb количество  $\alpha''$ -фазы увеличивается, снижение прочности и твердости сплавов продолжается,  $\omega$ -фаза еще сохраняется (рис. 1, *а*).

При 24% Nb  $\omega$ -фаза исчезает, сплав состоит из  $(\alpha'' + \beta)\text{-Ti} +$  оба силицида. Происходит снижение твердости, увеличение прочности (рис. 1, *а, б*) и пластичности ( $\delta \approx 12\%$ ).

При 26% Nb распределение и размер силицидов резко изменяются, силициды распределяются более равномерно и в несколько раз меньше по размеру, граничные силицидные прослойки становятся тоньше (рис. 3, *в*), за счёт чего твердость и прочность немного увеличиваются (рис. 1, *а, б*), а пластичность уменьшается ( $\delta \approx 7,6\%$ ).

Увеличение содержания Nb до 28—30% приводит к полному распаду  $\alpha''$ -Ti с переходом в  $\beta$ -Ti и сохранению обоих силицидов (рис. 1, *а*), при

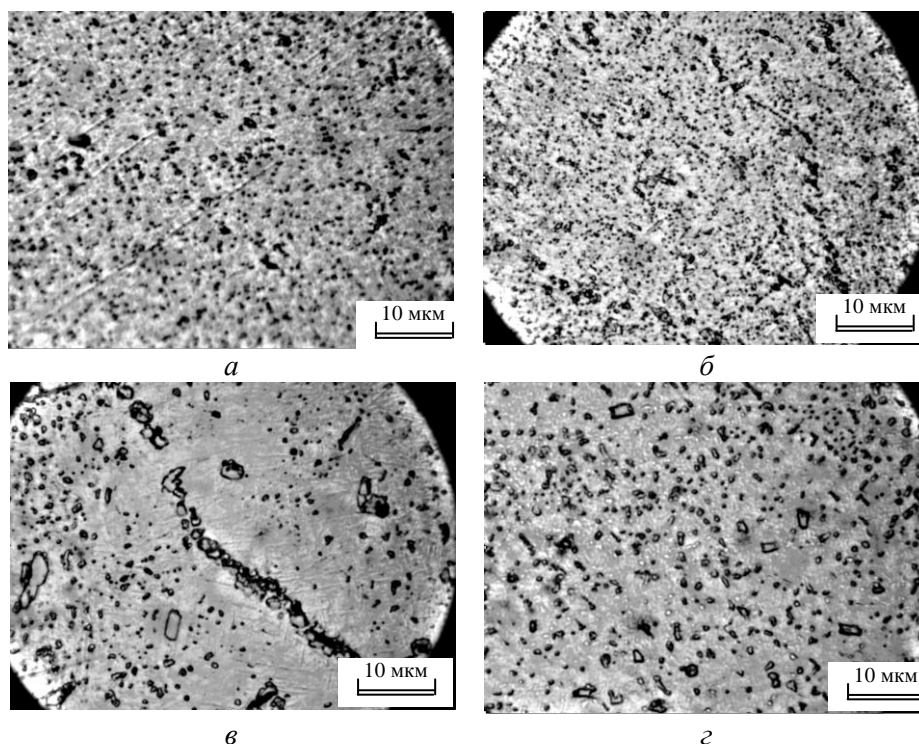


Рис. 3. Микроструктура кованных при 900—950 °С с последующей закалкой в воду сплавов Ti—16Nb—1,25Si (*а*), Ti—18Nb—1,25Si (*б*), Ti—26Nb—1,25Si (*в*), Ti—30Nb—1,25Si (*г*).

этом количество силицидов и их размеры увеличиваются как в теле зерна, так и на границах (рис. 3, *г*). Распределение силицидов и Si в объеме равномерное. Такие структурные и фазовые изменения вызывают снижение твердости и прочности (рис. 1, *а, б*).

В итоге можно констатировать, что полученные механические свойства изучаемых сплавов не являются высокими. По-видимому, это обусловлено технологиями их получения, включающими как выплавку, так и деформацию слитков.

Слитки, полученные с помощью электродуговой плавки, существенно отличаются от слитков, полученных электронно-лучевой плавкой, как по однородности материала, так и по структуре. Преимущество электродуговой плавки в том, что этот метод обеспечивает получение довольно точного химического состава сплавов. При электронно-лучевой выплавке слитков необходимо обрабатывать процесс выплавки каждого слитка, отличающегося по составу, что приводит к увеличению трудоемкости работ и их существенному удорожанию.

Кроме того, размеры слитков после электронно-лучевого переплава позволяют достигать степени деформации >80%, в то время как для маленьких слитков, которые можно получать на нашем оборудовании электродуговой плавкой, такой уровень деформации невозможен. Можно полагать, что это является основной причиной заниженных значений прочности изучаемых сплавов (рис. 1, *а, б*).

Для повышения прочности сплавов образцы послековки с последующей закалкой от 950 °С подвергали отпуску при 560 °С, 4 ч. На

рис. 1, б приведены изменения твердости и прочности для образцов с разным содержанием Nb послековки, отжига и отпуска в сравнении с этими же характеристиками для образцов послековки и отжига. Сравнение показало, что отпуск приводит к существенному упрочнению материала ( $HV$  — от 2500 до 3480 МПа и  $\sigma_B$  — от 750 до 1050 МПа) для сплавов с содержанием Nb до 24%. При увеличении содержания Nb значения  $HV$  и  $\sigma_B$  снижаются, но остаются выше, чем для сплавов, которые не подвергались отпуску. Высокие прочность и твердость не сопровождаются наличием высокой пластичности ( $\delta_{max} = 2\%$ ). Это свидетельствует о том, что повышение механических свойств сплавов за счет отпуска менее эффективно с точки зрения оптимального сочетания прочности и пластичности.

Для определения вклада силицидов в упрочнение сплавов Ti—20Nb—1,25Si дополнительно выплавлены сплавы Ti—1,25Si и Ti—20Nb. Их подвергли всем видам обработки, что и сплав Ti—20Nb—1,25Si, то есть ковке, закалке от температуры 900—950 °C с охлаждением в воду и отпуску по режиму: температура отпуска 560 °C, выдержка 4 ч. Результаты изменения твердости этих сплавов приведены в таблице.

Твердость сплава Ti—1,25Si, принадлежащего к  $\alpha$ -сплавам, после закалки и отпуска не изменилась, потому что  $\alpha$ -сплавы термической обработкой не упрочняются, и находится она на уровне 2550 МПа. Твердость сплавов Ti—20Nb и Ti—1,25Si—20Nb после закалки ниже таковой сплава Ti—1,25Si из-за наличия в них более пластичной  $\beta$ -фазы по сравнению с  $\alpha$ -фазой. После отпуска твердость сплава Ti—1,25Si—20Nb достигла 3480 МПа, а сплава Ti—20Nb — 2930 МПа. Прирост твердости на 550 МПа происходит из-за силицидного упрочнения. Твердость сплава Ti—1,25Si после отпуска не изменилась. То есть при таких режимах отпуска силициды не претерпевают существенных изменений.

На рис. 4 приведены значения модуля упругости  $E$ . Модуль Юнга исследованных сплавов находится в пределах 63—70,5 ГПа, что значительно ниже, чем у сплава Ti—6Al—4V (110 ГПа).

**Твердость сплавов Ti—1,25Si—20Nb, Ti—1,25Si и Ti—20Nb**

Состав	Твердость $HV_{30}$ , МПа	
	Закалка от 950 °C	Отпуск при 560 °C, 4 ч
Ti—20Nb—1,25Si	2330	3480
Ti—1,25Si	2550	2550
Ti—20Nb	1920	2930

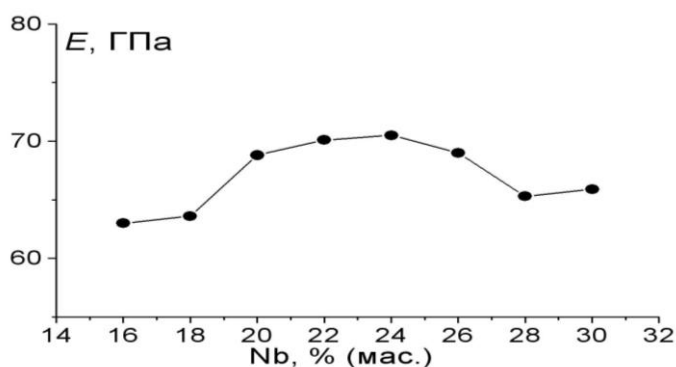


Рис. 4. Влияние содержания ниобия на модуль Юнга сплавов системы Ti—xNb—1,25Si.

## Выводы

В литом состоянии исследуемые сплавы титана состоят из ( $\alpha + \beta$ )-Ti (количество  $\beta$ -фазы увеличивается с ростом количества Nb) и силицидов двух типов  $(\text{Ti, Nb})_3\text{Si}$  и  $(\text{Ti, Nb})_5\text{Si}_3$ . После закалки от температуры 900—950 °C в сплавах с содержанием 16% Nb происходит мартенситное превращение с образованием ( $\alpha' + \beta$ )-Ti. Увеличение содержания Nb от 18 до 28% сопровождается изменением характера мартенситного превращения, образуется ( $\alpha'' + \beta$ )-Ti с появлением  $\omega$ -фазы, которая исчезает при 26% Nb. После закалки в сплавах присутствуют оба силицида  $(\text{Ti, Nb})_3\text{Si}$  и  $(\text{Ti, Nb})_5\text{Si}_3$ .

Твердость сплавов в литом состоянии выше, чем у закаленных. Это обусловлено тем, что в литых сплавах преобладает более твердая  $\alpha$ -фаза, а в закаленных — более пластичная  $\beta$ -фаза. Увеличение содержания ниобия в литых сплавах незначительно повышает их твердость и только при 26% Nb и более твердость снижается, что, видимо, вызвано почти полным окончанием превращения и образованием  $\beta$ -фазы. В закаленных сплавах, наоборот, с повышением содержания Nb твердость незначительно понижается, а после 26% возрастает.

Ковка со степенью деформации около 70% с последующей закалкой в воду от температуры 900—950 °C не обеспечивают существенного повышения прочности сплавов Ti—xNb—1,25Si. В то же время можно констатировать, что наилучшее сочетание механических характеристик показали сплавы, содержащие 16—20% Nb. Отпуск сплавов Ti—xNb—1,25Si существенно (более 40%) упрочняет их, но пластичность не увеличивается ( $\delta_{\text{max}} = 2\%$ ).

Установлено, что силицидное упрочнение сплавов Ti—xNb—1,25Si (>20%) происходит на стадии формирования первичной структуры.

Модуль Юнга исследуемых сплавов после закалки в зависимости от содержания ниобия находится в пределах 63—70,5 ГПа, что значительно ниже, чем у сплава Ti—6Al—4V ELI (110 ГПа).

1. *Steinemann S. G.* Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants // Titanium'84: Science and Technology: Proc. 5th World conf. on Titanium. — Germany, Munich. — 1984. — V. 2. — P. 1373—1379.
2. *Niinomi M.* Mechanical performance of newly developed  $\beta$  type titanium alloys for biomedical use / [M. Niinomi, D. Kuroda, K.-I. Fukunaga et al.] // Titanium'99 : Science and Technology: Proc. 9th World conf. on Titanium. — Russia, Saint-Petersburg. — 1999. — V. 2. — P. 1195—1201.
3. *Takahashi E.* Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys / E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe // Mater. Trans. — 2002. — **43**, No. 12. — P. 2978—2983.
4. *Kim Han-Sol.* Microstructure and elastic modulus of Ti—Nb—Si ternary alloys for biomedical applications / Kim Han-Sol, Kim Won-Yong, Lim Sung-Hwan // Scripta Mater. — 2006. — **54**, No. 5. — P. 887—891.
5. *Kim H. Y.* Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti—(26—28)% (at.) Nb alloys / H. Y. Kim, J. I. Kim, T. Inamura // Mater. Sci. Eng. A. — 2006. — **438—440**. — P. 839—843.
6. *Li-juan XU.* Microstructure and dry wear properties of Ti—Nb alloys for dental prostheses / XU Li-juan, XI Shu-long // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2009. — **19**. — P. 639—644.
7. *Josephine Prabha A.* Thermodynamics of  $\alpha'' \rightarrow \beta$  phase transformation and heat capacity measurements in Ti—15% (at.) Nb alloy / A. Josephine Prabha, S. Raju,



B. Jeyaganesh // Phis. B: Condensed Matter. — 2011. — 406, No. 22. — P. 4200—4209.

8. Кузьменко В. А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. — 152 с.

### **Вплив вмісту Nb на структуру, фазовий склад та механічні властивості сплавів Ti—xNb—1,25Si**

Л. Д. Кулак, М. А. Кропивка, Г. Е. Хоменко, В. Ю. Пучкова,  
Т. П. Терещенко

*Вивчено структуру, фазовий склад та механічні властивості сплавів Ti—xNb—1,25Si (x = 16—30% (мас.)) в залежності від вмісту легуючого елемента Nb та способів термомеханічної обробки: загартування від 950 °С, кування при температурах 900—950 °С з наступним загартуванням, кування з наступним загартуванням і відпуском при 560 °С, 4 год. Показано, що найбільш придатними за механічними властивостями є сплави з концентрацією Nb 16—20%. Досліджено структуру, фазовий склад і визнано міцні та пластичні характеристики, а також границя витривалості та модуль пружності E. Твердість сплавів в литому стані вище, ніж у загартованих. Зі збільшенням вмісту ніобію в литих сплавах твердість незначно підвищується і тільки при 26% Nb і вище — знижується, а після 26% зростає. Встановлено, що кування зі ступенем деформації близько 70% при температурах 900—950 °С з наступним загартуванням у воду не забезпечують суттєвого підвищення міцності сплавів Ti—xNb—1,25Si, а відпуск значно зміцнює їх, але пластичність не збільшується. Модуль Юнга після загартування в залежності від вмісту ніобію знаходиться в межах 63—70,5 ГПа.*

**Ключові слова:** сплав TiNbSi, легуючі елементи Nb і Si, фазово-структурні перетворення, міцність і пластичні характеристики, мікротвердість.

### **Effect of change in Nb content on structure, phase composition and mechanical properties of alloys of Ti—xNb—1,25Si**

L. D. Kulak, N. A. Krapivka, G. E. Khomenko, V. Yu Puchkova,  
T. P. Tereshchenko

*The structure, phase composition and mechanical properties of the alloy of Ti—xNb—1,25Si system (x = 16—30% wt.) depend on the content of alloying of Nb element and thermomechanical treatment methods (TTM): quenching at 950 °C, forging at temperatures 900—950 °C followed by quenching in water, forging, followed by quenching and tempering at 560 °C, 4 hours were studied. It is shown that the alloys with Nb concentration of 16 to 20% are the most suitable by mechanical properties. We studied the structure, phase composition and determined strength and plastic characteristics as well the endurance limit and Young's modulus E. It is shown that the hardness of the alloys in the cast state are higher than hardened alloys. With increasing Nb content in the cast alloys the hardness slightly increases and only after 26% Nb reduces, and in the quenched alloys with increasing Nb content hardness slightly decreases and after 26% increases. It is found that the forging at a deformation of about 70% at 900—950 °C followed by quenching in water don't provide a significant increase in strengthening of Ti—xNb—1,25Si alloys, and tempering of Ti—xNb—1,25Si alloys strengthens significantly but the plasticity is not increased. It is found that Young's modulus after quenching depending on the niobium content is in the range 63—70,5 GPa.*

**Keywords:** TiNbSi alloy, alloying elements of Nb and Si, the phase-structural transformations, strength and plastic characteristics, microhardness.