

<https://doi.org/10.15407/plit2022.04.028>

УДК 669.295:621.9.048

М. М. Ворон, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;
e-masl: mihail.voron@gmail.com, ORCID 0000-0002-0804-9496

* **С. Л. Шваб**, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;
serg.schwab@gmail.com, ORCID 0000-0002-4627-9786

* **Р. В. Селін**, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;
e-mail: selinrv@gmail.com, ORCID 0000-0002-2990-1131

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України (Київ, Україна)

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ СПЛАВІВ ТА ЛІГАТУР СИСТЕМИ Ti–Zr–Nb–Sn В УМОВАХ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ЛИВАРНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Електронно-променева ливарна технологія є унікальним методом для одержання литих виробів та напівфабрикатів з широкого ряду титанових сплавів. Великий інтерес дана технологія може представляти при одержанні сплавів для ендопротезування. Особливо складною та важливою задачею в цьому контексті є виплавка сплавів системи Ti–Zr–Nb–Sn з високою міцністю та низьким модулем пружності. В результаті експериментального відпрацювання технологічних режимів виплавки вказаних сплавів було встановлено можливість одержання складнолегованих титанових сплавів з високим вмістом цирконію та ніобію. Показано, що при вмісті ніобію в шихті більше 30 %мас. відбувається зменшення концентрації титану і цирконію в розплаві через їх намерозування на стінках гарнісажу. В результаті відбувається зміна хімічного складу розплаву, кількість ніобію в якому може перевищувати 50 %мас. Максимальна кількість олова, яка може бути засвоєна в розплавах на основі титану в умовах ЕПЛТ складає 5 %мас., а на основі ніобію – вдвічі менше. Доведено, що одержання розплавів системи Ti–Zr–Nb–Sn точного хімічного складу за допомогою обраного способу є складною і досі невирішеною задачею, але завдяки можливості виплавки її в умовах сплавів з високим вмістом ніобію та цирконію, даний метод є ефективним у виробництві лігатур і заготовок для одержання порошків, що використовуються в якості сировини для адитивних технологій.

Ключові слова: медичні титанові сплави, ливарне виробництво, Ti–Zr–Nb–Sn, електронно-променева ливарна технологія.

Для всіх конструкційних матеріалів завжди існує потреба постійного підвищення їх надійності і довговічності. Такий специфічний різновид матеріалів, як сплави для ендопротезування, має відповідати більшій кількості вимог, порівнюючи з більш поширеними сплавами широкого вжитку. Перш за все, вони мають відповідати високим вимогам біосумісності, тому не мають містити токсичних компонентів. Іншою важливою умовою є оптимальний комплекс механічних властивостей, серед яких основна увага приділяється високій міцності та низькому модулю пружності. Оптимальним чином такі умови найбільш повно виконуються при застосуванні титанових сплавів [1].

Досі найбільш вживаним титановим сплавом у світі залишається сплав ВТ6 (Grade5, Ti–6Al–4V). Так само він є одним з найпоширеніших матеріалів для ендопротезування. При цьому, дослідження останніх десятиліть наполегливо пропонують відмовлятися від його використання через токсичний вплив ванадію та алюмінію [1–3]. Велика кількість дослідників з усього світу виділяють невелику кількість біосумісних металів, крім титану: Zr, Nb, Sn, Ta і Mo [2–4].

Оптимальними з точки зору біосумісності та комплексу механічних властивостей є титанові сплави систем Ti–Zr–Nb та Ti–Zr–Nb–Sn. Так, наприклад, сплави Ti–13Nb–13Zr, Ti–24Nb–12Zr та Ti–(24–26)Nb–(4–8)Zr–(7–8Sn) знаходять все більш широке застосування в ендопротезуванні. Їх межа міцності знаходиться на рівні 800–1000 МПа, а модуль пружності – на рівні 45–65 ГПа [4–9].

Одержання готових виробів зі сплавів систем Ti–Zr–Nb та Ti–Zr–Nb–Sn залишається багатостадійним, складним і вельми затратним процесом. За класичним технологічним циклом таке виробництво передбачає багатократний (не менше двох разів) вакуумно-дуговий перепплав, деформацію злитка, його подальшу механічну і термічну обробку [10]. В якості альтернативи можна розглядати розпилення злитку для одержання порошку і подальшого 3D-друку з нього, але найбільш вигідним з економічної точки зору залишається одержання заготовок та виробів за допомогою ливарних технологій.

Найбільш універсальним та багатофункціональним ливарним способом одержання виливків з титану та його сплавів є електронно-променева ливарна технологія (електронно-променева гарнісажна плавка), розроблена у ФТМС НАН України [11, 12]. Даний метод дозволяє проводити приготування розплавів широкого ряду сплавів на основі тугоплавких і високореакційних металів, сплавів на основі інтерметалідів, спеціальних та складнолегованих титанових сплавів, до яких, у тому числі, відносяться медичні сплави систем Ti–Zr–Nb та Ti–Zr–Nb–Sn. На сьогоднішній день, приготування таких розплавів та їх лиття не є вирішеною задачею і вимагає експериментальних досліджень.

Для визначення технологічних особливостей та прийомів одержання вказаних титанових сплавів було проведено експериментальні плавки в умовах електронно-променевої ливарної технології. Спочатку проведено виплавку подвійних сплавів систем Ti–30Zr, Ti–30Nb та Ti–30Sn. Це дало змогу оцінити поведінку кожного окремого елементу. Далі проводили виплавку сплавів систем Ti–Zr–Nb та Ti–Zr–Nb–Sn.

В умовах електронно-променевої гарнісажної плавки приготування розплавів проводиться у вакуумі всередині мідного водоохолоджуваного тигля та на мороженого на його внутрішніх стінках металу – гарнісажу. В процесі плавки шихта розміщується всередині гарнісажу, оплавляється до утворення рідкометалевої поверхні та піддається впливу електромагнітного перемішування (ЕМП). Потужність електронно-променевого нагріву (ЕПН) має збільшуватись поступово в процесі плавлення та електромагнітного перемішування. Таким чином досягається збільшення об'єму рідкого металу, що контролюється за допомогою вимірювання температури води, яка охолоджує тигель. Коли температура перестає зростати, відповідно збільшення об'єму рідкого металу також зупиняється.

Порядок введення і розміщення шихти всередині тигля є важливим для виплавки складнолегованих титанових сплавів, особливо тих, які містять велику кількість тугоплавких компонентів, елементів з великою густиною та металів з високим парціальним тиском парів. Таким чином, титан і цирконій можна розміщувати разом будь-яким чином. Олово необхідно розташовувати вище дна гарнісажу, щоб воно не осідало і не розтікалося по дну ближче до стінок гарнісажу, де ефективність перемішування найнижча. Тугоплавкі компоненти, зокрема ніобій, варто розміщувати зверху основної шихти для його найбільш рівномірного розплавлення та засвоєння.

Під час приготування розплаву спочатку було проведено незначне оплавлення бічних стінок гарнісажу для покриття його дна. Такий підхід забезпечує більшу відповідність хімічного складу заданим параметрам. Схематичне зображення тигля і розміщення в ньому шихти представлено на рис. 1.

Всі експериментальні плавки проводили за схожим режимом, який передбачав поступове оплавлення шихти протягом 30–40 хв при потужності електронно-променевого нагріву 12–24 кВт. Далі протягом 20–30 хв під дією ЕМП відбувалося поступове підвищення ЕПН до 60 кВт до моменту зупинки зростання показників

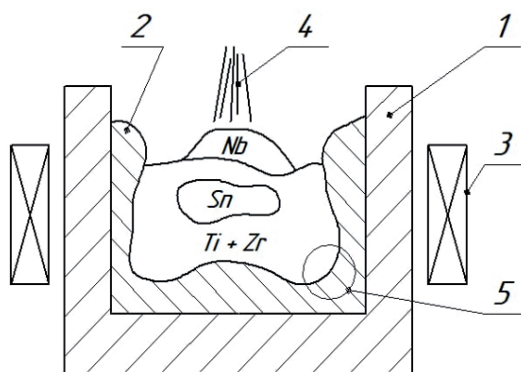


Рис. 1. Схематичне зображення розміщення шихти в гарнісажному тиглі: 1 – мідний водоохолоджуванний тигель; 2 – гарнісаж; 3 – котушки електромагнітного перемішування; 4 – електронний промінь; 5 – зона найбільшого розмиття гарнісажу

температури охолоджуючої води. Після цього, протягом 5–10 хв проводили завершальний етап приготування розплаву при потужності ЕПН близько 70 кВт та зливали розплав у форму.

Далі досліджували хімічний склад одержаних виливків. Подвійні сплави систем Ti–Zr і Ti–Nb мали відносно незначні відхилення від очікуваного хімічного складу. Занижений вміст Подвійний сплав Ti–Sn вдалося виплавити тільки коли вміст олова складав близько 5%мас. При вищих концентраціях цього компонента відбувалось його інтенсивне випаровування, що суттєво знижувало вакуум всередині плавильної камери та перешкоджало процесу плавки.

Для сплавів систем Ti–Zr–Nb та Ti–Zr–Nb–Sn було проведено дослід, коли вміст елементів, крім олова, передбачався рівним. Це дозволило оцінити особливості засвоєння кожного з них. Дані співвідношень хімічного складу шихти і виливків наведено в таблиці.

Хімічний склад і маса шихти і відповідних виливків

Сплав	Хімічний склад, %мас.								Маса, кг	
	Ti		Zr		Nb		Sn		Ш	В
	Ш	В	Ш	В	Ш	В	Ш	В		
1	70	73	30	27	0	0	0	0	3,2	3,42
2	70	76,6	0	0	30	23,4	0	0	3,05	2,85
3	70	95,2	0	0	0	0	10	4,8	2,8	3,1
4	34	24	33	25	33	51	0	0	3	2,6
5	26,5	17,8	25	28,8	32	51,1	16,5	2,3	3	2,3
6	78,8	68,9	5	13	10	13	6,2	5,1	2,61	2,8

(ш – шихта, в – виливок)

З наведених даних (сплави 1–3) видно, що цирконій в титані засвоюється повністю, а невеликі відхилення від точного хімічного складу пов'язані здебільшого з розчиненням металу гарнісажу. Ніобій, за рахунок більшої густини, засвоюється гірше і в більшій мірі осідає на стінках і дні гарнісажу. Щодо олова, проведення експерименту було можливе лише при вмісті олова в шихті близько 10 %мас. Як вже згадувалось раніше – його максимальна концентрація в складі виливка знаходилась на рівні 5 %мас., що найімовірніше всього пов'язано одночасно як з високою густиною, так і з високим парціальним тиском парів даного компоненту.

Одночасне сплавлення титану, цирконію та ніобію в майже рівних долях показало переважаючу роль ніобію в процесі приготування розплаву (сплав 4). Усі три метали необмежено розчинні один в одному. При цьому ніобій має найбільшу густину, теплоємність і температуру плавлення. Ці фактори з великою імовірністю сприяють утворенню об'єму розплаву саме на основі ніобію. В процесі плавки цього сплаву відбувалось активне наростання «гарнісажного комірця» – металевого кільця вище рівня рідкометалевої ванни. За хімічним складом це утворення містило головним чином титан і цирконій.

Аналогічний експеримент (сплав 5), але з додаванням олова, показав дуже схожий результат. Кількість ніобію в складі виливка виявилась такою самою, а зусієї олов'яної шихти було засвоєно лише 14 %, і вміст олова у виливку складав 2,3 %мас. При цьому, одержаний зразок мав приблизно на 20 % меншу масу, ніж очікувалось. Також відзначались наморозження «гарнісажного комірця» і наморозження розплаву на зливній області гарнісажу, як показано на рис. 2. Хімічний склад цих областей показав нижчий вміст ніобію і вищий вміст олова, ніж в металі виливка.

Останній дослід (сплав 6) мав за мету визначити вміст донної, зливної та комірцевої наморознених частин гарнісажу та їх роль у зміні хімічного складу розплаву в разі їх оплавлення і замішування. Також проводили дошихтову сплаву оловом. В результаті плавки встановлено, що додаткове олово не засвілось повною мірою і подібно до бінарного сплаву 3 було засвоєно близько 5 %мас. Також вдалося засвоїти метал, який намерз під час попередньої плавки, що дало зростання вмісту ніобію та цирконію у виливку.

Загалом, одержання сплавів системи Ti–Zr–Nb–Sn точного хімічного складу в умовах ЕПЛТ є складною задачею, яку неможливо вирішити на даному етапі розвитку описаного ливарного методу. Тим не менш, експериментально показано можливість виплавки сплавів з високим вмістом цирконію та ніобію. Такі сплави можна використовувати в якості лігатур та матеріалів для виробництва порошків, що може бути корисним в адитивних технологіях 3D-друку і наплавлення металопорошковим дротом [13].

Таким чином можна зробити наступні висновки:

- В умовах електронно-променевої ливарної технології можливо виплавляти складнолеговані титанові сплави з високим вмістом цирконію та ніобію.
- При вмісті ніобію в шихті більше 30 %мас. відбувається зменшення концентрації титану і цирконію в розплаві через їх наморозжування на стінках гарнісажу. В результаті відбувається зміна хімічного складу розплаву, кількість ніобію в якому може перевищувати 50 %мас.
- Максимальна кількість олова, яка може бути засвоєна в розплавах на основі титану в умовах ЕПЛТ складає 5 %мас., а на основі ніобію – вдвічі менше.
- Одержання розплавів системи Ti–Zr–Nb–Sn точного хімічного складу в умовах ЕПЛТ є складною і досі не вирішеною задачею.
- Завдяки можливості виплавки в умовах обраної технології сплавів з високим вмістом ніобію та цирконію, даний метод є ефективним для виробництва лігатур і заготовок для одержання порошків, що використовуються в якості сировини для адитивних технологій.

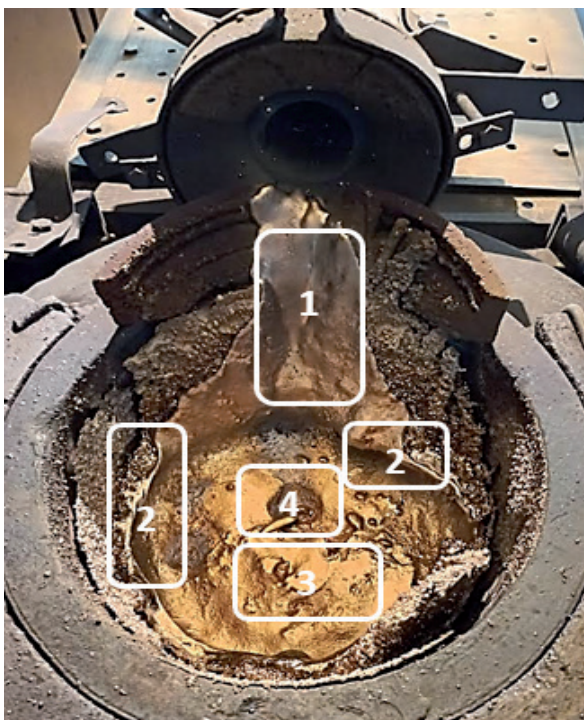


Рис. 2. Зовнішній вигляд плавильного тигля з гарнісажем і ливарною формою. 1 – метал, наморозжений під час заливання у форму; 2 – гарнісажний комірець; 3 – наморозжений метал на дні гарнісажу; 4 – ямка у дні гарнісажу, утворена внаслідок дії ЕМП

References

- 1 Wang K. The use of titanium for medical applications in USA. (1996). *Material Science and Engeneering*. Vol. 213, pp. 134–137. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)
- 2 Silva H.M., Schnedek S.G., Neto C.M. (2004). Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engeneering C*. No 24 (5), pp. 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
- 3 Niinomi M. (1999). Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan. *JOM*. Vol. 51, pp. 32–34. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>
- 4 Niinomi M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol. 1, Issue 1, pp. 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
- 5 Yoshimitsu O., Yoshimasa I., Atsuo I., Tetsuya T. (1993). Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. *Materials transactions JIM*. Vol 34(12), pp. 1217–1222. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1217>
- 6 Shneider S., Shneider S.G., Silva H.M., Moura Neto C. (2005). Study of the Non-Linear Stress-Strain Behavior in Ti-Nb-Zr Alloys. *Materials Research*. Vol. 8(4), pp. 435–438. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000400013>
- 7 Moshin T. M., Zahid A. K., Arshad N. S. (2014). Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*. Vol:8(8), pp. 726–731.
- 8 Zhang L.C., Klemm D., Eckert J., Hao Y.L., Sercombe T.B. (2011). Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Scripta Materialia*. Vol. 65, pp. 21–24 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.024>
- 9 Meng Q., Zhang J., Huo Y., Sui Y., Guo S., Zhao X. (2018). Design of low modulus beta-type titanium alloys by tuning shear modulus C44. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 745, pp. 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.259>
- 10 Titanium: a technical guide, 2nd edition / Ed. by Matthew J., Donachie Jr. Winchester, USA: ASM International, 2000. 380 p.
- 11 S. Ladokhin et al. Features of Obtaining Titanium Alloys of Ti–Al–Si–Zr–Mo–Nb–Sn System under Conditions of Electron-Beam Foundry Technology. *Casting processes*. 2020. Vol. 140 (2), pp. 8–14. <https://doi.org/10.15407/plit2020.02.008>
- 12 P. Kaliuzhnyi, M. Voron, O. Mykhnian, A. Tymoshenko, O. Neima, O. Iangol. (2021). Interaction of titanium with ceramic molds in the conditions of electron beam casting technology. *Archives of Foundry Engineering*. Vol. 21 (3), pp. 27–32. <https://doi.org/10.24425/afe.2021.136109>
- 13 Prilutsky V. P., Akhonin S. V., Schwab S. L., Petrychenko I. K. (2018). Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Titanium Alloy VT22 Welded Joints Produced by TIG-Welding with Flux-Cored Wire. *Materials Science Forum*. Vol. 927, pp. 119–125. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.119>

Received 30.10.2022

M. M. Voron, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: mihail.voron@gmail.com,

ORCID 0000-0002-0804-9496

* **S. L. Schwab**, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: serg.schwab@gmail.com,

ORCID 0000-0002-4627-9786

* **R. V. Selin**, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: selinrv@gmail.com,

ORCID 0000-0002-2990-1131

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

* E. O. Paton Electric Welding Institute, NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING ALLOYS AND MASTER-ALLOYS OF Ti–Zr–Nb–Sn SYSTEM IN THE CONDITIONS OF ELECTRON BEAM CASTING TECHNOLOGY

Electron beam casting technology is a unique method for obtaining cast products and semi-finished products from a wide range of titanium alloys. This technology can be very promising in production of biocompatible titanium alloys for endoprosthesis. A particularly difficult and important task in this context is preparation of Ti–Zr–Nb–Sn system alloys with high strength and low modulus of elasticity. As a result of experimental development of specified alloys melt preparation technological modes, possibility of obtaining complex titanium alloys with a high content of zirconium and niobium was shown. It is also determined, that when the niobium content in the charge is more than 30 % wt. there is a decrease in the concentration of titanium and zirconium in the melt due to their freezing on the walls of the skull. As a result, there is a change in the chemical composition of the melt, the amount of niobium in which can exceed 50 % wt. Maximum amount of tin that can be assimilated in titanium-based melts under EBCT conditions is 5 % wt., and niobium-based melts are twice less. It has been proven that obtaining melts of Ti–Zr–Nb–Sn system with a precise chemical composition, using the chosen method, is a difficult and still unsolved problem, but due to the possibility of melting alloys with a high content of niobium and zirconium in its conditions, this method is effective in the production of master alloys and ingots for the production of powders used as raw materials for additive manufacturing.

Keywords: titanium alloys for endoprosthesis, foundry production, Ti–Zr–Nb–Sn, electron-beam casting technology.