

Zbigniew Oksiuta¹, Jan R. Dąbrowski²

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Wiejska 45c, 15-354 Białystok

Stefan Szczepanik³

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ASPEKTY TECHNOLOGICZNE OTRZYMYWANIA KOMPOZYTÓW SZKLANO-METALICZNYCH NA OSNOWIE STOPU IMPLANTACYJNEGO Co-Cr-Mo

Prezentowane wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych (wytrzymałości na ściskanie, twardości) kompozytów otrzymanych na bazie stopu Co-Cr-Mo z różną zawartością bioszklą (5, 10, 15% mas.). Wstępnie prasowane jednostronnie i spiekane próbki poddano dwóm różnym metodom dogęszczania: doprasowaniu obwiedniowemu na zimno wraz z obróbką cieplną i kuciu na gorąco w temperaturze 1150°C. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek bioszklą, w obu przypadkach, powoduje zmniejszenie gęstości, wytrzymałości na ściskanie oraz ciągliwości próbek. Z analizy struktury otrzymanych materiałów wynika, że cząstki bioszklą nie łączą się trwale z metaliczną osnową stopu, co ma wpływ na właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Porównując obie metody dogęszczania, korzystniejsze wyniki otrzymano po kuciu na gorąco.

Słowa kluczowe: kompozyty szklano-metaliczne, stop Co-Cr-Mo, bioszko

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF OBTAINING GLASS-METALIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON Co-Cr-Mo INPLANTATION ALLOY

The results of microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy-based biocomposites with different contents (5, 10, 15% wt.) of bioglass addition (15% CaO, 9% P₂O₅, 76% SiO₂) [7, 8] have been studied. The Co-Cr-Mo alloy powder after blending with bioglass was single-action pressed and sintered in the argon atmosphere at the temperature 1230°C. The morphology of powder particles is shown in Figure 1. The sinters were divided into two groups. The first group of samples was cold repressed on PXW100A rotary press and heat treated at the temperature of 1230°C. The microstructure and mechanical properties of samples are presented in Figure 3 and Table 2. The second group of specimens was hot forging at the temperature of 1150°C. The results of structural examination and mechanical properties are shown in Figures 4, 5 and Table 3.

The most homogenous structure was obtained with 5% wt. of the bioglass additions. With the increase of bioglass contents the homogeneity and mechanical properties (ultimate compressing strength and hardness) decrease. The structure investigation revealed that the bioglass particles are not sufficient settled in the metallic matrix (Fig. 4d). Comparing two methods of repressing significantly better properties of the samples were obtained after hot forging.

Key words: glass-metalic composites, Co-Cr-Mo alloy, bioglass

WSTĘP

Stopy Co-Cr-Mo ze względu na korzystne właściwości mechaniczne oraz korozyjne od ponad 60 lat stosowane są, między innymi, do produkcji materiałów implantacyjnych. W miarę upływu czasu udoskonalano zarówno ich skład chemiczny i metody produkcji, jak i strukturę i właściwości. Obecnie najczęściej stosowane metody otrzymywania tych materiałów to: odlewanie oraz przeróbka plastyczna na zimno lub gorąco. Materiały te są otrzymywane również metodą metalurgii proszków: poprzez prasowanie izostatyczne na zimno lub na gorąco albo w klasycznym procesie prasowania i spiekania proszków [1, 2]. Pomimo iż metalurgia

proszków nie jest powszechnie stosowaną metodą do produkcji materiałów implantacyjnych, to istnieją przesłanki, że dzięki niej można uzyskać korzystne cechy implantów, np. biofunkcjonalne, niemożliwe do otrzymania innymi metodami. Za możliwością stosowania metody metalurgii proszków w medycynie przemawiają następujące racje:

- użycie cząstek proszków o wysokim stopniu czystości i niewielkich wymiarach może zapewnić jednorodną chemicznie i drobnoziarnistą strukturę;
- przez zastosowanie przeróbki plastycznej spieków można uzyskać wypraski o dużej gęstości i właściwościach wytrzymałościowych porównywalnych do tych,

¹ dr inż., ² dr hab. inż., prof. PB, ³ prof. dr hab. inż.

jakimi charakteryzują się materiały otrzymane innymi metodami;

- zawsze obecna porowatość takich materiałów może ułatwiać ich mocowanie z tkanką kostną [3];
- możliwość otrzymania materiałów kompozytowych z różną zawartością takich wypełniaczy, jak: leki, dodatki bioaktywne (bioaktywne szkło lub ceramika), substancje smarowe i inne, może pozwolić na uzyskanie korzystnych cech biofunkcjonalności takich kompozytów [4].

Bioaktywne szkło lub ceramika są kolejną grupą materiałów powszechnie stosowanych w medycynie, np.: do rekonstrukcji małych ubytków kości, jak też do pokrywania metalicznych implantów, w celu poprawy ich odporności korozyjnej oraz głównie w celu bezcementowego ich mocowania z tkanką kostną. Pomimo niewątpliwych zalet tych materiałów (doskonała biogodność i bioaktywność) zastosowanie bioszklą lub ceramiki jest ograniczone z powodu ich kruchości i słabych właściwości mechanicznych. Stąd też wydaje się, że połączenie właściwości bioaktywnych szkieł z odpowiednim materiałem metalicznym, o korzystnych właściwościach mechanicznych, może być wykorzystane do produkcji kompozytów metaliczno-szklanych stosowanych w medycynie.

Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości technologicznych oraz wybranych właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych z różną zawartością bioszklą (5, 10 oraz 15% mas.), otrzymanych poprzez kucie na gorąco spieków lub doprasowanie na zimno na prasie z wahającą matrycą (PXW100A), z uwzględnieniem końcowej obróbki cieplnej.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Proszek metaliczny otrzymano poprzez rozpylenie wodą odlewniczego stopu implantacyjnego Co-Cr-Mo o składzie chemicznym zgodnym z normą ISO58342-4(E). Do badań użyto proszku, po wyżarzeniu w wodocie w temperaturze 1000°C, o wielkości cząstek 20÷200 µm. Właściwości fizykochemiczne i technologiczne proszku stopu kobaltu szczegółowo opisano w pracach [5, 6]. Następnie przygotowano, poprzez mieszanie na sucho (czas 0,5 godz.) w młynie kulowo-odśrodkowym „PULVERISETTE 6”, kompozycje proszków z dodatkiem 5, 10 i 15% mas. aktywnego bioszklą, o wielkości cząstek 20÷200 µm, otrzymanego metodą zol-żel [7, 8].

Tak przygotowaną mieszaninę proszków poddano prasowaniu jednostronnemu, na prasie hydraulicznej, w stalowej matrycy ϕ 20,0 mm, pod ciśnieniem 600 MPa. Do otrzymania wyprasek nie użyto żadnych środków poślizgowych lub substancji smarowych. Walcowe wypraski spiekano w argonie w temperaturze 1230°C

w ciągu 1 godz. Chłodzenie próbek do temperatury 450°C odbywało się wraz z piecem. Otrzymane spieki, w ilości 30 sztuk, podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę próbek doprasowano na zimno na prasie z wahającą matrycą, a drugą poddano procesowi kucia na gorąco.

Odkształcanie na prasie z wahającą matrycą (PXW100A) przeprowadzono, stosując następujące parametry procesu:

- nacisk jednostkowy $p_d = 600$ MPa,
- liczba cykli górnego stempla $i = 12$,
- kąt wychylenia stempla $\gamma = 2^\circ$.

Po doprasowaniu próbki poddano obróbce cieplnej w atmosferze suchego argonu, w temperaturze 1230°C, w czasie 1 godz. Kształtki chłodzono argonem w zimnej strefie pieca ze średnią prędkością 45°/min.

Drugą grupę próbek poddano operacji grzania i kucia na prasie śrubowej przy następujących parametrach:

- temperatura próbek $T_p = 1150^\circ\text{C}$,
- czas wygrzewania $\tau = 30$ minut,
- atmosfera ochronna argonu,
- temperatura matrycy $T_m = 500^\circ\text{C}$.

Do kucia zastosowano metodę odkształcania w tzw. „plastycznej matrycy”, która pozwala na równoczesne zagęszczanie i odkształcanie kształtek [9]. Gęstość cylindrycznych próbek oznaczono metodą geometryczną, jako stosunek masy i objętości, oraz wykorzystując prawo Archimedesesa. Gęstość teoretyczna stopu Co-Cr-Mo wynosi 8,34 Mg/m³, a gęstość bioszklą 2,17 Mg/m³.

Obserwacje mikrostruktur wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot 21 oraz mikroskopu skaningowego Hitachi 3000N. Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 8502 Plus, stosując próbki o wymiarach $\phi 7,0 \times 10,5$ mm. Twardość określono metodą Vickersa.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny użytych do badań proszków.

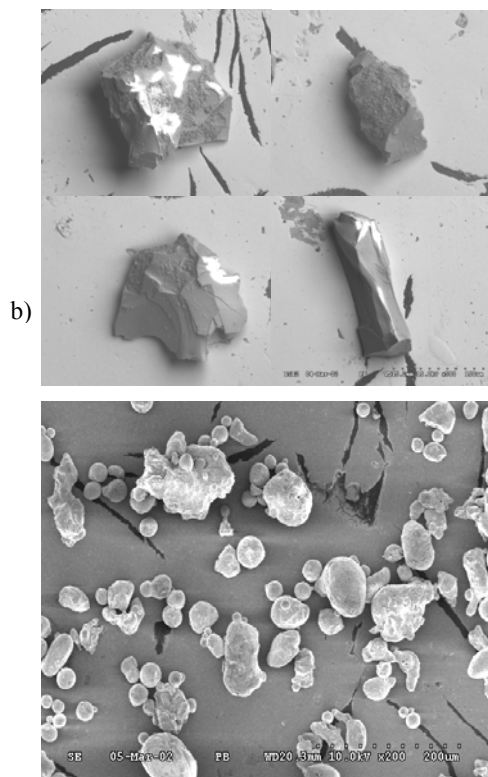
TABELA 1. Skład chemiczny proszku bioszklą i proszku stopu kobaltu

TABLE 1. Chemical composition of the Co-Cr-Mo and bioglass powder (wt.%)

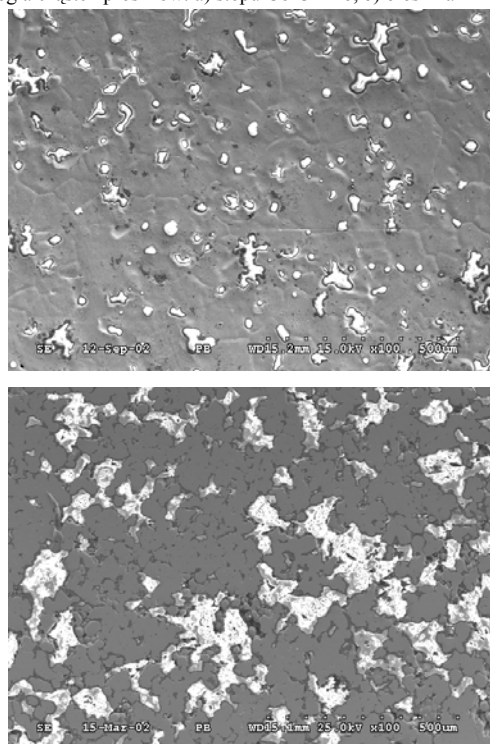
Proszek bioszklą	Średnia zawartość składników, %											
	CaO 15,0			P ₂ O ₅ 9,0			SiO ₂ 76,0					
Proszek Co-Cr-Mo	Średnia zawartość pierwiastków, %											
	C 0,31	O 0,57	Mo 5,40	Si 0,50	P 0,01	Ni 0,02	Fe 1,37	S 0,01	Cr 29,3	Mn 0,49	W 0,01	Co reszta

Morfologię użytych do badań cząstek proszków stopu kobaltu oraz bioszklą przedstawiono na rysunku 1.

Wyniki badań gęstości próbek po prasowaniu ($p = 600$ MPa) i spiekaniu w argonie ($t_s = 1230^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ godz.) przedstawiono na rysunku 2. Jako materiału odniesienia do badań użyto czystego proszku stopu Co-Cr-Mo (0% bioszklą).



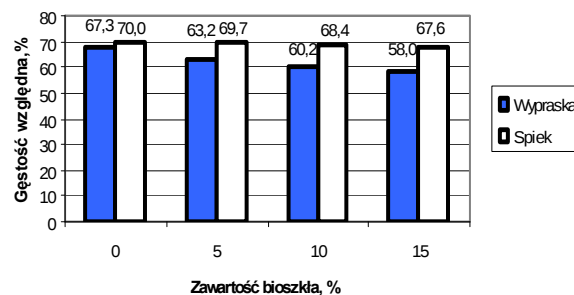
Rys. 1. Morfologia cząstek proszków: a) stopu Co-Cr-Mo, b) bioszklą



Rys. 3. Struktura próbek (zgląd powierzchniowy) po doprasowaniu na prasie PXW100A i obróbce cieplnej w temperaturze 1230°C w atmosferze argonu: a) 5% mas. bioszklą, b) 10% mas. bioszklą, c) 15% mas. bioszklą, d) granica międzyczasowa bioszklą-osnowa

Fig. 3. Microstructure of the samples after repressing and heat treatment at 1230°C in argon atmosphere: a) 5% wt. of bioglass, b) 10% wt. of bioglass, c) 15% wt. of bioglass, d) phase boundary between bioglass and matrix

Fig. 1. Morphology of powder particles, SEM: a) Co-Cr-Mo alloy, b) bioglass

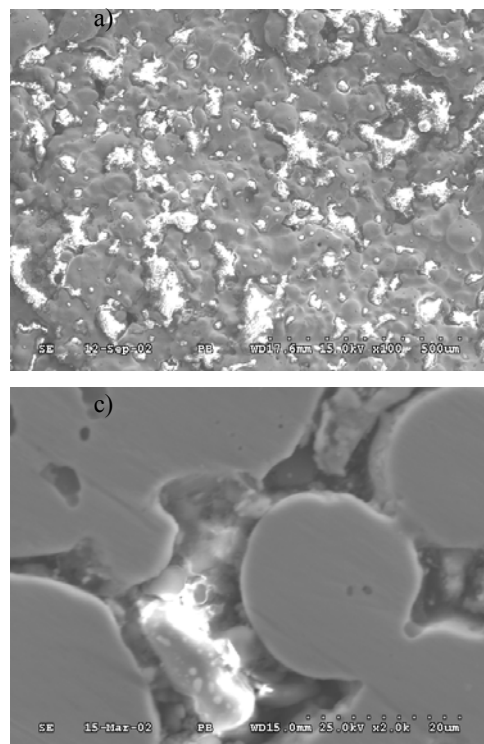


Rys. 2. Zależność gęstości wyprasek od zawartości bioszklą po prasowaniu ($p = 600$ MPa) i spiekaniu w argonie ($t_s = 1230^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h)

Fig. 2. Relation between density of samples after compaction ($p = 600$ MPa) and sintering in argon atmosphere ($t_s = 1230^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h) with their bioglass contents

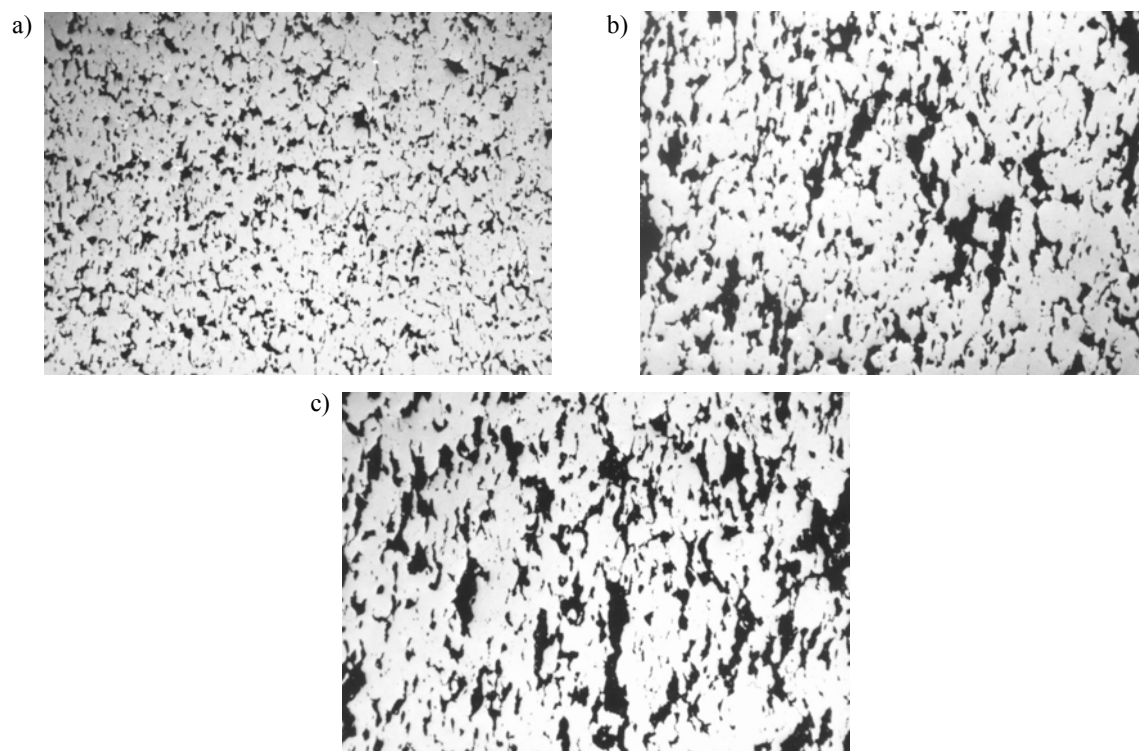
Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że uzyskana wartość gęstości względnej kompozytowych spieków z dodatkiem bioszklą jest mniejsza w stosunku do materiału odniesienia, otrzymanego z czystego proszku stopu Co-Cr-Mo (0% bioszklą). Gęstość względna zarówno wyprasek, jak i spieków zmniejsza się wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego bioszklą.

Przykładową strukturę kompozytowych próbek, otrzymanych po doprasowaniu i obróbce cieplnej, pokazano na rysunku 3. Zgłady powierzchniowe kompozytów uzyskanych w wyniku kucia na gorąco przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Wyniki badań właściwości wy-



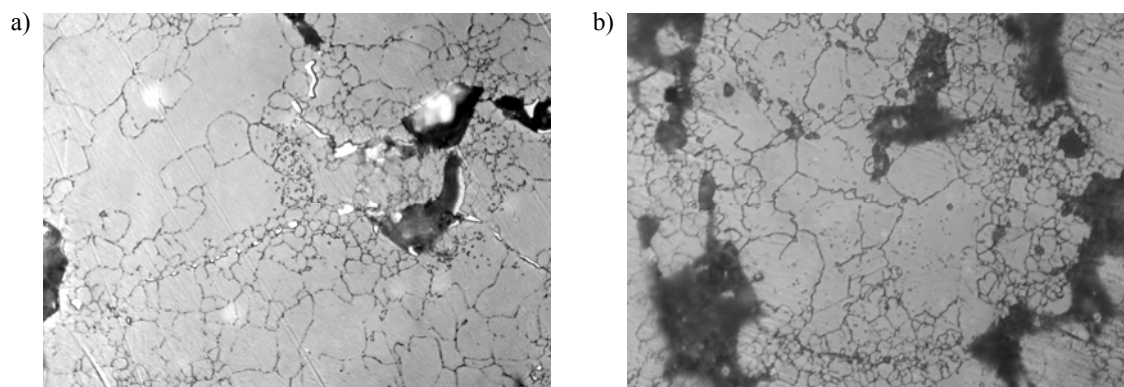
b)

d)



Rys. 4. Nietrawiona struktura próbek kutech na gorąco: a) 5% mas. bioszkła, b) 10% mas. bioszkła, c) o zawartości 15% mas. bioszkła, pow. 40x

Fig. 4. Microstructure of the non-etched samples after hot forging: a) 5% wt. of bioglass, b) 10% wt. of bioglass, c) 15% wt. of bioglass, magn. 40x



Rys. 5. Struktura próbek po kuciu na gorąco, odpowiednio: a) 5% mas. bioszkła, b) 10% mas. bioszkła, pow. 100x

Fig. 5. Microstructure of the samples after hot forging: a) 5% wt. of bioglass, b) 10% wt. of bioglass, magn. 100x

trzymałościowych próbek po doprasowaniu obwiedniowym i kuciu zamieszczono w tabelach 2 i 3.

TABELA 2. Właściwości kompozytów z różną zawartością bioszkła po doprasowaniu i obróbce cieplnej

TABLE 2. Composites properties after repressing and heat treatment

Próbka	* R_c MPa	ε %	Twardość HV ₅₀	ρ wzgl. %
0% bioszkła	1580,0±52,6	27,6±2,3	234	87,0
5% bioszkła	1438,9±48,3	19,8±0,9	290	88,3
10% bioszkła	1124,3±23,4	13,0±1,2	264	84,2
15% bioszkła	795,2±44,6	5,8±1,4	245	79,9

* Wartość średnia z 5 próbek

Z obserwacji mikrostruktur próbek kompozytowych otrzymanych po doprasowaniu i obróbce cieplnej wynika (rys. 3), że cząstki bioszkła są stosunkowo równomiernie rozmieszczone w metalicznej osnowie stopu.

Najbardziej korzystna, ze względu na ich wielkość i rozmieszczenie, jest struktura kompozytu z zawartością 5% mas. bioszklą. Natomiast w przypadku próbek z zawartością 10 i 15% dodatku są widoczne większe skupiska cząstek i bardziej zróżnicowana ich wielkość.

TABELA 3. Właściwości kompozytów z różną zawartością bioszklą po kuciu na gorąco

TABLE 3. Mechanical properties of samples after hot forging

Próbka	*Rc MPa	ε %	Twardość HV ₅₀	ρ wzgl. %
5% bioszklą	2055±68,0	15,5±0,3	349	93,0
10% bioszklą	1375±49,5	14,1±1,1	269	86,8
15% bioszklą	1045±103,5	12,5±0,4	272	82,0

* Wartość średnia z 3 próbek

Wiadomo, że na właściwości materiałów kompozytowych umacnianych cząstkami ma wpływ nie tylko wielkość, rozmieszczenie czy kształt cząstek fazy umacniającej, ale i charakter ich połączenia z metaliczną osnową. Przeprowadzone badania strukturalne ujawniły (rys. 3d), że charakter połączeń cząstek bioszklą z metaliczną osnową nie jest dyfuzyjny. Tym samym połączenie między cząstkami proszku metalicznego stopu a bioszklą nie jest odpowiednie.

Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań właściwości mechanicznych próbek otrzymanych po doprasowaniu obwiedniowym i obróbce cieplnej potwierdzają obserwacje struktury uzyskanych materiałów kompozytowych. Wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego bioszklą zarówno gęstość względna próbek, wytrzymałość na ściskanie, jak i wartość skrócenia względnego zmniejszają się. Widoczny jest natomiast wpływ cząstek bioszklą na zwiększenie twardości tworzyw kompozytowych w stosunku do czystego stopu Co-Cr-Mo. Natomiast wraz ze zwiększeniem udziału procentowego bioszklą zmniejsza się gęstość próbek, co powoduje systematyczne obniżenie ich twardości.

Z analizy danych prezentowanych w tabeli 3 wynika, że wraz ze zwiększeniem udziału procentowego bioszklą gęstość oraz inne właściwości próbek otrzymanych po kuciu na gorąco zmniejszają się, podobnie jak w przypadku próbek doprasowanych na zimno. Jednak porównując zawarte w tabelach 2 i 3 wyniki, należy stwierdzić, że bardziej efektywnym procesem zwiększającym gęstość, twardość oraz wytrzymałość na ściskanie kompozytów jest proces kucia na gorąco. Po doprasowaniu i obróbce cieplnej gęstość spieków zwiększyła się w przedziale od 15,4 do 21%, natomiast po kuciu na gorąco wartość ta mieści się w granicach 17,6÷25% (większą gęstość stwierdzono w przypadku próbek o mniejszej zawartości bioszklą). Strukturę próbek otrzymanych po kuciu na gorąco przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

W strukturze materiału odkształconego na gorąco nie stwierdzono występowania wewnętrznych nieciągłości

w postaci pęknięć lub rozwarstwień. Cząstki bioszklą rozłożone są równomiernie w kompozycie zawierającym je w ilości do 5% objętości. Przy większej ich zawartości rozłożenie ich jest mniej równomierne, powstaje włóknista struktura (rys. 4c). Wielkość ziarn w materiale kutym na gorąco jest zróżnicowana i zawiera się w przedziale od kilku do 150 μm (rys. 5).

WNIOSKI

Przeprowadzone badania doprasowania na zimno i gorąco spiekanych materiałów kompozytowych na bazie stopu implantacyjnego Co-Cr-Mo z dodatkiem bioszklą wykazały, że:

- jest techniczna możliwość kształtowania tych materiałów w procesach przeróbki na zimno wahającą matrycą i w procesie kucia na gorąco w temperaturze 1150°C,
- próbki po kuciu posiadają wyższe wartości gęstości, twardości i wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do materiałów otrzymywanych poprzez doprasowanie na zimno i obróbkę cieplną,
- w badanych próbkach, po procesie doprasowania czy kucia na gorąco, nie stwierdzono wewnętrznych nieciągłości w postaci pęknięć lub szczelin,
- wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego bioszklą właściwości kompozytów ulegają wyraźnemu pogorszeniu.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN Nr 7T08D 03021.

LITERATURA

- [1] Becker B.S., Bolton J.D., Youseffi M., Production of porous sintered Co-Cr-Mo alloys for possible surgical implants application, Part 1: Compaction, sintering behaviour and properties, Powder Met. 1995, 3, 201-208.
- [2] Bardos D.I., High strength Co-Cr-Mo alloy by hot isostatic pressing of powder, Biomat. Med. Dev. 1979, 1, 73-80.
- [3] Mainard D., Galois L., Bordji K., Clément D., Delagoutte J.P., Bone ingrowth into porous ceramics with different pore sizes, Proc. 5th World Biomaterials Congress, Toronto 1996, 429.
- [4] Dąbrowski J.R., Biomateriały dla endoprotezoplastyki, Inż. Biomateriałów 2002, 22, 3-11.
- [5] Oksiuta Z., Dąbrowski J.R., Rotary cold repressing and heat treatment of sintered materials from Co-Cr-Mo alloy powder, Powder Metallurgy 2002, 45, 63-66.
- [6] Dąbrowski J.R., Frydrych J., Frydrych H., Ratuszek W., Effect of sintering on structure and properties of Vitalium type sintered materials, Archives of Metallurgy 2001, 46, 1, 81-92.
- [7] Łączka M., Cholewa K., Mozgawa W., Glass-crystalline materials of CaO-P₂O₅-SiO₂ system obtaining by sol-gel method, J. Materials Sci. Lett. 1995, 14, 1417-1420.
- [8] Łączka M., Cholewa K., Łączka-Osyczka A., Gel-derived powders of CaO-P₂O₅-SiO₂ system as a starting materials to

production of bioactive ceramics, J. All. Comp. 1997, 148, 42-51.

Recenzent
Jan Leżański

- [9] Szczepanik S., Przeróbka plastyczna materiałów spiekanych z proszków i kompozytów, Uczelniane Wydawnictwa Naukowe-Dydaktyczne AGH, Kraków 2003.