

УДК 669.255'26'28:621.785.5

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Co - Cr - Mo СПЛАВА***акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф. А.И. ГОРДИЕНКО, В.Л. КРАСИКОВ  
(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск)*

*Рассмотрено влияние режимов отжига, закалки с печным и индукционным нагревом, электронно-лучевой обработки на структуру и твердость Co - Cr - Mo става. Установлено, что при закалке с индукционным нагревом вплоть до температур плавления подавляется рост зерна, в отличие от отжига и закалки с печным нагревом. Наибольшее разупрочнение имеет место после электронно-лучевого нагрева до температур оплавления поверхности.*

**Введение.** Благодаря хорошей биосовместимости, высоким механическим свойствам и особенно износостойкости в качестве материалов для хирургической имплантации уже в течение десятилетий широко используются сплавы на кобальтовой основе [1-3]. При этом для постановки свыше 50 % от общего количества имплантированных эндопротезов тазобедренного сустава использованы Co - Cr - Mo сплавы.

Имплантаты из кобальтовых сплавов (например, ножку эндопротеза тазобедренного сустава) можно изготовить тремя способами: литьем, методами порошковой металлургии и методами обработки давлением.

Механические свойства литых Co - Cr - Mo сплавов низкие (например,  $\sigma_t = 450...517$  МПа,  $\sigma_c = 207...310$  МПа), поэтому литые сплавы, в основном, применяются при зубопротезировании [4]. Для повышения прочностных характеристик сплавов на основе кобальта на данный момент существует два пути: изготовление имплантатов методами порошковой металлургии [5] или изготовление имплантатов методами обработки давлением [6].

При изготовлении имплантатов способами порошковой металлургии мелкодисперсный порошок из кобальтового сплава закладывают в формы, восстанавливают и уплотняют, а затем подвергают изостатической высокотемпературной термообработке (высокое изостатическое давление при высокой температуре). Частицы порошка спекаются с образованием мелкозернистой структуры. По данным изготовителя, полученные таким способом изделия обладают превосходными механическими свойствами (по причине очень мелкозернистой структуры). Но ввиду высокой стоимости эти протезы широкого распространения не получили.

Такой же высокий уровень механических свойств получает материал при обработке давлением. Например, предел текучести Co - Ni - Cr - Mo сплава можно повысить приблизительно до 814 МПа, а предел усталости - до 725...950 МПа [7]. Обработка давлением Co - Cr - Mo сплавов связана прежде всего с преодолением трудностей, обусловленных низкой пластичностью сплавов при всех температурно-деформационных параметрах обработки. Повысить пластичность можно легированием сплава никелем, например, около 37 %. Однако установлено, что ионы никеля, образовавшиеся в результате коррозии, отрицательно влияют на ткани организма. Поэтому легирование кобальтовых сплавов никелем с точки зрения медицины нежелательно. Повысить обрабатываемость сплава также можно, очистив сплав от примесей. Авторы [6] утверждают, что примеси, превышающие 0,01 %, являются недопустимыми, ибо они способны образовывать такие фазы, прочность которых в процессе обработки давлением отклоняется от прочности основной массы. При образовании некогерентных фаз внутри мягкой матрицы происходит растрескивание кристаллов. В тех фазах, которые мягче основного материала и расположены по границам зерен, во время обработки давлением отдельные зерна скользят, удаляясь один от другого, что также порождает образование трещин. В этом случае трещины проходят не по кристаллам, а между кристаллами. Если отлить такую высокочистую отливку заданного состава, она все равно останется весьма крупнозернистой. Для получения мелкозернистой структуры отливку необходимо подвергнуть ряду процессов обработки давлением с целью разрушения крупнозернистой структуры отливки. Средний линейный размер зерен достигается порядка 15 мкм.

Большое влияние на свойства кобальтовых сплавов (например, способность обрабатываться давлением) оказывает фазовый состав кобальтовых сплавов, который определяется количественным содержанием легирующих элементов. При 60...65 % Co, 25...30 % Cr, 4...7 % Mo, остальное - C, Si, Mn, Ti, Fe, N - при различных температурах в сплавах могут существовать следующие фазы [4, 8 - 11]:  $\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $Me_{23}C_6$ . В кобальте с ГПУ-решеткой ( $a = 0,251$  нм,  $c = 0,407$  нм,  $c/a = 1,62$ )  $\epsilon$ -фаза является твердым раствором хрома. При нагреве сплава происходит полиморфное превращение  $\epsilon \rightarrow \alpha$ . Хром повышает температуру полиморфного превращения. В кобальте с ГЦК-решеткой ( $a = 0,354...0,356$  нм)  $\alpha$ -фаза - твердый раствор хрома. Высокотемпературная  $\alpha$ -фаза относительно мягкая и пластичная, легко поддается ковке;

$\sigma$ -фаза является интерметаллидной фазой ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) с тетрагональной решеткой ( $a = 0,874 \dots 0,883$  нм,  $c = 0,455 \dots 0,457$  нм,  $c/a = 0,52$ );  $\sigma$ -фаза – крайне твердая и хрупкая, ухудшает пластичность и деформируемость сплава. Избыточный углерод образует сложные карбиды типа  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ . Карбиды имеют высокую твердость, повышают прочность, износостойкость сплава и понижают пластичность.

Таким образом, изготовление имплантатов из Co – Cr – Mo сплава с применением методов пластической деформации неизменно связано с преодолением трудностей, обусловленных его низкой пластичностью.

Данное обстоятельство вынуждает определять такие температурно-деформационные границы обработки сплава, в рамках которых отрицательные последствия, вызванные недостаточной технологической пластичностью, будут минимальны.

В нашей работе исследовано влияние режимов отжига, закалки, электронно-лучевой обработки на структурные и механические характеристики сплава.

**Методы исследований.** Использовали прутки, изготовленные горячим изостатическим прессованием мелкодисперсного порошка высокоуглеродистого Co – Cr – Mo сплава, диаметром 22 мм и 41 мм. Химический состав сплава (табл. 1) предоставлен поставщиком «Carpenter technology corporation» [12].

Таблица 1

Химический состав Co – Cr – Mo сплава\*

Химический элемент	Co	Cr	Mo	C	N	Mn	Si	Ni	Fe	O	P	S
Содержание элемента, %	61,79	29,5	6,6	0,23	0,14	0,7	0,7	0,14	0,07	0,011	0,002	0,004

\* содержание Cu, Al, Ti, W, В по 0,001 %.

Исследование влияния температуры на структурные и механические характеристики заключалось в термической обработке (отжиге, закалке) образцов в интервале температур 1100... 1300 °С с использованием печного, индукционного нагревов и нагрева электронным лучом.

Отжиг проводили в вакуумной печи с выдержками 1 и 2 часа при температурах 1120 и 1150 °С. Закалку осуществляли с охлаждением в воде после нагрева в печи до температур 1100, 1150, 1200, 1250 °С и выдержкой 0,5 часа. Непрерывный индукционный нагрев со скоростью 35...50 °С/с проводили на установке ТВЧ частотой 8000 Гц до температур плавления сплава и ниже с интервалом около 50 °С. Нагрев электронным лучом диаметром 1 мм осуществляли непрерывно-последовательным способом до оплавления верхней части образца, в то время как нижняя часть охлаждалась от медной плиты. Электронно-лучевая обработка проводилась при следующих режимах: удельная мощность энергии 1,5 кВт/см<sup>2</sup>, ускоряющее напряжение – 60 кВ, длительность воздействия электронного луча – около 10 с.

Поскольку между пластическими свойствами и твердостью металлических материалов наблюдается обратно пропорциональная зависимость, ограничились измерением твердости Co – Cr – Mo сплава как наиболее простого и доступного способа, позволяющего оценить его пластические свойства. Твердость измеряли методом Роквелла по шкале HRC.

**Результаты и их обсуждение.** Высокое содержание хрома и углерода в сплаве, с одной стороны, способствует значительному повышению механических характеристик готового изделия, с другой стороны, затрудняет изготовление имплантатов методами обработки давлением ввиду низкой пластичности сплава, из-за выделения хрупких и высокотвердых включений карбидов и  $\sigma$ -фазы.

Отжиг незначительно уменьшает твердость Co – Cr – Mo сплава (табл. 2). Это может быть связано с тем, что хрупкие и высокотвердые фазы при медленном охлаждении растворяются в матрице. Кроме того, длительная выдержка способствует увеличению зерна (рис. 1, а, б). Это может плохо повлиять на последующую пластическую деформацию сплава.

Таблица 2

Свойства отожженных Co – Cr – Mo образцов

Режим термической обработки	Твердость, HRC	Средний размер зерна, мкм	Балл зерна по ГОСТ 5639
Исходное состояние	45,5	28	8
Отжиг в печи, 1120 °С, 1 ч	37	-	-
Отжиг в печи, 1150 °С, 1ч	38	-	-
Отжиг в печи 1120 °С, 2 ч	41	123	3
Закалка, нагрев в печи 1250 °С, 0,5 ч	37	193	2
Закалка с температуры плавления сплава, индукционный нагрев	38	40	6
Электронно-лучевая обработка	33	-	-

С увеличением температуры заковки с нагревом в печи твердость уменьшается благодаря полному или почти полному растворению хрупких и высокотвердых включений, однако длительная выдержка также способствует укрупнению зерна (рис. 1, 2).

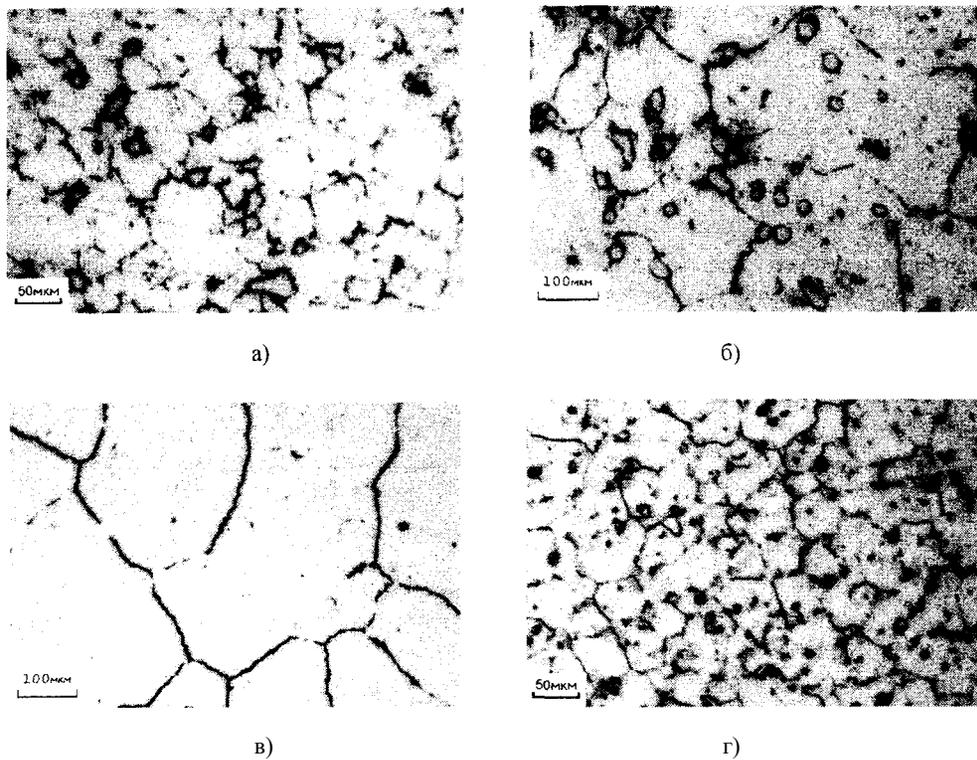


Рис. 1. Микроструктура Co-Cr-Mo сплава:  
а - исходное состояние; б - отжиг 1120 °С, 2 ч; в - заковка с нагревом в печи с 1250 °С;  
г - заковка с непрерывным индукционным нагревом с температуры плавления сплава

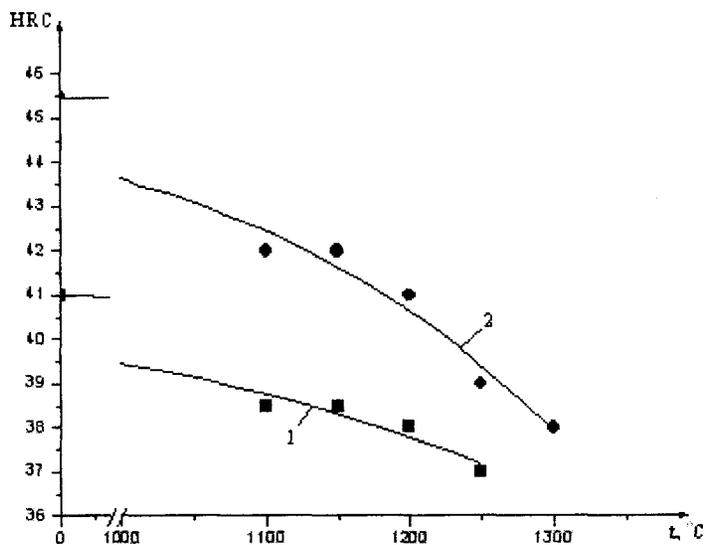


Рис. 2. Зависимость твердости образцов от температуры заковки:  
1 - заковка с нагревом в печи образца, отожженного при 1120 °С, 2 ч;  
2 - заковка с индукционным нагревом образца в исходном состоянии

Чтобы предотвратить образование крупных зерен, в работе использовался непрерывный индукционный нагрев. Результаты экспериментов показали, что при значительном уменьшении твердости зерно увеличилось незначительно. По сравнению с закалкой, с выдержкой в печи твердость остается на достаточно высоком уровне (см. рис. 2). Это происходит, вероятно, из-за неполного растворения хрупких и высокотвердых фаз, что, в свою очередь, может быть связано с недостаточным временем прохождения диффузионных процессов (рис. 1, г). Нагрев электронным лучом до оплавления сплава с охлаждением от медной плиты показал существенное уменьшение твердости (см. табл. 2). В зоне оплавления твердость составляет около 24...30 единиц HRC, что, вероятно, связано с частичным удалением нежелательных примесей.

Выводы. Результаты проведенных исследований показали, что с повышением температуры отжига и закалки с использованием печного нагрева значительно уменьшается твердость сплава и растет зерно. При закалке с использованием индукционного нагрева подавляется рост зерна. Электронно-лучевая обработка вызывает наибольшее разупрочнение Co - Cr - Mo сплава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. International standard. ISO 5832/4. Implants for surgery - Metallic materials - Part 4: Cobalt - chromium - molybdenum casting alloy, 1978.
2. International standard. ISO 5832/5. Implants for surgery - Metallic materials - Part 5: Wrought cobalt - chromium - tungsten - nickel alloy, 1978.
3. International standard. ISO 5832/6. Implants for surgery - Metallic materials - Part 6: Wrought cobalt - nickel - chromium - molybdenum alloy, 1978.
4. Гуринович В.И., Лисицын В.Ф. Новый высокотехнологичный зубопротезный сплав // Технологии Физтеха: Сб. / Под ред. С.А. Астапчика. - Мн., 1999. - С. 189 - 202.
5. Zimmer (USA) Materials Research Group: Micro-Grain Zimaloy. Tech. Rep. 1978. Firmenschrift.
6. Bensmann G., Lindigkeit J. Verbesserung der nickelfreien Cobalt - Chrom - Molybdän - Endoprothesen durch Schmieden // Technische Mitteliungen Krupp. - 1985. - 43. - S. 1 - 8.
7. Bensmann G. Hauptabteilungs leiter, Krupp Medizintechnik GmbH, Essen: Welcher Werkstoff ist für welche Endoprothese geeignet? Versuch einer Werstoffeignung - gesbewertung am Biespiel von Huftendoprothesen // Technische Mitteliungen Krupp. - 1992. - 50 - S. 45 - 60.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. П.К. Новика, М.Б. Гутермана, Л.Б. Вульф и Ф.В. Инденбаум; Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. - М.: Metallurgizdat, 1962.-608 с.
10. Металловедение и термическая обработка стали: Справочник: В 2-х т. - изд. 2-е, перераб. и доп. / Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии; Ред. М.Л. Бернштейн, А.Г. Рахштадт. -М.: Металлургия, 1961.
11. Мровец С., Вебер Т. Современные жаростойкие материалы: Справочник: Пер. с польск. / Под ред. С.Б. Масленникова. - М.: Металлургия, 1986. - 360 с.
12. Prospect. Medical implant alloys, 12-95/4M (Carpenter).