



УДК 669.255:669.265:4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОРАФИНИРОВАННЫХ МЕДИЦИНСКИХ СПЛАВОВ НА КОБАЛЬТО-ХРОМОВОЙ ОСНОВЕ

И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, В. В. Лашнева

Для получения высокорафинированных заготовок (слитков) из сплавов на основе Co–Cr и Co–Cr–Ni с повышенными коррозионной стойкостью и параметрами эксплуатационных характеристик, отвечающих стандартам ISO для сплавов медицинского назначения, в Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины опробованы новые технологические процессы с использованием совмещенного (комбинированного) вакуумно-индукционного и электронно-лучевого нагрева расплава в вакууме. Выбраны керамические материалы и разработана технология получения оболочковых форм для изготовления литых конструкций медицинского назначения с пониженным содержанием вредных примесей, неметаллических включений и газов.

To produce highly-refined billets (ingots) of alloys on Co–Cr and Co–Cr–Ni base with an increased corrosion resistance and parameters of service characteristics, meeting the ISO standards for alloys of medical purpose, the new technological processes using the combined vacuum-induction and electron beam heating of melt in vacuum were tested at the Physical-and-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine. Ceramic materials were selected and technology of producing shells for manufacture of medical-purpose cast structures with a decreased content of harmful impurities, non-metallic inclusions and gases was developed.

Ключевые слова: медицинские биоинертные сплавы; ортопедические материалы; совмещенный вакуумно-индукционный и электронно-лучевой нагрев

Широко применяемые в настоящее время в медицине (стоматологии, ортопедии, хирургии) отечественные и зарубежные сплавы на кобальто-хромовой основе, в том числе известный в СНГ сплав КХС, содержат суммарно не менее 85 мас. % таких элементов, как кобальт и хром (табл. 1) [1–3]. Благодаря этому они имеют повышенную стойкость против коррозионных повреждений не только в биологических средах. По данному параметру они не уступают сплавам из благородных металлов, практически не взаимодействуют с сильными неорганическими окислителями, такими как азотная, серная кислоты, царская водка.

Уникальные литейные характеристики (высокий уровень жидкотекучести и небольшая усадка кобальтовых сплавов) обеспечивают возможность получения и успешной эксплуатации литых тонкостенных (до 0,12...0,15 мм) деталей съемных и несъемных цельнолитых конструкций медицинского назначения.

Основная цель представленной работы заключалась в получении сплавов на кобальто-хромоникелевой основе с повышенной биологической совместимостью не только за счет эмпирически подобранных основного и дополнительного легирующего комплексов, а также благодаря применению наиболее перспективного технологического решения — эффективного рафинирования расплава от вредных примесей в процессе выплавки заготовки.

Данная технология разработана специалистами отдела электронно-лучевых технологий ФТИМС НАНУ и запатентована как способ совмещенного (комбинируемого) переплава [4]. Процесс предусматривает совмещенный вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и электронно-лучевой переплав (ЭЛП) материалов шихты при получении первичной заготовки. Плавки осуществляют в керамическом тигле с индукционным нагревом для расплавления шихты и с применением дополнительного электронно-лучевого нагрева для перегрева металла (на 150...200 °С) с целью диссоциации расплава от газов и включений.

Выбор оптимальных температурно-временных параметров при проведении плавки и заливки спла-



Таблица 1. Химический состав и механические характеристики типичных отечественных и зарубежных сплавов медицинского назначения

Сплав	Массовая доля элементов, %					Временное сопротивление, МПа ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Удлинение δ , %	Твердость HB
	Cr	Mo	Ni	Fe	Другие			
Vitallium	30,0	5,0	–	1,0	< 0,5C; < 0,5Si	870	1,0...2,7	415
Platinore	26,7	5,8	2,7	2,6	0,1 Pt; Mn; Si; C	810	0,9...3,3	411
Croform	30,0	5,0	–	5,0	< 0,5C; < 0,5Si	780	4...5	390
КХС	25...28	4,5	3,5	0,5	< 0,25 C; < 0,5Si	630	5...8	250 HRB
Wiron 88	24	10	Основа	–	0,02 Si, Ce	740	12...15	260
Wiron 99	22,5	9,5	»	–	1,0 Si; 0,5 Ce	760	18...26	290

Примечание. Основой во всех сплавах является кобальт.

вов, а также использование более термостабильных огнеупорных материалов для литейной оснастки (тигли, формы, стержни) позволяют получать литые заготовки и изделия усложненной геометрии (тонкостенные с внутренними полостями и минимальной шероховатостью) с высокой степенью рафинирования от вредных примесей, в том числе серы, мышьяка, фосфора, свинца, олова, меди, висмута и т. д., газов (кислорода, азота, водорода), а также неметаллических включений.

Материалы для исследований и технологическое оборудование. Для выплавки модельных сплавов использовали основные шихтовые материалы: кобальт электролитический электродугового переплава К0 либо К1 (ГОСТ 123–78), никель электролитический Н0 либо никель катодный марки Н1 (ГОСТ 849–80), хром электролитический рафинированный ЭРЖ либо хром металлический Х0, молибден в штабиках технически чистый, алюминий марки А99 (ГОСТ 5.1405–72).

Выплавку сплавов выполняли способом ВИП первичных шихтовых материалов в промышленной вакуумно-индукционной печи УППФ-2, Россия (футеровка–плавленный магнетит, $T_{пл} = 1550...1570\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также в литейной установке, смонтированной на базе печи УППФ-3М с дооснащением ее электронно-лучевой пушкой для проведения совмещенной (комбинированной) индукционной и электронно-лучевой плавки (ВИП+ЭЛП) [5].

В ходе экспериментов фиксировали массу шихты, выход годного металла, массу конденсата, осаждаемого на стенках вакуумной камеры, экранах, литейной оснастке и других элементах конструкций в плавильной камере.

Температуру измеряли как термопарой погружения, так и оптическим пирометром с датчиком марки ФСК-2, РС-20 либо инфракрасным пирометром Суслоpes 153. Основная цель измерений состояла в получении данных об интегральной температуре расплава в тигле перед сливом его в литейную форму, а также при ЭЛП (оценка температуры в фокальном пятне на зеркале ванны).

Для получения заготовок использовали как керамические, изготовленные по обычной промышленной технологии, так и формы, полученные по усовершенствованной технологии изготовления [6]. Кроме того, с целью уменьшения загрязнения металла неметаллическими примесями, по сравнению с керамическими формами, использовали специально изготовленные стальные кокиля диаметрами 10 и 70 мм при заливке образцов–свидетелей соответственно для механических испытаний и заготовок литых изделий.

Методика исследований. Металлографические исследования проводили на цилиндрических образцах–свидетелях, которые отливали вместе с заготовками.

Химический состав модельных сплавов изучали с помощью аналитической химии, спектрального анализатора «Philips Analytical X-ray», содержание газов – анализатора фирмы «Leko (США) RO-17», TN15, RH2, CS144 (табл. 1). Исследования макро- и микроструктуры, расчет количества неметаллических включений и анализ их распределения осуществляли методом оптической металлографии (микроскоп «Neofot-2») в обычном и поляризованном свете, а также с помощью электронного микроскопа ЕМВ-100ЛМ на одноступенчатых угольных репликах с экстрагированными фазами.

Химический состав структурных элементов сплавов и керамических материалов, а также пограничный слой металл–керамика (так называемая «зона взаимодействия») изучали методом рентгеноспектального анализа на установке JEOL «Superprobe-733».

Шлифы для металлографических исследований обрабатывали в следующих реактивах: 100 г HCl (500 см^3), 42 г H₂SO₄ (25 см^3) и 100 г CuSO₄. Дифференцирование структурных составляющих (интерметаллидной, карбидной фаз) осуществляли свежизготовленным подогретым раствором Мураками: 10 г K₃Fe₃(CN)₆, 10 г КОН + $50\text{ см}^3\text{ H}_2\text{O}$.

Количество неметаллических включений подсчитывали с помощью оптического микроскопа при увеличении 400 на поперечных микрошлифах по 25



полям зрения для двух образцов из каждой плавки по трем зонам отливки: 1 — приповерхностная; 2 — на расстоянии радиуса цилиндрического образца; 3 — центральная. Данные, полученные для каждой зоны, усреднялись.

Механические свойства (временное сопротивление) определяли согласно ГОСТ 1497–84 при комнатной температуре на цилиндрических образцах диаметром 5 мм с начальной длиной 25 мм, относительное удлинение и сужение после разрыва рассчитывали по соответствующим формулам. Твердость *НВ* измеряли согласно ГОСТ 9012–59.

Микротвердость образцов определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Твердость *НВ* изучали на твердомере ТШ-2 при нагрузке 1000 кг, диаметр шарика 5 мм, время выдержки 30 с.

Для установления функциональных взаимосвязей состав сплава–свойства при выборе композиции сплава использовали созданный авторами банк данных, в котором содержатся данные о химическом составе, свойствах и технологических особенностях получения и обработки серийных и модельных сплавов, произведенных и внедренных в клиническую практику. Согласно полученной информации, в качестве наиболее перспективной рассматривали базовую композицию с таким составом основных ингредиентов, мас. %:



в которую с целью улучшения технологических свойств вводили элементы дополнительного микролегирующего комплекса титан+алюминий+марганец+кремний (< 1 мас. %).

Оптимизацию состава сплавов осуществляли при помощи способа математического планирования экспериментов путем построения матрицы планирования с крутым восхождением [7]. Изучали влияние каждого отдельного элемента на основной базовый ком-

плекс. Анализировали модель путем поиска сплава из композиции Co–Cr–Ni–Mo–Ti–Al–Mn–Si, являющегося наиболее стойким к коррозионному разрушению в физрастворе (раствор хлористого натрия в воде) и имеющего уровень механических характеристик (временное сопротивление и пластичность), соответствующий стандартам ISO для материалов медицинского назначения этого класса.

Выплавка модельных сплавов и анализ особенностей рафинирования. В условиях вакуумной плавки происходит дегазация расплавов, испарение цветных металлов с повышенной упругостью пара и рафинирование от неметаллических включений. Однако примеси таких цветных металлов, как, например, свинец, практически не растворяются в основе сплава — кобальте [8].

В результате сниженной термодинамической активности свинец не образует химических соединений с компонентами сплава и поэтому находится в атомарном виде, что очень нежелательно из-за токсичного действия на биологический объект. Поэтому во время выплавки медицинских сплавов необходимым условием является обеспечение таких условий обработки расплава, которые увеличивают вероятность диссоциации и испарения биологически нежелательных примесей.

Следует принимать во внимание, что суммарное количество нежелательных примесей, попадающих в расплав с исходными ингредиентами при использовании даже первичных шихтовых материалов при загрузке, может составить более 1 % массы сплавов. Кроме того, в процессе выплавки изделий значительное загрязнение вносится при проведении плавки в тиглях, изготовленных из плавящего магнетита и муллито-корунда по обычной для серийного производства технологии. Поэтому важное значение для достижения эффекта рафинирования во время расплавления и кристаллизации заготовки имеет разработка более термостабильных керамических материалов для литейной оснастки [6].

Таким образом, воздействие электронно-лучевого нагрева при комбинированной плавке заключается в необходимости обеспечения локального перегрева расплава до температуры, при которой интенсивнее реализуются процессы диссоциации и испарения газов, неметаллических включений и нежелательных примесей.

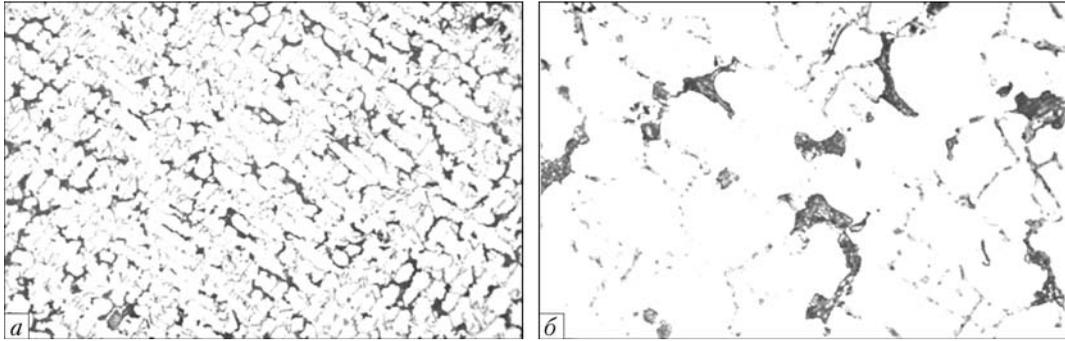
При этом перегрев всей массы расплава в тигле заменяется локальным, что не только снижает расходы электроэнергии, но и уменьшает негативное влияние расплава на футеровку в результате более низкой интегральной температуры. Благодаря этому существенно уменьшается вероятность вторичного загрязнения расплава в тигле керамическими материалами и продуктами их растворения [9, 10].

Следует отметить, что в процессе плавки с использованием комбинированного способа можно выделить три характерные стадии. На первой (10... 12 мин) происходит нагрев и начало расплав-

Таблица 2. Состав шихты и параметры выплавки модельных сплавов медицинского назначения на кобальто-хромовой основе

№ модельного сплава	Состав шихты, мас. %	Параметры ВИП, кВт/ч	Параметры ЭЛП, кВт/ч	Масса слива, кг
1	Co (основа); 0,2 C; 25,0 Cr; 2,0 Ni; 7,0 Mo; (Ti+Si)≤1	60/0,5	–	5,7
2	»»	20/0,3	24/0,2	5,4
3	Co (основа); 0,2 C; 25,0 Cr; 7,0 Mo; (Ti+Si)≤1	60/0,5	24/0,2	5,6
4	Co (основа); 0,2 C; 20,0 Cr; 20,0 Ni; 20,0 Fe; (Ti+Si)≤1	60/0,6	–	5,6
5	»»	21/0,3	25/0,1	5,5

Примечание. Масса шихты во всех случаях составляла 6 кг, глубина вакуума — 133,3·10⁻³ Па.



Микроструктура сплавов (модельный сплав № 1) на кобальто-хромовой основе: а – $\times 100$; б – $\times 500$

ления шихты с интенсивной дегазацией и формированием жидкометаллической ванны. По мере оплавления шихта в тигле уплотняется с образованием неглубокой жидкой ванны расплава.

На второй стадии жидкометаллическая ванна формируется по всему объему тигля за счет полного расплавления шихты. На этой стадии при использовании электронно-лучевого нагрева реализуется ступенчатый подъем мощности к максимальному значению, температура расплава приблизительно на 350... 400 °С превышает температуру ликвидуса сплава, достигая 1780... 1820 °С, что при одновременном интенсивном перемешивании расплава создает благоприятные условия как для испарения летучих элементов, так и для дегазации и изъятия неметаллических включений.

Третья стадия является наиболее важной с точки зрения завершения термовременной обработки расплава, эффективность которой является одной из самых главных преимуществ электронно-лучевой плавки. На этой стадии осуществляется гомогенизация расплава и его подготовка к сливанию из тигля. Последняя операция допускает (при необходимости) легирование расплава, введение присадок для компенсации потерь летучих компонентов и т. д.

Следует отметить, что особенностью этой стадии является окончательное испарение с поверхности ванны остаточного шлака и неметаллических включений, которые, как правило, продолжают подниматься из глубины ванны.

Состав шихты и технологические параметры опытных плавок, выполненных ВИП и комбиниро-

ванным (совмещенным) способом, проанализированные авторами, представлены в табл. 2.

Анализ результатов исследований. Из модельных сплавов изготовили образцы для изучения исследований структуры, свойств и коррозионной стойкости. Металлографический анализ образцов в литом состоянии показал, что в фазовом отношении все исследованные сплавы представляют собой аустенитный матричный раствор на основе Co–Cr с выделениями карбидных фаз, тип, морфология и объемная доля которых определяется прежде всего содержанием углерода в сплавах (рисунок).

При увеличении массовой доли углерода от 0,1 до 0,3 % объем эвтектики твердый раствор–карбид $M_{23}C_6$ увеличивается, точечные карбиды типа MC постепенно коагулируют, располагаясь в блоках. Количество карбидной фазы возрастает соответственно от 5 до 14 мас. %.

Отметим, что для сплавов с содержанием 0,1... 0,3 мас. % углерода существенного повышения стойкости против коррозии без заметного снижения прочности достигают при легировании сплава хромом в интервале 17... 22 мас. %.

При проведении комбинированной плавки опробовали ряд режимов, переменными параметрами которых являлись длительность индукционного нагрева, продолжительность обработки расплава электронным лучом, соотношение мощностей индукционного и электронно-лучевого нагревов (табл. 2).

На начальном этапе расплавления повышали мощность вакуумно-индукционного нагрева с

Таблица 3. Влияние способа выплавки сплавов на содержание, топологию и морфологические особенности неметаллических включений

№ модельного сплава	Способ выплавки (двустадийный переplав)	Средний размер зерна, мкм	Содержание неметаллических включений, об. %	Среднее количество включений на 1 мм ² отливки (край/середина)	Средний размер включений, мкм	Среднее расстояние между включениями (тело зерна), мкм
1	ВИП→ВИП	163×64	6,5... 8,9	50 / 35	2,7... 4,0	21... 16
	ВИП→(ВИП+ЭЛП)	124×58	4,1... 5, 5	32 / 20	1,1... 2,2	24... 28
3	ВИП→ВИП	152×68	7,4... 8,6	58 / 42	2,9... 3,8	13... 10
	ВИП→(ВИП+ЭЛП)	130×55	4,7... 5,9	38 / 29	0,9... 1,8	21... 19
5	ВИП→ВИП	171×67	6,8... 8,8	64 / 38	2,4... 4,0	19... 15
	ВИП→(ВИП+ЭЛП)	132×58	4,4... 6,0	41 / 26	1,1... 1,9	22... 20



целью быстрого оплавления шихты. Затем при выключенном индукторе запускали электронную пушку и проводили предварительный прогрев ванны лучом, интенсифицируя процесс диссоциации примесей и испарения газов.

За несколько минут до слива металла в форму включали индуктор для активизации перемешивания. Следует принять во внимание, что дальнейшее повышение температуры и продолжительности перегрева расплава с целью интенсификации процессов испарения и диссоциации примесей может инициировать разрушение футеровки керамического тигля при вакуумно-индукционном нагреве и увеличить потери легирующих элементов.

После проведения металлографических исследований и испытаний механических характеристик установили, что оптимальным для всех типов модельных сплавов является режим, включающий в качестве второй стадии переплава заготовки именно совмещенный (комбинированный) переплав — (ВИП+ЭЛП).

Результаты позитивного влияния способа получения отливок способом переплава (ВИП+ЭЛП) на степень загрязнения отливки неметаллическими включениями представлены в табл. 3. Спектральный химический анализ образцов показал наличие основных ингредиентов в границах заданного состава, т. е. не произошло утраты активных элементов в результате испарения при ЭЛП. Содержание примесей цветных металлов заметно снизилось для сплавов, выплавленных двустадийным способом: ВИП (заготовка из первичных металлических материалов) → (ВИП+ЭЛП) переплав первичной заготовки в отливку способом совмещенной плавки.

Существенным результатом двустадийного переплава является также снижение содержания следующих газов: $O_2 < 0,0035$; $H_2 < 0,0003$; $N_2 < 0,0049$ мас. %. Это ниже, чем для зарубежных сплавов аналогичного назначения.

1. *Материаловедение в стоматологии* / Под ред. А. И. Рыбакова. — М.: Медицина, 1984. — 424 с.
2. *www.bego.com*, *www.bego.ru*. Интернет-сайты фирмы BEGO (Dental), Германия.
3. *Wirz J. Transfixations — Instrumentarium fur die Teilprothetik* // Zahnärztliches Institut der Universität Basel. — 1996.
4. *Пат. 55053А Украина*, МПК С 21 С5/56. Способ регенерации отходов жаропрочных сплавов с использованием электронно-лучевой технологии / Ю. П. Аникин, С. В. Ладокhin, Ю. Г. Добкина и др. — Оpubл. 17.03.2003; Бюл. № 4.
5. *Регенерация отходов жаропрочных сплавов способами вакуумных переплавов* / Ю. Ф. Аникин, И. И. Максютя, Ю. Г. Кваснищкая и др. // Процессы литья. — 2002. — № 1. — С. 78–82.
6. *Симановский В. М.* Теоретические основы получения литейных форм и стержней на основе модифицированной керамики // Там же. — 2001. — № 2. — С. 41–47.
7. *Горский В. Г., Адлер Ю. П.* Планирование промышленных экспериментов. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.
8. *Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме* / В. А. Бояршинов, Ал. Г. Шалимов, А. И. Щербаков. — М.: Металлургия, 1979. — 303 с.
9. *Superalloys waste refining at combined induction and electron-beam melting* / S. Ladokhin, Yu. Anikin, I. Maksyuta et al. // Proc. 6th World cong. on «Electron-beam melting and refining» (Nevada, USA, May, 2000). — Nevada, 2000. — P. 188–195.
10. *Maksyuta I., Anikin Y.* Refining and recycling of the biological — inert multicomponent alloys // Proc. 6 th World cong. on R'2002 (Recovery, Recycling, Reintegration (Geneva, Switzerland, sept. 2002). — Geneva, 2000. — 6 с.

Физ.-технол. ин-т металлов и сплавов НАН Украины, Киев
Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев
Поступила 11.04.2011

www.airliquide.com
Париж, 20 июня 2011 г.

Украина: долгосрочный контракт с компанией-лидером сталелитейной промышленности

Компания «Air Liquide» подписала долгосрочный контракт на поставку технических газов с ОАО «Енакиевский металлургический завод», дочерней компанией лидера украинской сталелитейной промышленности группы компаний «Метинвест».

«Air Liquide» инвестирует в новую современную воздухоразделительную установку производительной мощностью 1700 т кислорода, азота и аргона в сутки. Воздухоразделительная установка будет спроектирована, построена и управляться компанией «Air Liquide». Ввод в эксплуатацию запланирован на середину 2014 года. «Air Liquide» также будет снабжать сжиженными газами другие отрасли промышленности страны.

Общий объем инвестиций «Air Liquide» составит около 100 млн евро. Финансирование будет осуществляться при поддержке ЕБРР (Европейский банк реконструкции и развития). Это первый случай в истории, когда украинский производитель стали привлекает к сотрудничеству стороннюю компанию для покрытия своих потребностей в технических газах.