



УДК 669.2.018.674  
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-119-126

Поступила 05.10.2018  
Received 05.10.2018

## ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СПЛАВА НА Co–Cr–ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИТЕЙНО–ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

А. Т. ВОЛОЧКО, А. Ю. ИЗОБЕЛЛО, Э. Г. БИЛЕНКО, И. И. СМОЖЕВСКИЙ, С. В. ГУСАРОВ,  
Государственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси», г. Минск,  
Беларусь, ул. Купревича, 10. E-mail: vmo\_bilenko@tut.by

*В статье описан метод получения специального медицинского сплава на Co–Cr–основе, который применяется в том числе для создания имплантатов крупных суставов человека (тазобедренного и коленного). Проведен анализ оптимального соотношения между компонентами сплава. Представлены результаты исследования технологической пластичности, микроструктуры, фазового состава образцов из сплава на Co–Cr–основе, подвергнутых продольной осадке и выдавливанию.*

**Ключевые слова.** Кобальтовый сплав, эндопротез, литейные свойства, технологическая пластичность, штамповка, фазовый состав, микроструктура.

**Для цитирования.** Волочко, А. Т. Формирование свойств сплава на Co–Cr–основе с использованием литейно–деформационной технологии / А. Т. Волочко, А. Ю. Изобелло, Э. Г. Биленко, И. И. Сможевский, С. В. Гусаров // Литье и металлургия. 2018. № 4. С. 119–126. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-119-126.

## FORMING OF THE PROPERTIES OF AN ALLOY ON A Co–Cr–BASIS USING CASTING–DEFORMATION TECHNOLOGY

A. T. VOLOCHKO, A. Yu. IZOBELLO, E. G. BILENKO, I. I. SMOZHEVSKIY, S. V. GUSAROV,  
The Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, 10, Kuprevich str.  
E-mail: vmo\_bilenko@tut.by

*The article describes the method of obtaining a special medical alloy based on Co–Cr, which is also used to create implants for large joints of a man (hip and knee). The analysis of the optimal relationship between the alloy components is carried out. Also in this article the results of investigations of technological plasticity, microstructure, phase composition of samples from alloy are presented. Co–Cr analysis, subjected to longitudinal draft and extrusion.*

**Keywords.** Cobalt alloy, endoprosthesis, foundry properties, technological plasticity, stamping, phase composition, microstructure.

**For citation.** Volochko A. T., Izobello A. YU., Bilenko E. G., Smozhevskiy I. I., Gusarov S. V. Forming of the properties of an alloy on a Co–Cr–basis using casting–deformation technology. Foundry production and metallurgy, 2018, no. 4, pp. 119–126. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-119-126.

Проблема имплантации тазобедренного и коленного суставов актуальна во всем мире и является одной из важных в ортопедии. Количество нуждающихся в хирургической помощи возрастает ежегодно, как и количество проводимых операций на крупных суставах человека. Суставные протезы имеют свой срок изнашивания, выработав его, они выходят из строя. Поэтому на сегодняшний день востребованы технологии, которые позволят сохранить имплантат в рабочем состоянии как можно дольше.

Эндопротезы тазобедренного и коленного суставов по способу фиксации разделяются на цементные и бесцементные. Известно множество запатентованных сплавов, которые представляют сложнoleгированные композиции с широким спектром физико-механических и технологических свойств. Основным материалом для производства цементных протезов является литейный кобальт-хром-молибденовый сплав (см. таблицу).

Традиционная технология изготовления многих деталей тазобедренных имплантатов основана на приобретении металлопроката и обработке его механическим способом. Данный метод имеет низкий коэффициент использования металла ~ 30%.

Химический состав литейного кобальт-хром-молибденового сплава\*

Элемент	Массовая доля, %
Кобальт	Основа
Хром	26,5–30,0
Молибден	4,5–7,0
Марганец	Не более 1,0
Никель	Не более 1,0
Железо	Не более 1,0
Углерод	Не более 0,35
Кремний	Не более 1,0

\* ГОСТ Р ИСО 5832-4-2011. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Ч. 4. Сплав кобальт-хром-молибденовый литейный.

Высокая стоимость полуфабрикатов и низкий коэффициент использования металла вызывает необходимость получения отливок и поковок, в том числе и белорусскими производителями.

Имплантаты на основе кобальта, легированные хромом, молибденом и марганцем, обладают высокими эксплуатационными свойствами: прочностью, коррозионной стойкостью, износостойкостью, а также биосовместимостью.

Материалы и методы исследования

В качестве базового сплава для использования литейно-деформационной технологии был выбран состав с соотношением химических элементов: 64,4% Co 28,5% Cr 6,7% Mo 0,4% Mn.

Отливки выбранного химического состава получали путем опытной плавки в вакуумной индукционной печи ИСВ 0,004 в атмосфере инертного газа (аргон) (рис. 1).

Добавки легирующего компонента вводили в виде промежуточного сплава – лигатуры, состав которой определяли из анализа диаграммы состояния системы Co–Cr–Mo (рис. 2).

Для улучшения литейных и механических свойств, снижения температурного интервала плавления сплавов в качестве лигатуры использовали промежуточные сплавы, соответствующие эвтектическим составам диаграммы состояния. В качестве исходных данных для поиска эвтектических точек в системе Co–Cr–Mo были выбраны двойные диаграммы состояния [1].

Для вероятного нахождения области тройной эвтектики E в системе Co–Cr–Mo использовали метод, описанный в работе [1]. Для этого от точек двойных эвтектик e<sub>1</sub> и e<sub>2</sub> проведены линии к вершинам концентрационного треугольника (от e<sub>1</sub> к Mo, e<sub>2</sub> к Cr).

Так как диаграмма состояния системы Cr–Mo является с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 2), то содержание молибдена определяли только его растворимостью в кобальте, которая ниже, чем у хрома и зависит от температуры. При температурах порядка 1300 °C растворимость молибдена в α-Co составляет около 29%, а при 800 °C снижается до 1,4%. Растворимость молибдена в ε-Co не превышает 14,4%. При более низких температурах в равновесии с твердым раствором α-Co находится k-фаза (Co<sub>3</sub>Mo) [2].

Формирование однородного по химическому составу расплава определяется интенсивностью растворения в нем основных легирующих компонентов, температурой и временем выдержки расплава.

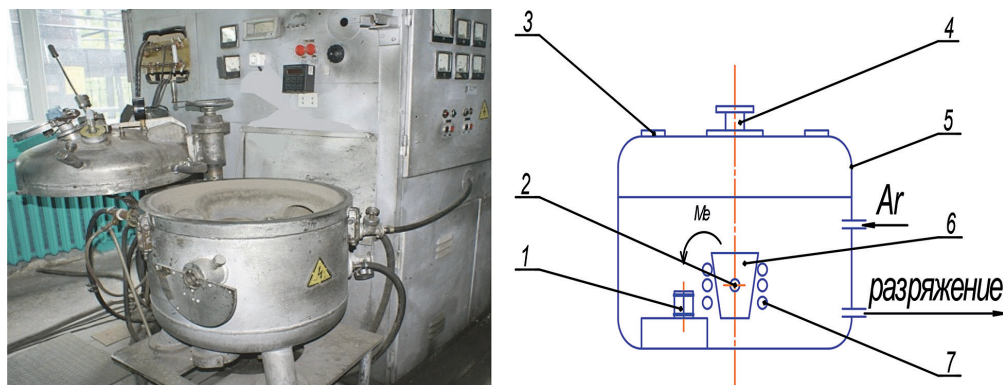


Рис. 1. Индукционная вакуумная печь ИСВ 0,004: 1 – кокиль; 2 – механизм поворота; 3 – смотровое окно; 4 – механизм за-  
пираия; 5 – крышка печи; 6 – тигель; 7 – индуктор; 8 – корпус

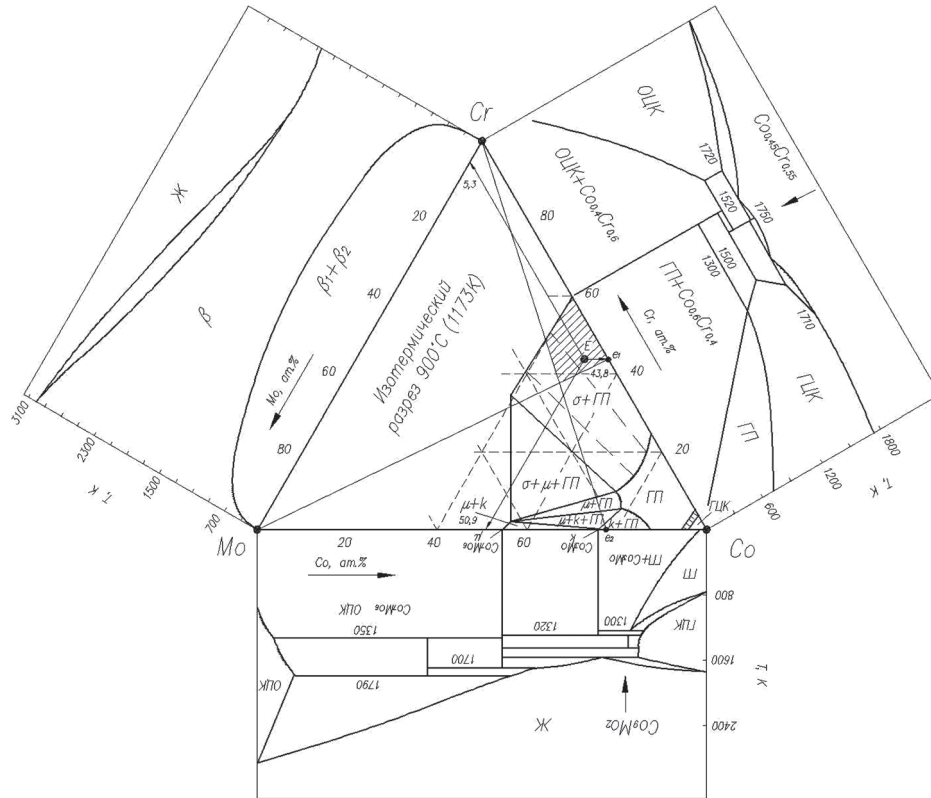


Рис. 2. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Co–Cr–Mo при температуре 900 °С [2]

Таким образом, анализ диаграмм состояния с учетом их литейных свойств по их расположению по отношению к эвтектическим точкам находится в заштрихованной области (рис. 2).

Таким образом, для доведения до базового состава сплава эндопротезов при литейно-деформационной технологии предложена лигатура состава: 50,9 ат.% Co, 43,8 ат.% Cr, 5,3 ат.% Mo (точка E рис. 2).

Температура плавки составляла 1850–2000 °С, время плавления – 10–15 мин, время выдержки расплава – 3–5 мин. При плавке и заливке давление газа (аргон) составляло  $5 \cdot 10^5$  Па. Заливку осуществляли в графитовую и керамическую форму. Предварительно перед заливкой форму подогрели до температуры 500–600 °С в муфельной печи.

Наличие внутренних дефектов после литья определяли на установке рентгеновской дефектоскопии X-Cube 225 kV.

Металлографический анализ проводили с использованием оптического микроскопа МИКРО-200 при различном увеличении. Травление микрошлифов производили при помощи химического травления:

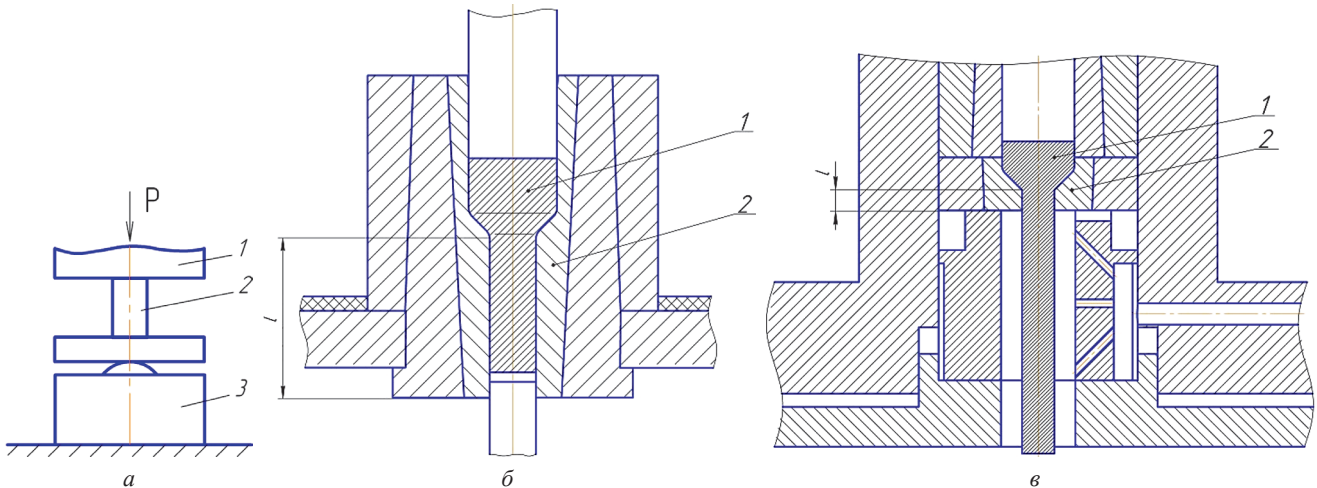


Рис. 3. Схемы деформации образца: а – продольная осадка (1 – пуансон; 2 – образец; 3 – датчик силы); б – выдавливание по первому варианту (1 – образец после выдавливания; 2 – калибрующий поясok матрицы); в – выдавливание по второму варианту (1 – образец после выдавливания; 2 – калибрующий поясok матрицы)

10 мл  $\text{HNO}_3$  + 30 мл  $\text{HCl}$  (царская водка) погружением в течение 5–60 с [3–5]. Рентгенофазовый анализ выполняли при помощи дифрактометра ДРОН-3М с излучением  $\text{CuK}_2$ .

Для определения технологической пластичности по схемам свободной осадки и выдавливания использовали два вида оборудования: кривошипно-шатунный пресс и испытательную систему GLEEBLE 3800 (скорость деформации до  $1,0 \text{ с}^{-1}$ ). Работа на кривошипно-шатунном прессе заключалась в определении давления деформации в зависимости от температуры при свободной осадке и выдавливании. Для определения усилия деформации осадку и выдавливание осуществляли на специальном приспособлении со встроенным тензометрическим датчиком силы EMS50 (рис. 3, а). При выдавливании деформацию производили по двум схемам (рис. 3, б, в). Отличие этих вариантов заключается в длине калибрующего пояса матрицы. По первой схеме калибрующий пояс выполнен на всей длине матрицы (60 мм), по второй – ограниченной длины (10 мм).

Нагрев образцов осуществляли в электропечи SNOL 6.7/1300 ( $\text{SnO}_1$ , Литва). Для осадки образцы имели размер  $\text{Ø } 12 \times 25$  мм, для выдавливания –  $\text{Ø } 34 \times 30$  мм.

### Результаты и их обсуждение

Литые образцы, залитые в керамические формы, получали без внутренних дефектов типа раковин, пор и неметаллических включений (рис. 4, а). В образцах, залитых в графитные формы, присутствовала газовая пористость (рис. 4, б). Данное явление связано с различными коэффициентами теплопроводности графита (170–200 Вт/(м·К)) и керамики (1,5–2,0 Вт/(м·К)).

По результатам испытаний прямой продольной осадкой построены зависимости давления от степени деформации при различных температурах и зависимость предельной степени деформации от температуры (рис. 5, б).

Из рис. 5 видно, что в температурном интервале 800–1050 °С предел прочности составляет примерно 65–110 МПа.

Для всех образцов наблюдался характерный пик давления при степени деформации 20–30% и дальнейшее его снижение вплоть до момента разрушения образца при степени деформации 45–50%.

Установлено, что увеличение температуры от 800 до 950 °С при динамическом нагружении приводит к незначительному увеличению технологической пластичности (предельная степень деформации до 40%). При температуре 1000 °С наблюдается резкий скачок пластичности (предельная степень деформации до 52%). Дальнейшее повышение температуры вызывает падение технологической пластичности сплава и уже при температуре 1050 °С предельная степень деформации составляет всего около 30% (рис. 6).

Зависимость усилия от степени деформации при различных температурах, полученная при использовании системы GLEEBLE 3800 (г. Ченстохова, Польша), показана на рис. 7.

Как видно из рисунка, при нагреве образцов до температуры 1100 °С перед осадкой происходит увеличение давления до степени деформации 50%. Дальнейшее повышение температуры перед осадкой до 1200 и 1300 °С приводит к плавному снижению давления деформации, видимо, из-за ускоренных процессов релаксации напряжений.

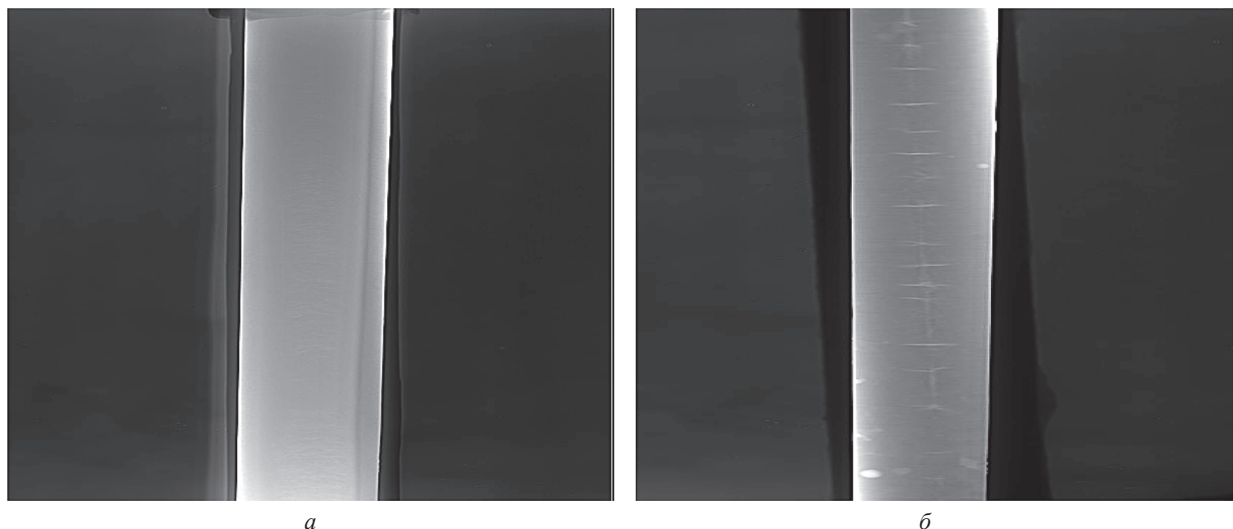


Рис. 4. Результат неразрушающего контроля полученных отливок: а – керамическая форма; б – графитовая форма

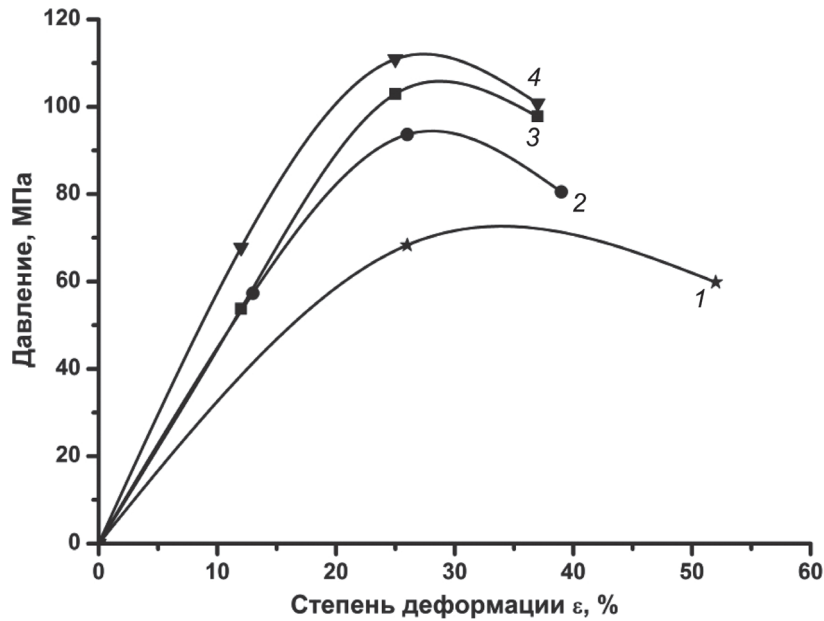


Рис. 5. Зависимость давления от степени деформации при различных температурах, полученная при динамическом нагружении: 1 – 1000 °С; 2 – 950; 3 – 800; 4 – 850 °С

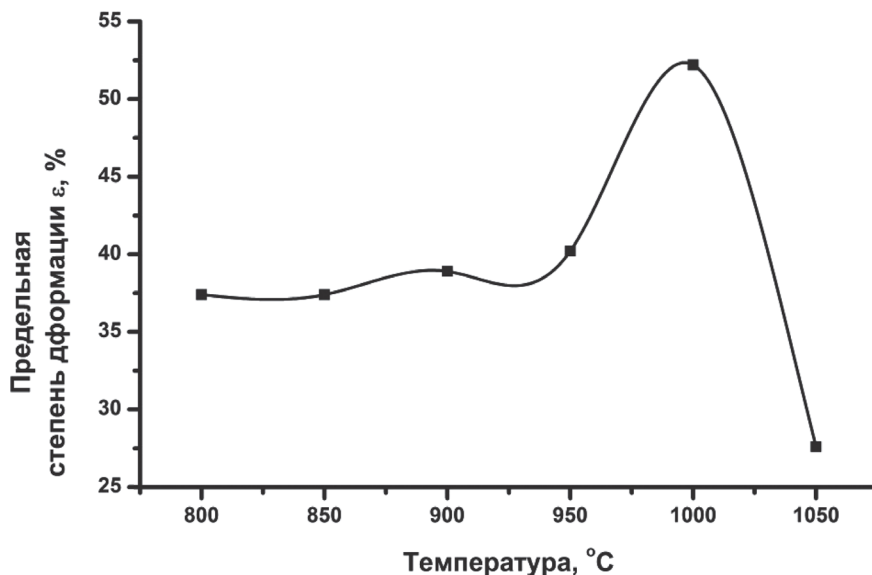


Рис. 6. Зависимость предельной степени деформации от температуры

При выдавливании Co–Cr–Mo–сплава установлено, что использование первого варианта прямого выдавливания позволяет проводить деформацию данного сплава без разрушения. Установлено, что при температуре 1150 °С и степени деформации до 70% и с учетом сопротивления течения за счет трения о стенки матрицы в калибрующей части на определенном этапе при достижении достаточного сопротивления не происходит разрушения образца (рис. 8, а).

При втором варианте калибрующий пояс выполнен ограниченной длины (10 мм), вследствие чего происходит разрушение материала при исследованных режимах деформации, что связано с отсутствием необходимого противодействия (рис. 8, б).

Основное силовое воздействие калибрующего пояса на металл заключается в торможении контактными силами трения выходящего из матрицы металла. Вследствие целостности металла создается соответствующее силовое противодействие (подпор) выходу металла из обжимающей части пластической зоны и этим несколько уменьшается неравномерность деформации [6]. Путем увеличения длины пояса подпор можно значительно увеличить. Это создаст дополнительное гидростатическое давление в пластической зоне и, тем самым, уменьшит вероятность возникновения трещин, особенно при прессовании труднодеформируемого сплава на Co-основе. Силы трения, возникающие на поверхности пояса, хоть относительно и невелики по сравнению с остальными реактивными силами, но

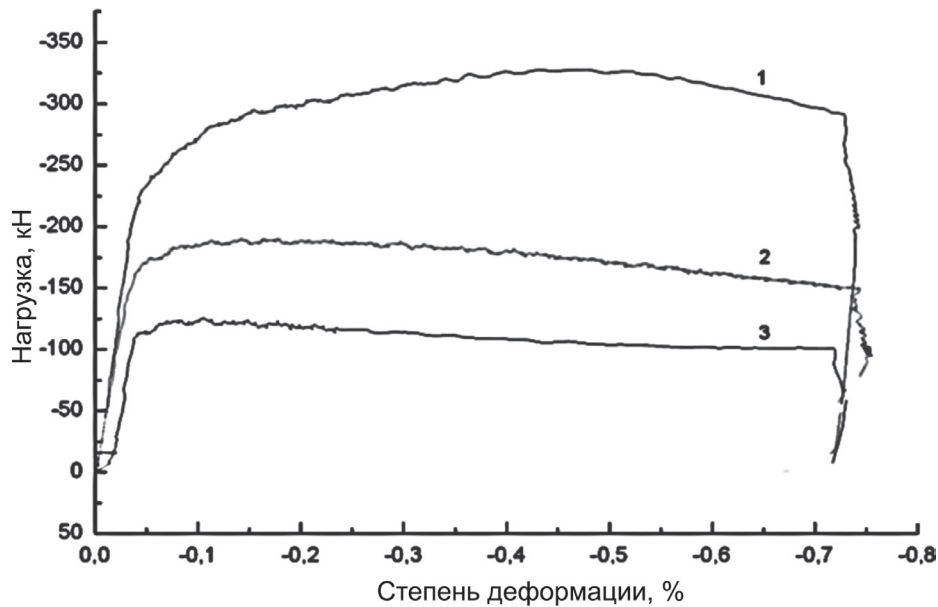


Рис. 7. Зависимость усилия от степени деформации при различных температурах, полученная с использованием системы GLEEBLE 3800: 1 – 1100 °С; 2 – 1200; 3 – 1300 °С

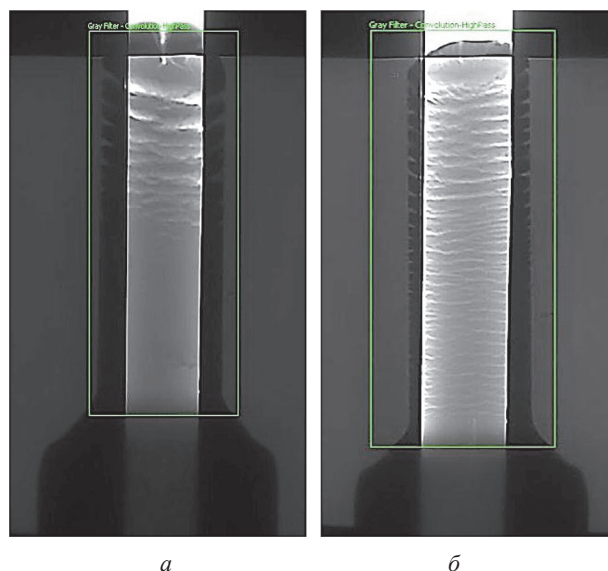


Рис. 8. Снимки неразрушающего контроля образцов после выдавливания: *a* – 1150 °С,  $\epsilon = 70\%$ ; *б* – 1200 °С,  $\epsilon = 70\%$

работа, расходуемая на их преодоление, довольно значительна в связи с большими скоростями истечения [6].

На рис. 9 представлена рентгеновская дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) исследуемого сплава. Установлено, что интерференционные линии на рентгенограмме при  $2\theta$  43,66; 50,86; 74,90; 90,90 и 96,46 относятся к твердому раствору хрома в кобальте с ГЦК-решеткой. Остальные линии соответствуют фазе  $\epsilon\text{-Co}$ ,  $k$ -фазе,  $\sigma$ -фазе и карбидам типа  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ , которые имеют схожее межплоскостное расстояние.

Проведенные металлографические исследования литых образцов доказывают трехфазную мелкозернистую структуру исследуемого сплава со средним размером зерна твердого раствора хрома в кобальте с ГЦК-решеткой в районе 15–20 мкм. Упрочняющие фазы равномерно распределены по объему сплава и расположены по границам зерен. В твердом растворе присутствует  $\sigma$ -фаза и карбиды типа  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ , что подтверждается проведенным рентгеноструктурным анализом. Средний диаметр  $\sigma$ -фазы составляет 10 мкм, а карбидов – 4 мкм (рис. 10).

Зерно при отжиге 1120 °С растет незначительно вследствие выделения упрочняющих фаз (преимущественно  $\sigma$ -фазы) в виде прерывистой цепочки по границам зерен. Благодаря выделенной по границам зерен  $\sigma$ -фазы при последующем нагреве отожженного образца рост зерна и разнотернистость также незначительны.

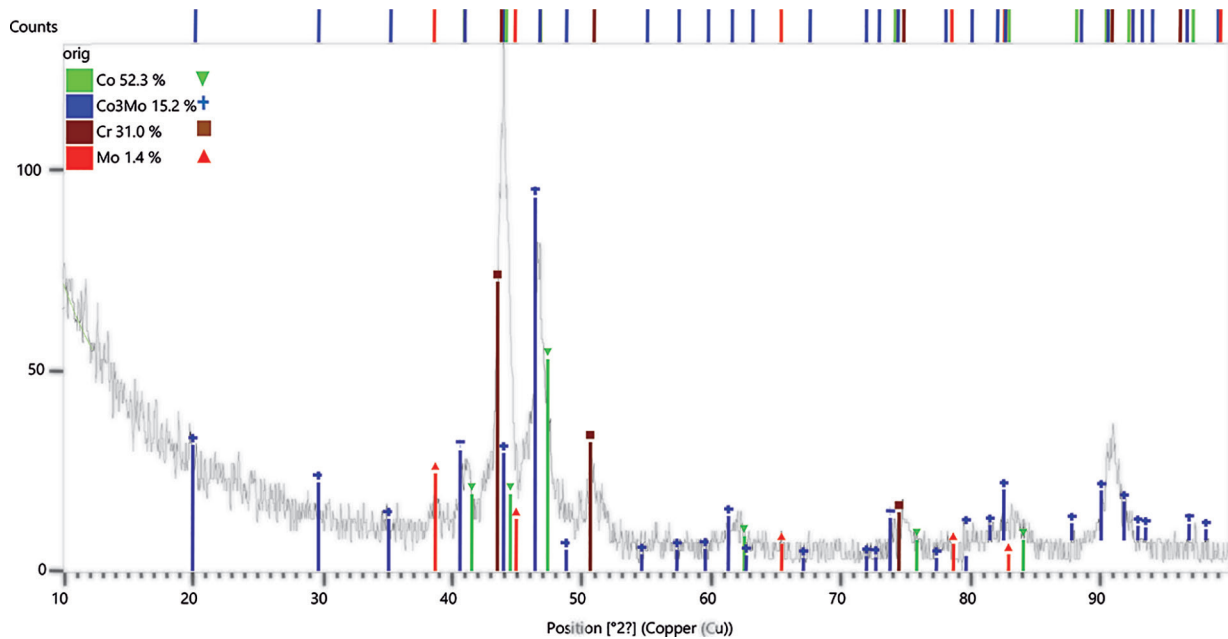


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) исследуемого сплава системы Co–Cr–Mo

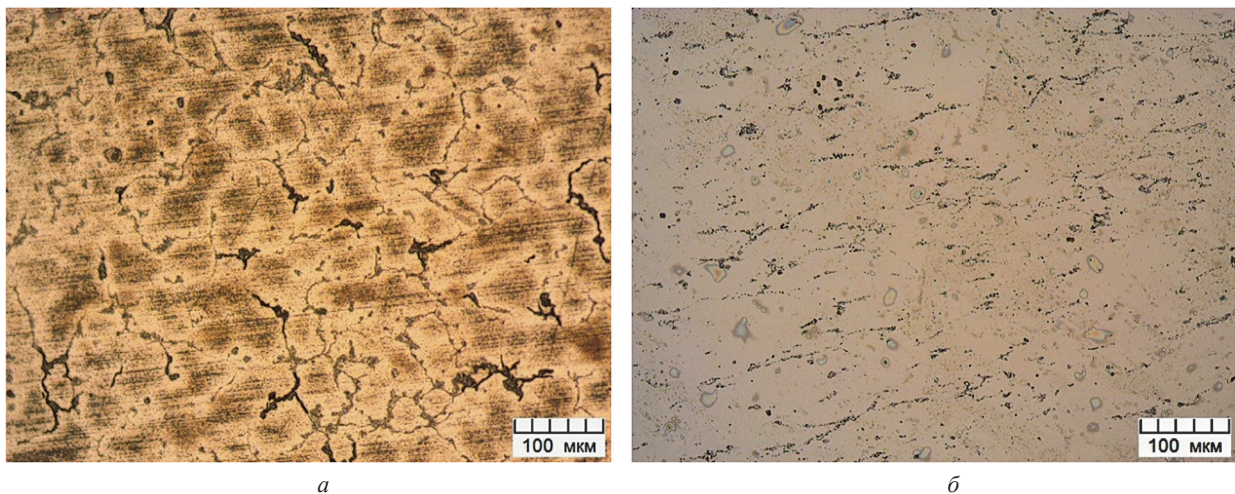


Рис. 10. Микроструктура образцов: *а* – отожженный до осадки; *б* – после осадки 52% при 1000 °С

После пластической деформации истинные границы зерен выявить относительно сложно, поскольку интенсивно растравливается область вокруг упрочняющих фаз (зона с повышенной плотностью дефектов и напряжений) [4]. При температуре нагрева 1000 °С и последующей деформации зерно измельчается в среднем в 2 раза по сравнению с исходным. При увеличении степени деформации зерна вытягиваются вдоль направления течения металла, а в зонах с большой интенсивностью локальных деформаций образуется характерная текстура (рис. 10, *б*).

### Выводы

Описан метод получения сплавов медицинского назначения на кобальт-хромовой основе путем использования литейно-деформационной технологии.

На основании анализа диаграмм состояния определены базовый состав сплава (64,4% Co 28,5% Cr 6,7% Mo 0,4% Mn) и лигатуры (50,9 ат.% Co, 43,8 ат.% Cr, 5,3 ат.% Mo), выполнены опытно-промышленные исследования по получению заготовок эндопротезов.

Установлено, что наилучшая пластичность сплава по схеме осадки при динамическом нагружении достигается при 1000 °С, при этом предельная степень деформации составляет 52%. Дальнейшее увеличение температуры перед осадкой приводит к снижению пластичности образца, вследствие этого образец разрушается уже при степени деформации 30%.

При медленном нагружении и температуре 1000 °С происходит плавное увеличение давления до степени деформации 50%. Дальнейшее увеличение температуры перед осадкой до 1200 и 1300 °С приводит

к плавному снижению давления деформации, видимо, из-за ускоренных процессов релаксации напряжений.

Установлено, что увеличение длины калибрующего пояска при выдавливании позволяет проводить деформацию данного сплава без разрушения. При температуре 1150 °С, степени деформации 70% и длине калибрующего пояска 60 мм на определенном этапе при достижении достаточного сопротивления не происходит разрушения образца.

Установлено, что при прямом выдавливании в сравнении с осадкой технологическая пластичность повышается. При осадке образец разрушается при  $\epsilon > 50\%$ , а при выдавливании – при  $\epsilon > 70\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Луцык В. И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В. И. Луцык. М.: Наука, 1987. 150 с.
2. Лисицин В. Ф. Безникелевые коррозионностойкие сплавы. Разработка и применение: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2005. 195 с.
3. Доценко В. И. Исследование структуры литого сплава Co–Cr–Mo / В. И. Доценко, Е. Н. Чайка, И. С. Брауде и др. // Металлография и новейшие технологии. 2002. Т. 24. № 1. С. 113.
4. Ивашко В. В. Исследование структуры и свойств Co–Cr–Mo-сплава в литом и горячедеформированном состоянии / В. В. Ивашко // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2012. № 1. С. 4.
5. Баранова Л. В. Металлографическое травление металлов и сплавов / Л. В. Баранова, Э. Л. Демина. М.: Metallurgia, 1986. 256 с.
6. Перлин И. Л. Теория прессования металлов / И. Л. Перлин, Л. Х. Райтбарг. М.: Metallurgia, 1975. 336 с.

#### REFERENCES

1. Lucyk V. I. *Analiz poverhnosti likvidusa trojnyh system* [Analysis of the ternary liquidus surface]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 150 p.
2. Lisicin V. F. *Beznikелевые korrozionnostojkie splavy. Razrabotka i primenenie. Diss. cand. techn. nauk* [Non-nickel corrosion resistant alloys. Development and application. The sis for Ph. D.]. Minsk, 2005, 195 p.
3. Docenko V. I., Chajka E. N., Braude I. S. *Issledovanie struktury litogo splava Co-Cr-Mo* [Study of the structure of the cast alloy Co-Cr-Mo]. *Metallografija i novejschie tehnologii = Metallography and the latest technology*, 2002, Vol. 24, no. 1, pp. 113.
4. Ivashko V. V. *Issledovanie struktury i svojstv Co-Cr-Mo-splava v litom i gorjachedeformirovannom sostojanii* [Study of the structure and properties of the Co–Cr–Mo-alloy in the cast and hot-deformed state]. *Izvestija Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Tehnnical series*, 2012, no. 1, pp. 4.
5. Baranova L. V., Demina Je. L. *Metallograficheskoe travlenie metallov i splavov* [Metallographic etching of metals and alloys]. Moscow, Metallurgija Publ., 1986, 256 p.
6. Perlin I. L., Rajt barg L. H. *Teorija pressovanija metallov* [Metal Theory]. Moscow, Metallurgija Publ, 1975, 336 p.