



Wpływ warunków prasowania i spiekania proszku stopu Co-Cr-Mo na strukturę i własności spieku

K. Grzesica^a, G. Matula^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków

email: karolina.grzesica04@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione wyniki badań spieków wykonanych z proszku stopu Co-Cr-Mo, który jest stosowany głównie do wytwarzania implantów dentystycznych. Do wytworzenia materiału zastosowano klasyczne prasowanie jednoosiowe w matrycy zamkniętej. Z uwagi na kształt sferyczny proszku i związaną z tym niską formowalność zastosowano środek poślizgowy w postaci parafiny oraz doświadczalnie dobrano warunki prasowania w celu uzyskania jednolitych wyprasek, niewykazujących pęknięć i obsypywania się proszku z obszarów o najmniejszej gęstości. Następnie wykonano spiekanie wyprasek w atmosferze argonu. Bezpośrednio po spiekaniu wykonano badanie gęstości. Ponadto przeprowadzono badania struktury wytworzonych materiałów w mikroskopie skaningowym oraz analizę rentgenowską w mikroobszarach. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że wszystkie wytworzone materiały charakteryzują się siatką tlenków otaczających ziarna proszku. Jest to spowodowane utlenianiem się powierzchni cząstek proszku podczas nagrzewania do temperatury spiekania lub dużą ilością tlenków na powierzchni cząstek proszku dostarczonego od producenta.

Abstract: This article presents the results of researches of sinters made from Co-Cr-Mo pre-alloyed powder, which is mainly used for the production of dental implants. To prepare sample was used classical pressing in a closed die. Due to the spherical shape of the powder and low formability associated with this, applied a lubricant in the form of paraffin and experimentally chosen pressing conditions in order to obtain solid compacts without cracks and coming away the powder from the lowest density areas. Then was made a sintering of compacts in a Ar atmosphere. Immediately after that measured a density of sinters. Moreover was performed study of the structure of obtained materials and X-ray analysis microareas, which were made by using scanning electron microscope. Based on the results was determined that all made materials have a grid of oxides which encircling powder grains. This is due to oxidation of the powder particle surface during heating to the sintering temperature or a large amount of oxides on the surface of particles of the powder supplied by the manufacturer.

Słowa kluczowe: metalurgia proszków, stopy kobaltu, implanty stomatologiczne

1. WSTĘP

Metalurgia proszków zajmuje się przede wszystkim wytwarzaniem i przetwarzaniem proszków, zarówno metalicznych jak i niemetalicznych, w półprodukty oraz gotowe wyroby poprzez procesy formowania i spiekania. Powstałe przy użyciu metalurgii proszków elementy charakteryzują się strukturą droбноziarnistą, ustalonym składem chemicznym oraz różną porowatością, którą można zaprojektować przy użyciu środków porotwórczych [1,2,3].

Projektowanie porowatości otwartej materiałów ma niezwykle istotne znaczenie przy wytwarzaniu produktów takich jak implanty endoskopowe czy stomatologiczne. W pory powstałe na powierzchni takich elementów wrasta tkanka kostna, zachodzi tzw. osteointegracja, co zapewnia stabilizację i trwałe mocowanie implantu [4,5].

Stopy stomatologiczne na osnowie kobaltu są uznawane za materiał nietoksyczny oraz niepowodujący alergii. Cechują się one również wysoką biokompatybilnością i odpornością na korozję. Stopy kobaltu wykorzystuje się m.in. na rzadko stosowane podokostnowe implanty szkieletowe u pacjentów bezzębnych lub częściowe wprowadzane na bezzębnych odcinkach szczęki lub żuchwy. Stosuje się również odmianę tych implantów, jaką stanowią ramowe implanty podokostnowe. Implanty takie są dobrą alternatywą dla pacjentów u których nie jest możliwe wszczępienie innego rodzaju implantu ze względu na niewystarczającą jakość oraz ilość kości, która nie zapewniłaby odpowiedniego utrzymania implantu [6-9].

Celem pracy było dostosowanie warunków prasowania jednostronnego w celu otrzymania jednorodnej wypraski oraz określenie wpływu temperatury spiekania na gęstość spieków i ich porowatość. W ramach niniejszej pracy wykonano próbki z mieszaniny sferoidalnego proszku stopu Co-Cr-Mo oraz parafiny (środka poślizgowego), poprzez prasowane jednostronnie, a następnie spiekanie w odpowiedniej temperaturze w atmosferze mieszaniny argonu i wodoru.

2. PRZEBIEG BADAŃ

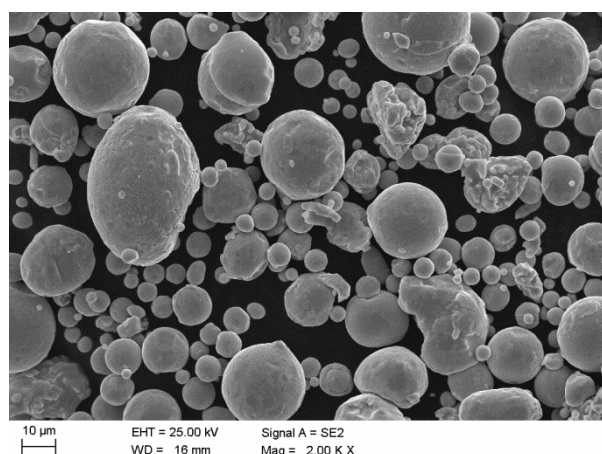
2.1. Materiał do badań

Materiał do badań stanowił proszek stopu implantacyjnego Co-Cr-Mo typu Vitalium na implanty stomatologiczne o składzie przedstawionym w tablicy 1. W celu określenia własności geometrycznych proszku oraz jego gęstości przeprowadzono odpowiednie badania. Cząstki proszku charakteryzują się głównie kształtem sferycznym. Jedynie lokalnie występują cząstki o kształcie globularnym, co przedstawiono na rysunku 1. Morfologię proszku określono podczas badania na mikroskopie elektronowym skaningowym SUPRA 35 firmy Zeiss. Dzięki zastosowaniu analizatora ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy FRITSCH wykorzystującego metodę dyfrakcji laserowej stwierdzono, że średni rozmiar cząstek proszku wynosi 28,9 μm . Gęstość proszku równą 8,33 g/cm^3 określono przy użyciu piknometru helowego AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics.

Tablica 1. Skład chemiczny badanego proszku stopu Co-Cr-Mo [10]

Table 1. Chemical composition of the Co-Cr-Mo pre-alloyed powder [10]

Składniki	Co	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
Min., % mas.	reszta		27	5				
Max., % mas.		0,04	30	7	0,5	1	1	0,75



Rysunek 1. Morfologia proszku stopu Co-Cr-Mo
Figure 1. Morphology of the Co-Cr-Mo pre-alloyed powder

2.2. Przygotowanie próbek do badań

Przygotowanie próbek do badań obejmowało proces formowania proszku (prasowanie jednoosiowe jednostronne) oraz spiekanie wykonanych wyprasek w piecu komorowym w odpowiedniej temperaturze. Na potrzeby badań mikroskopowych z otrzymanych spieków przygotowano zgłady metalograficzne.

Ciśnienie podczas prasowania było uzależnione od ciśnienia cieczy hydraulicznej napierającej na tłok prasy o średnicy 79 mm, który z kolei wywierał nacisk na stempel matrycy o średnicy 11 mm. Odpowiednio przeliczone ciśnienia i siły występujące podczas wyżej opisanego prasowania, dały wyniki przedstawione w tabelicy 2. Zmieniając wartość stosowanego ciśnienia prasowania proszku, próbowano dobrać takie, aby uzyskać jednolitą wypraskę, która jednocześnie będzie się charakteryzować brakiem pęknięć prasowalniczych, jak również proszek wypraski nie będzie się obsypywał.

Tablica 2. Zastosowane ciśnienia prasowania po odpowiednich przeliczeniach
Table 2. Compacting pressures applied after relevant conversions

Ciśnienie wywierane przez ciecz na tłok prasy, bar	50	100	125	150	200
Ciśnienie stempla matrycy wywierane na proszek, MPa	258	516	645	774	1032

Pierwsze prasowanie proszku odbyło się przy zastosowaniu ciśnienia 258 MPa, bez dodatku środka poślizgowego. Podczas usuwania wypraski z matrycy zauważono, że proszek nie został odpowiednio sprasowany, ponieważ po procesie prasowania nie stanowił on jednolitej wypraski – proszek obsypywał się. Kolejne prasowanie odbyło się przy najwyższym ciśnieniu spośród zastosowanych podczas przygotowania wyprasek tj. 1032 MPa. Niestety również podczas tego prasowania nie uzyskano właściwej wypraski, co zostało przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 2. Wypraska proszku Co-Cr-Mo otrzymana przy ciśnieniu prasowania 1032 MPa
Figure 2. Compact of the Co-Cr-Mo pre-alloyed powder obtained at the pressure 1032 MPa

Ponieważ nie udało się otrzymać odpowiednich wyprasek stosując jedynie proszek stopu Co-Cr-Mo, zdecydowano się na zastosowanie parafiny jako środka poślizgowego. Aby określić wpływ ilości środka poślizgowego na własności technologiczne mieszaniny, do proszku stopu Co-Cr-Mo dodano 5 lub 8 % udziału objętościowego parafiny. Różnice masy poszczególnych składników mieszanki przeznaczonych do prasowania, przy tej samej objętości wypraski zostały przedstawione w tabelicy 3.

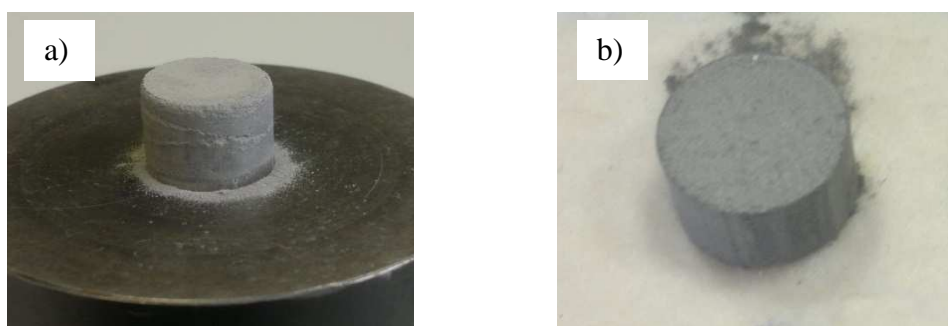
Tablica 3. Zestawienie masy mieszanek proszku stopu Co-Cr-Mo przy użyciu parafiny w różnych ilościach

Table 3. Tabulation of weight of mixes made of Co-Cr-Mo pre-alloyed and paraffin powder in various amounts

Udział objętościowy parafiny, %	Masa, g		
	parafina	proszek stopu Co-Cr-Mo	masa całkowita
0	0	4,17	4,17
5	0,02	3,96	3,98
8	0,04	3,83	3,87

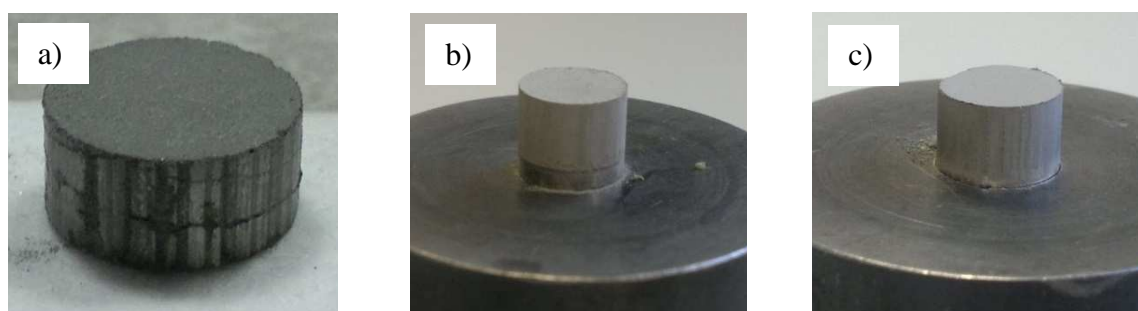
Proces mieszania proszku stopu Co-Cr-Mo z proszkiem parafiny początkowo był przeprowadzany w mieszalniku turbulentnym, jednak otrzymywane wypraski wciąż nie były zadawalające. W celu polepszenia rozprowadzania parafiny w proszku zastosowanego stopu implantacyjnego posłużono się moździerzem. Dzięki zastosowaniu moździerza, w którym możliwe jest jednoczesne mieszanie i ucieranie proszków, cząstki proszku stopu kobaltu zostały pokryte warstewką parafiny. Tak przygotowaną mieszanekę proszków ponownie poddano procesowi prasowania jednostronnego.

Oprócz zastosowania środka poślizgowego istotne było również dobranie odpowiedniego ciśnienia prasowania, gdyż za niskie ciśnienie nie pozwalało uzyskać dobrze skonsolidowanej wypraski (rysunek 3), natomiast zbyt wysokie ciśnienie powodowało powstanie pęknięć w wyprasce (rysunek 4a). Na rysunku 4b oraz rysunku 4c zostały przedstawione przykładowe wypraski, które w procesie prasowania nie uległy zniszczeniu, dzięki właściwie dobranym parametrom prasowania.



Rysunek 3. Wykonane wypraski: a) A/5/516; proszek mieszany przygotowany w mieszalniku turbulentnym, b) B/5/516; mieszanka przygotowana w moździerzu

Figure 3. Compacts a) A/5/516, mix of powder prepared in turbulent mixer, b) B/5/516; mix of powder prepared in mortar



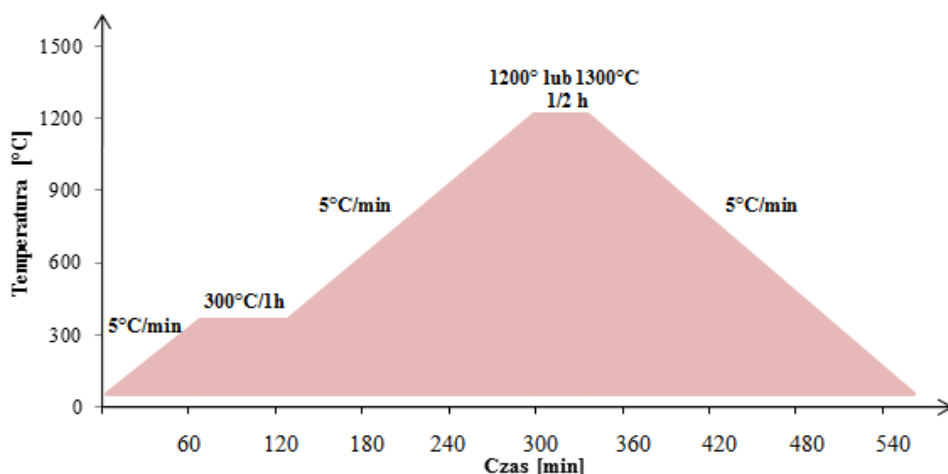
Rysunek 4. Próbkę po prasowaniu a) 8/1032, b) 5/258, c) 8/516

Figure 4. Samples after pressing a) 8/1032, b) 5/258, c) 8/516

Spiekanie przygotowanych wyprasek odbywało się w temperaturze 1200 lub 1300°C. Proces spiekania odbywał się w piecu komorowym w atmosferze ochronnej składającej się z mieszaniny gazów Ar – 10% H₂, której zadaniem była ochrona spiekane go elementu przed utlenieniem lub ewentualna redukcja już powstałych tlenków, która jednak zachodziłaby dopiero pod odpowiednim ciśnieniem przepływającego. Przepływająca mieszanina gazów w niskiej temperaturze tj. do 200°C powoduje usuwanie środka poślizgowego w wyniku jego degradacji termicznej. Nagrzewanie wyprasek do temperatury 1200°C trwało 5 godzin, wygrzewanie w temperaturze spiekania 0,5 godziny, a studzenie 4 godziny. Różnica wynika z zastosowanego przystanku izotermicznego zapewniającego usunięcie środka poślizgowego. Czas cyklu przy nagrzewaniu wyprasek do temperatury spiekania 1300°C był odpowiednio dłuższy. Prędkość nagrzewania i studzenia w każdym przypadku wynosiła 5°C/min. Cykl spiekania wyprasek proszku stopu Co-Cr-Mo został zilustrowany na rysunku 5.

Łącznie wykonano 14 wyprasek dobierając doświadczalnie metodę przygotowania mieszanki, udziału parafiny oraz wartość ciśnienia prasowania. Zestawianie wykorzystanych kombinacji tych zmiennych przedstawiono w tablicy 4.

Otrzymane w procesie spiekania próbki widoczne są na rysunku 6. Po wyciągnięciu próbek z pieca zaobserwowano na nich zielonkawy nalot, który może być wynikiem utlenienia powierzchni próbek, pomimo tego, że podczas spiekania została zastosowana atmosfera ochronna.



Rysunek 5. Cykl spiekania wyprasek wykonanych z proszku stopu Co-Cr-Mo
 Figure 5. Sintering cycle of compacts made from Co-Cr-Mo pre-alloyed powder

Tablica 4. Parametry wykonanych wyprasek; *,**
 Table 4. Parameters of compacts

Udział objętościowy parafiny, %	Ciśnienie, MPa				
	258	516	645	774	1032
Oznaczenie próbki	0/258	-	-	-	0/1032
0%	X	-	-	-	X
Oznaczenie próbki	-	A/5/516	-	-	A/5/1032
5% (A)	-	X	-	-	X
Oznaczenie próbki	<u>5/258</u>	<u>5/516</u>	<u>5/645</u>	5/774	5/1032
5% (B)	<u>X</u>	<u>X</u>	<u>X</u>	X	X
Oznaczenie próbki	<u>8/258</u>	<u>8/516</u>	<u>8/645</u>	<u>8/774</u>	8/1032
8% (B)	X	X	X	X	X

* podkreślono numery wyprasek, które się nie rozwarstwiły lub nie rozsypywały;
 ** A – mieszanie w pojemniku, B – mieszanie w moździerzu.



Rysunek 6. Próbki po procesie spiekania
 Figure 6. Samples after sintering

2.3. Badania przeprowadzone na spiekach

W celu zbadania gęstości spieków wykonanych z proszku stopu Co-Cr-Mo zastosowana została metoda hydrostatyczna oparta na prawie Archimedesesa. Badanie zostało wykonane na wadze analitycznej WAS 220/C/2 wyposażonej w przystawki do badania gęstości, tj. przyrząd mechaniczny umożliwiający wykonywanie pomiarów masy badanych próbek zarówno w powietrzu, jak i w cieczy, którą w tym przypadku była woda destylowana. W pierwszej kolejności zważono suche próbki. Następnie próbki zostały zanurzone w wodzie destylowanej i jednocześnie ponownie ważone. Porowatość próbek jest relatywnie mała stąd ich powierzchnia nie została pokryta lakierem wypełniającym pory. Gęstość spieków obliczono na podstawie wzoru (1) [11]:

$$\rho = \frac{m_s}{m_s - m_w} * \rho_{H_2O} \quad (1)$$

gdzie:

m_s – masa suchej próbki po spiekaniu,

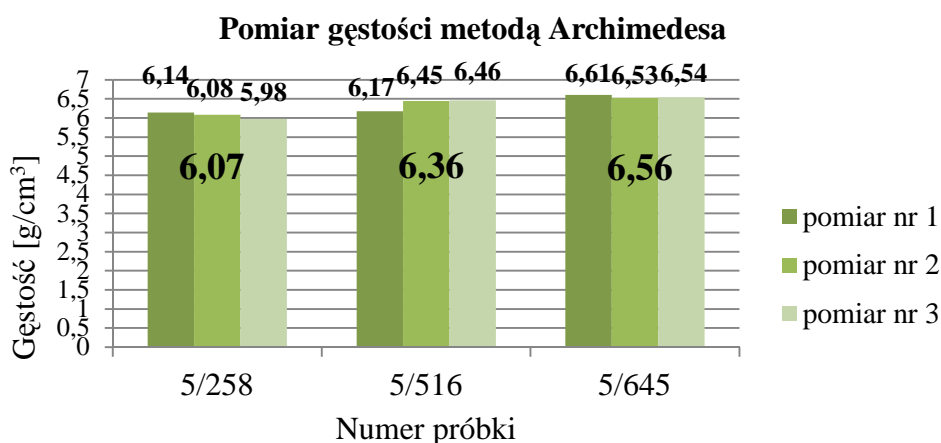
m_n – masa próbki zanurzonej w wodzie,

ρ_{H_2O} – gęstość wody w temperaturze pokojowej (0,998 g/cm³).

3. WYNIKI BADAŃ

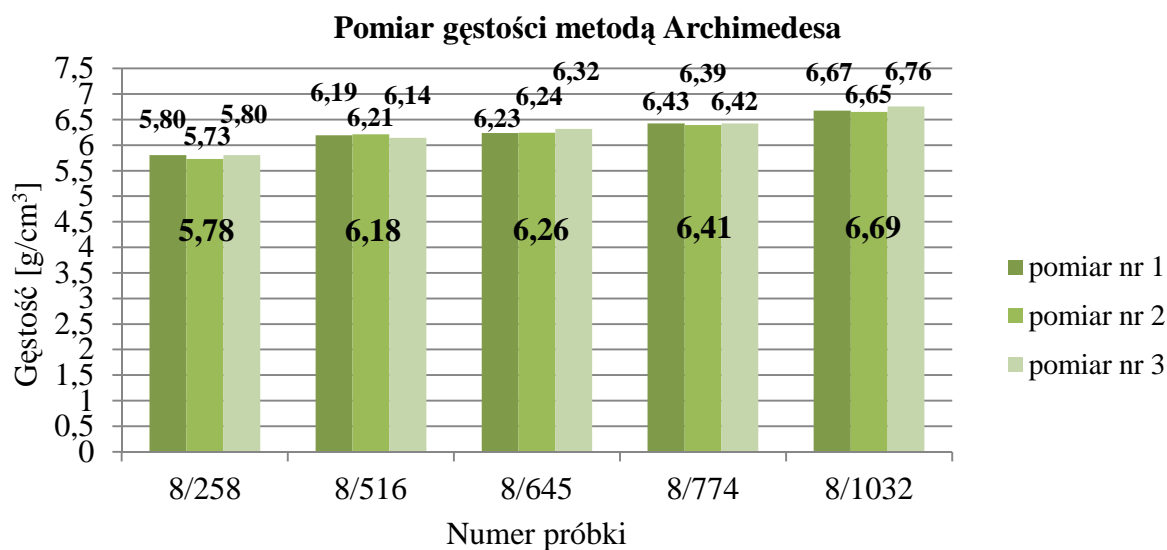
3.1. Badania gęstości spieków metodą Archimedesesa

Wyniki badań gęstości spieków metodą Archimedesesa zostały przedstawione na rysunku 7 oraz rysunku 8. Z przeprowadzonego badania wynika, że im większe ciśnienie zostało użyte podczas prasowania, tym większa była gęstość danego spieku. Wynik gęstości spieków był również zależny od temperatury spiekania. Większą gęstość posiadały próbki spiekane w wyższej temperaturze.



Rysunek 7. Wykres gęstości badanej metodą Archimedesesa dla otrzymanych spieków

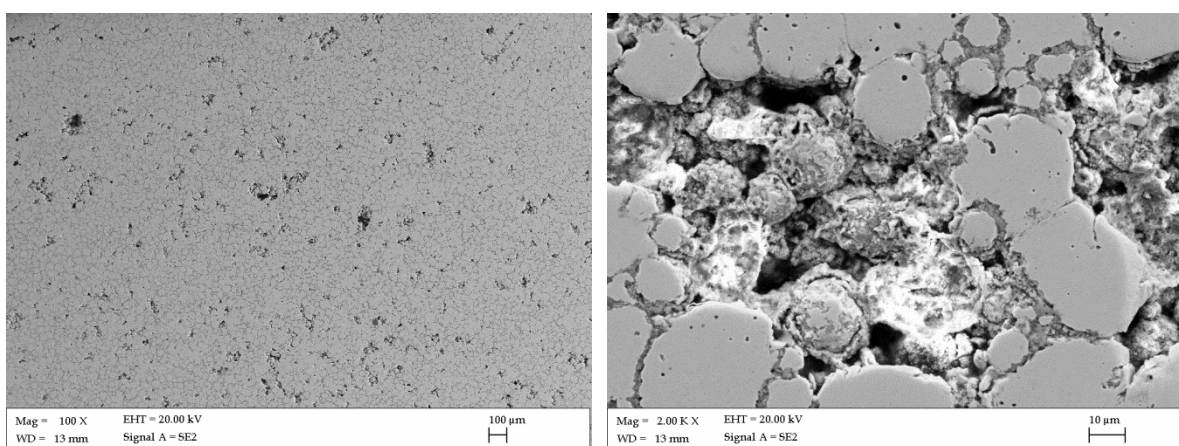
Figure 7. Diagram of density of the obtained sinters performed by the use of Archimedes method



Rysunek 8. Wykres gęstości badanej metodą Archimedesesa dla otrzymanych spieków
 Figure 8. Diagram of density of the obtained sinters performed by the use of Archimedes method

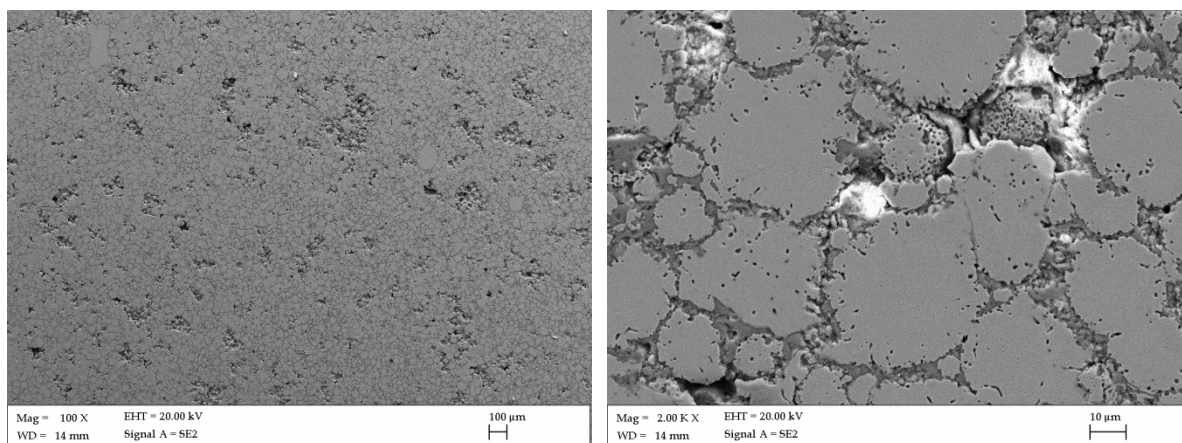
3.2. Badania mikroskopowe spieków

Badania mikroskopowe spieków z proszku Co-Cr-Mo wykonano przy użyciu wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego skaningowego SUPRA 35 firmy Zeiss. Badaniu zostały poddane próbki: 5/258, 5/645, 8/258, 8/516, 8/645. Wyniki badań widoczne są na rys. 9÷12.

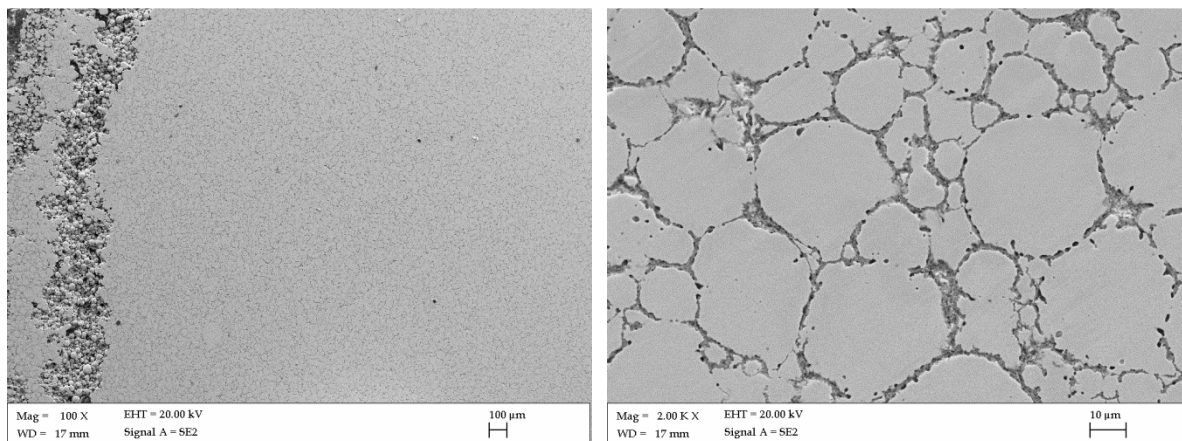


Rysunek 9. Struktura próbki 5/258 po spiekaniu
 Figure 9. Structure of sample 5/258 after sintering

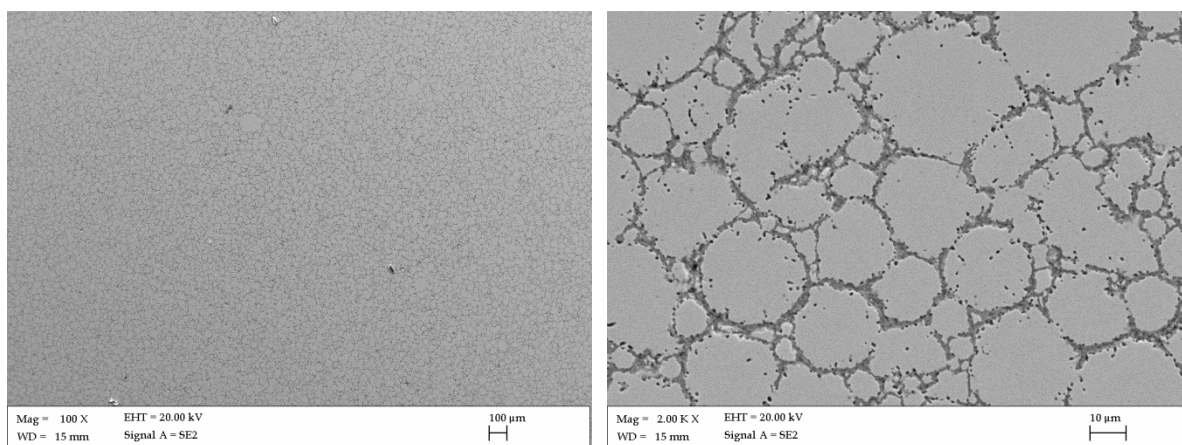
Na podstawie poniższych zdjęć można wywnioskować, że zarówno ciśnienie prasowania jak i temperatura spiekania miały wpływ na finalną postać struktury próbek. Próbki prasowane pod wyższym ciśnieniem charakteryzuje ujednolicona struktura z widocznymi drobnymi porami, natomiast duże pory widoczne na brzegu próbki 5/645 mają charakter porów otwartych.



Rysunek 10. Struktura próbki 8/258 po spiekanii
 Figure 10. Structure of sample 8/258 after sintering



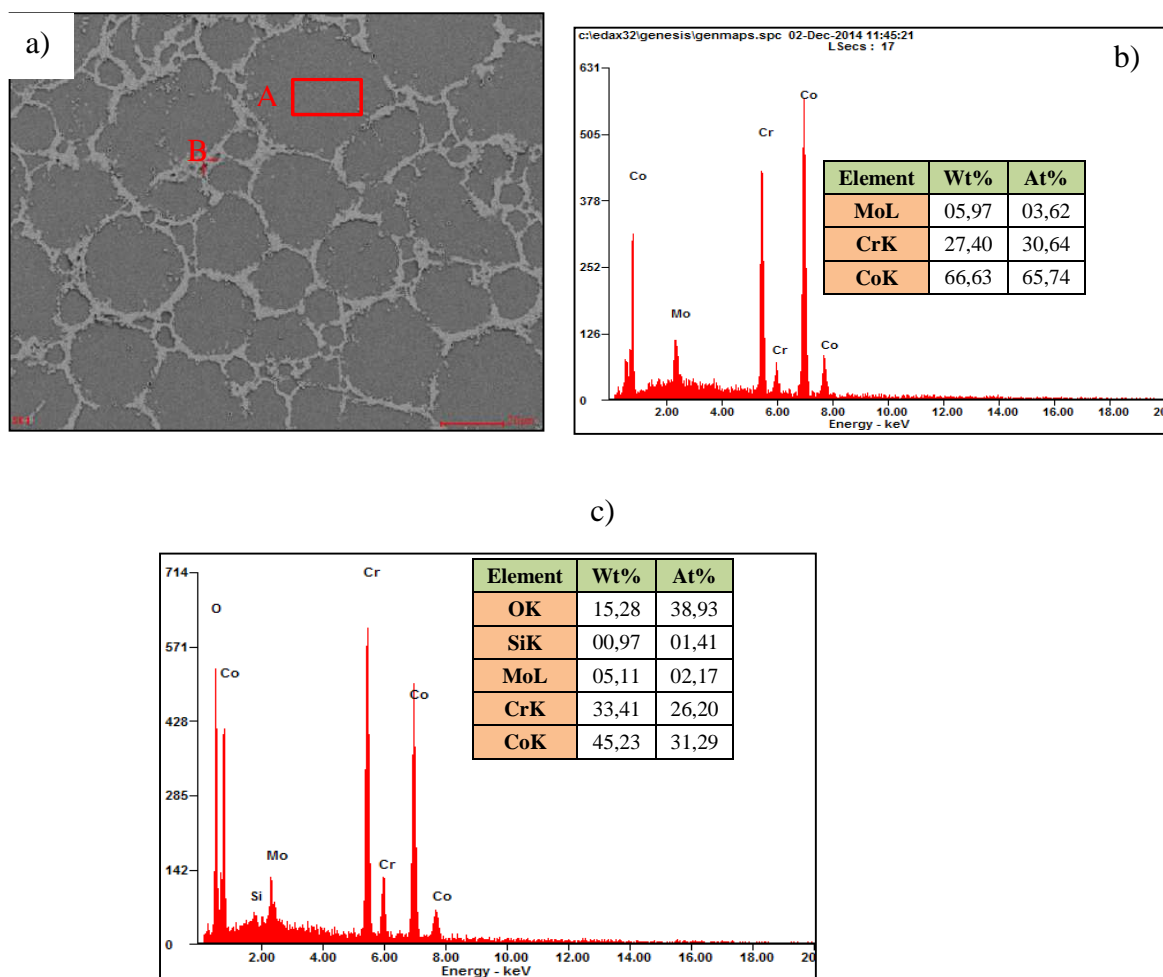
Rysunek 11. Struktura próbki 5/645 po spiekanii
 Figure 11. Structure of sample 5/645 after sintering



Rysunek 12. Struktura próbki 8/645 po spiekanii
 Figure 12. Structure of sample 8/645 after sintering

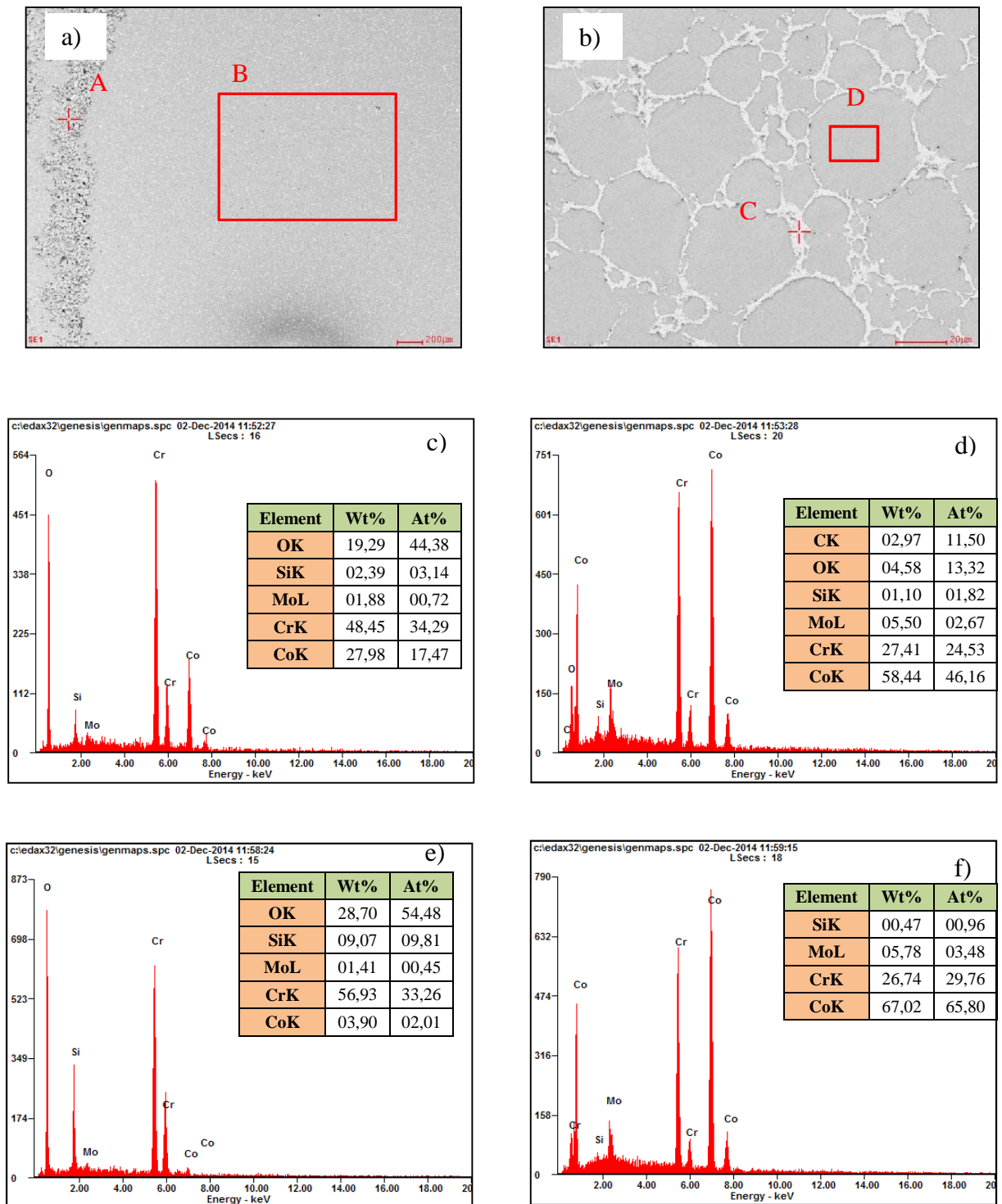
Wynikiem zastosowania wyższej temperatury spiekania jest uzyskanie mniejszej ilości porów w strukturze powierzchniowej badanej próbki. Próbka 5/645, spiekana w wyższej temperaturze, posiada mniej widocznych porów niż próbka 8/645, spiekana w niższej temperaturze.

Podczas badania mikrostruktury spieków wykonano również mikroanalizę rentgenowską, przy użyciu przystawki EDS. Poniżej przedstawiono niektóre z otrzymanych wyników (rys. 13 i rys. 14). Analizując wyniki badań zauważono, że niezależnie od warunków spiekania, ziarna proszku badanego materiału otoczone są siatką tlenków. Występowanie tlenków na powierzchni cząstek proszku spowodowane jest jej utlenianiem. Reakcja ta mogła zajść podczas procesu spiekania wyprasek, ze względu na możliwość występowania zanieczyszczonej mieszanki gazów ochronnych. Innym powodem występowania takiej struktury może być duża ilość tlenków na powierzchni cząstek zakupionego proszku.



Rysunek 13. a) struktura próbki 8/645, b) wykres natężenia funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru A, c) dla wskazanego obszaru B, wraz z wynikami analizy ilościowej

Figure 13. a) structure of sample 8/645, b) diagram of the intensity of scattered X-radiation function for the area A, c) for the area B, with the result of qualitative analysis



Rysunek 14. a), b) Struktura próbki 5/645, c), d) wykres natężenia funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego kolejno dla obszaru A i B, e), f) dla wskazanego obszaru C i D, wraz z wynikami analizy ilościowej

Figure 14. a), b) structure of sample 5/645, c), d) diagram of the intensity of scattered X-radiation function for the area A and B, e), f) for the area C and D, with the result of qualitative analysis

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kształt cząstek proszku ma istotny wpływ na prasowalność proszku. Proszki o cząstkach sferoidalnych prasuje się o wiele trudniej niż proszki o rozbudowanej powierzchni. W celu polepszenia prasowalności proszku należy zastosować środek poślizgowy. Na prasowalność proszku wpływ ma również metoda mieszania proszków ze środkiem poślizgowym. Otrzymanie odpowiedniej wypraski wiąże się również z zastosowaniem właściwego ciśnienia prasowania. Zbyt duże ciśnienie prasowania powoduje pękanie wyprasek, natomiast zbyt małe obsypywanie się proszku. Dzięki odpowiedniemu dostosowaniu m.in. temperatury spiekania można sterować porowatością wytwarzanych spieków. Im wyższa temperatura spiekania tym porowatość otrzymywanych spieków jest mniejsza, co przekłada się na większą gęstość otrzymanych spieków i własności mechaniczne. Wykonane obrazy mikroskopowe spieków wykazują, że porowatość występuje również w rdzeniu próbek, co niestety będzie obniżać własności wytrzymałościowe implantów stomatologicznych. Ponadto własności mechaniczne będzie obniżać również siatka tlenków powstających na powierzchni cząstek proszku podczas spiekania. W celu eliminacji tego zjawiska należałoby odpowiednio dobrać warunki spiekania. Niemniej jednak zastosowana metoda formowania i spiekania proszków umożliwi wytwarzanie implantów o porowatej strukturze, która łatwiej łączy się z tkanką kostną.

LITERATURA

1. J. Leżański, Proszki metali i wysokotopliwych faz – metody wytwarzania, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1994.
2. L.A. Dobrzański, G. Matula, Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, Open Access Library 8(14) (2012) 1-156.
3. PN-EN ISO 3252, Metalurgia proszków – Słownictwo.
4. J.R. Dąbrowski, Spiekane biomateriały na bazie stopu Co-Cr-Mo, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
5. M. Jurczyk, J. Jakubowicz, Bionanomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2008.
6. B. Surowska, Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin, 1997.
7. H.H. Brandt, Wprowadzenie do implantologii, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 1998.
8. B. Koeck, W. Wagner, Implantologia, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2004.
9. A. Valenti, M. Wrzuś-Wieliński, Implant ramowy podokostnowy jako alternatywna metoda w chirurgii implantologicznej w trudnych sytuacjach – opis przypadku, *Implants* 4 (2013) 6-10.
10. strona internetowa: <http://www.arcam.com> [online: 22 grudnia 2014].
11. J. Nowacki, Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2005.