

# ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ Co-Cr

Поволяева Е. А.<sup>1\*</sup>, Астахов И. И.<sup>1</sup>, Озеров М. С.<sup>1</sup>, Жеребцова Н. Ю.<sup>1</sup>,  
Санин В. В.<sup>2</sup>, Шайсултанов Д. Г.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение  
Высшего Образования «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород

<sup>2</sup>Лаборатория «Деформационно-термические процессы» НИТУ «МИСиС»,  
г. Москва

\*Email: povolyaeva@bsu.edu.ru

**Аннотация.** В работе представлены исследования изменения микроструктуры и механических свойств сплава  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1Co_{0.5}$  путем добавления в него небольшого количества Si, концентрация которого варьировалась от 0,5 до 1 ат.%. Структура и механические свойства сплавов изучались в литом состоянии. Микроструктура сплава  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1Co_{0.5}$  (без Si) двухфазная: ГЦК – матрица и 5% ГП фазы. Добавление Si приводит к выделению фазы Лавеса (C14). Сплав без Si обладает высокой прочностью 936 МПа и пластичностью 13%. Добавление Si в количестве от 0,5 ат.% до 1 ат.% приводит к снижению механических свойств в интервале от 878 до 818 МПа (предел прочности), от 9 до 7 % (пластичность), соответственно. Обсуждается влияние содержания Si на технологические свойства сплава.

## Введение

Несмотря на большое количество металлов и сплавов, которые производятся в промышленности, лишь немногие из них являются биосовместимыми и могут успешно использоваться в качестве медицинского материала в долгосрочной перспективе. Такие материалы можно разделить на четыре группы в зависимости от основного легирующего элемента и фазового состава: нержавеющие стали, сплавы на основе кобальта, сплавы на основе титана и прочие [1-3]. Самыми популярными сплавами из указанной выше категории являются сплавы на основе Co-Cr, так как они обладают высокой коррозионной стойкостью, биосовместимостью, способны выдерживать значительные нагрузки, подвергаться пластической деформации и др.

Сплавы на основе Co-Cr-Mo – одни из самых широко используемых для стоматологического и биомедицинского применения: в качестве зубных имплантатов, коронок, хирургических инструментов, искусственных тазобедренных суставов и многом другом [4-6]. Известно, что добавление в Co-Cr сплавы небольшого

количества углерода и/или азота оказывает существенное влияние на их механические и трибологические свойства [7-8]. Карбиды стабилизируют гранецентрированную кубическую матричную фазу, т. е.  $\alpha$ -фазу, уменьшают долю  $\varepsilon$ -фазы и дефекты упаковки [9]. Тунтхавирун и соавторы установили, что концентрация Si выше 1 ат.% играет роль при формировании интерметаллидной фазы сплавов Co–Cr–Mo–xSi, наличие которой значительно снижает пластичность экспериментальных сплавов, однако, улучшает твердость, которая растет пропорционально доле интерметаллидной фазы [10]. Добавление кремния также применяется для получения высококачественных отливок стоматологических сплавов на основе Co-Cr и Ni-Cr за счет снижения температуры плавления [11-13].

Основная задача исследования - расширение набора сплавов на основе системы Co-Cr с высокими показателями прочности и пластичности при комнатной температуре, позволяющими изготавливать съемные/несъемные зубные протезы. Целью исследования является получение сплава с улучшенными технологическими свойствами, с высокими показателями предела прочности 900 - 929 МПа, предела текучести – 600-705 МПа и пластичностью на растяжение 11-15 % при комнатной температуре.

### Материалы и методы исследований

Слитки сплавов получены методом вакуумного дугового переплава с нерасходуемым электродом. Для переплава использовалась установка Edmund Buehler Arc Melter 200. Исходная смесь чистых металлов загружалась в водоохлаждаемую изложницу из чистой меди и переплавлялась электрической дугой. В качестве исходных материалов использовались элементы, указанные в таблице 1:

Таблица 1. Используемые элементы и их чистота.

Элемент	Чистота
Кобальт (Co)	не менее 99,95% масс.
Хром (Cr)	не менее 99,99 % масс
Марганец (Mn)	не менее 99,8% масс
Молибден (Mo)	не менее 99,95% масс
Вольфрам (W)	не менее 99,95 % масс
Углерод (C)	не менее 99,95 % масс
Кремний (Si)	не менее 99,999 % масс

Для получения требуемого состава исходные материалы взвешивались с использованием высокоточных весов, а затем смешивались в специальной посуде. В ходе переплава ток электрической дуги доводился до 350-400 А для обеспечения полного расплавления используемых элементов. В расплавленном состоянии слиток находился 50-60 секунд, затем осуществлялась кристаллизация в изложнице. Для обеспечения химической однородности каждый слиток переплавлялся не менее 20 раз, между каждым циклом переплава слиток переворачивался с использованием специального манипулятора. Слитки имели гладкую блестящую поверхности, их размеры составляли  $\sim 12 \times 18 \times 50$  мм<sup>3</sup>.

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась следующим образом: шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5 фирмы StruersA/S (Дания) и электролитическая полировка в растворе 90% CH<sub>3</sub>COOH и 10% HClO<sub>4</sub> при напряжении 29 В, в течение 20 секунд при комнатной температуре. Для исследования структуры полученных сплавов применялась сканирующая электронная микроскопия с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 200 3D и FEI Quanta 600 FEG. Съёмку проводили в режиме дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. EBSD съёмка велась с использованием специальной камеры в режиме дифракции обратного рассеяния электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и при шаге съёмки 0,3 мкм. Данные EBSD были собраны и проанализированы с использованием системы TexSEM Laboratories (TSL OIM Analysis 6).

Образцы были подвергнуты растяжению до разрыва с начальной скоростью деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> при комнатной температуре (25°C). Испытания проводились на испытательной машине фирмы Instron в атмосфере воздуха.

### **Результаты исследований и обсуждение**

На рис.1 (а) представлены полученные слитки сплава Co<sub>63.5</sub>Cr<sub>29</sub>Mo<sub>5</sub>Mn<sub>1</sub>W<sub>1</sub>C<sub>0.5</sub>. Установлено, что добавление в сплав кремния (от 0,5 до 1 ат.%) приводит к улучшению технологических свойств (рис. 1 (б)). Поверхность сплава без содержания кремния после индукционной плавки покрыта оксидным слоем, обогащенным Со и

Ср, видно, что добавление в сплав 1 ат.% Si значительно подавляет образование оксидного слоя.



Рис. 1. Внешний вид слитков сплава  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1C_{0.5}$ , полученных методом вакуумного дугового переплава (а) и слитки сплавов с различной концентрацией Si (0-1 ат.%), подвергнутые последующей индукционной плавке (б).

### Микроструктура и фазовый анализ

На рис. 1 представлены изображения микроструктуры сплавов  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1C_{0.5}$  и  $Co_{62.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1Si_1C_{0.5}$  в литом состоянии. В микроструктуре сплавов  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1C_{0.5}$  и  $Co_{62.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1Si_1C_{0.5}$  в исходном состоянии наблюдается островковое распределение частиц вторых фаз (рис. 1 а,б), внутри которых сформировано эвтектическое строение.

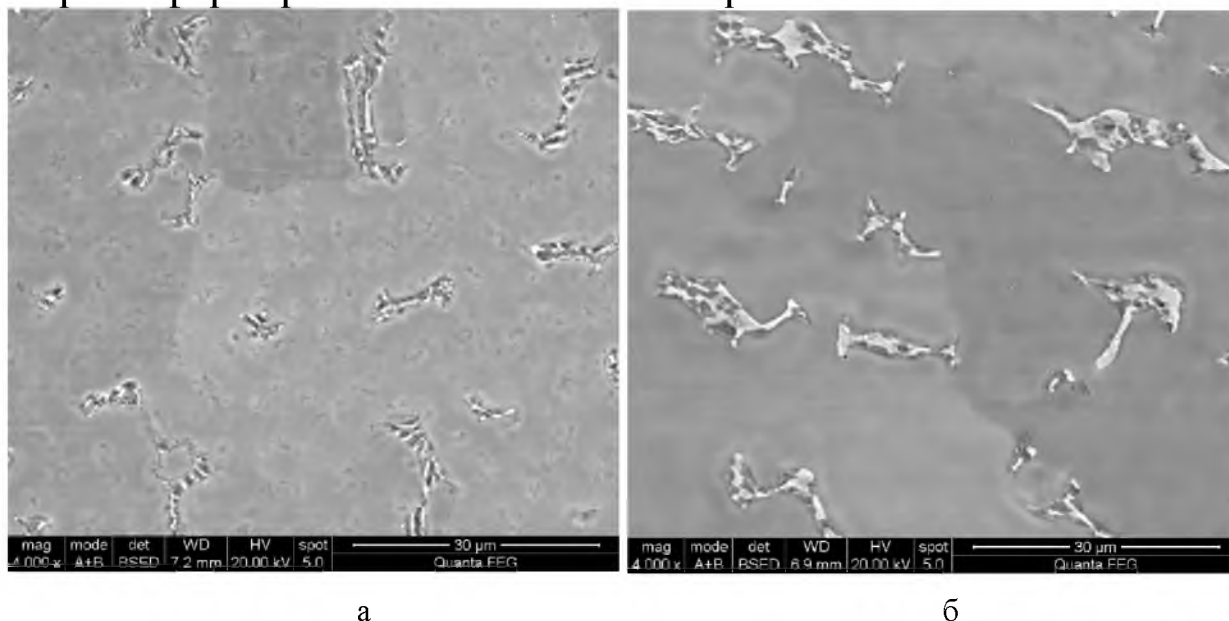


Рис. 2. Микроструктура сплавов  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1C_{0.5}$  (а) и  $Co_{62.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1Si_1C_{0.5}$  (б) после вакуумно-дуговой плавки.

С помощью EBSD анализа установлено, что сплав без добавления Si является двухфазным – матричная  $\alpha$  Co-Cr фаза (ГЦК), доля которой составляет ~95% и  $\epsilon$  Co-Cr фаза (ГП). Добавление в сплав 1 ат.% Si приводит к формированию трёхфазной структуры: матричная  $\alpha$  -Co-Cr фаза (~94%),  $\epsilon$  -Co-Cr фаза (~0,5%) и фаза Лавеса типа C14 (ГП) ~2%.

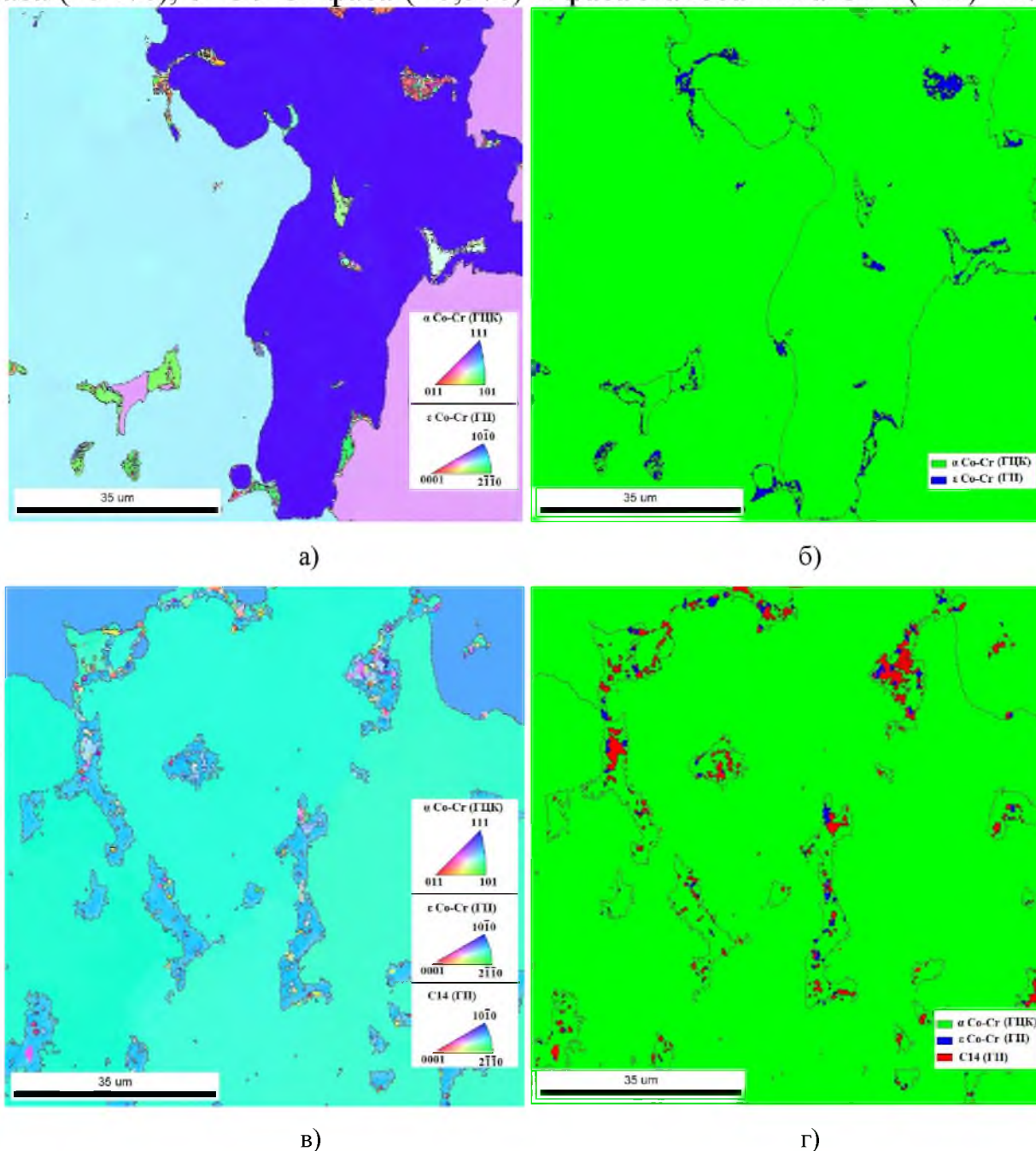


Рис. 3. EBSD -IPF изображение микроструктуры и фазового состава сплавов  $\text{Co}_{63.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{C}_{0.5}$  (а, б) и  $\text{Co}_{62.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{Si}_1\text{C}_{0.5}$  (в, г).

### Механические свойства

На рис. 4 изображены кривые после испытаний на растяжение при комнатной температуре сплавов с содержанием Si от 0,5 до 1 ат.%.

Максимального предела прочности (936 МПа) и пластичности 13% достигает сплав  $\text{Co}_{63.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{C}_{0.5}$ , добавление Si приводит к выделению небольшой доли фазы Лавеса, которая охрупчивает сплав, из-за чего следует как снижение предела прочности, так и пластичности. Можно выделить поведение сплава с концентрацией Si 0,7 ат.%, прочность которого остается практически на уровне сплава без Si, однако пластичность снижается до 8%. Результаты механических свойств представлены в таблице 3.

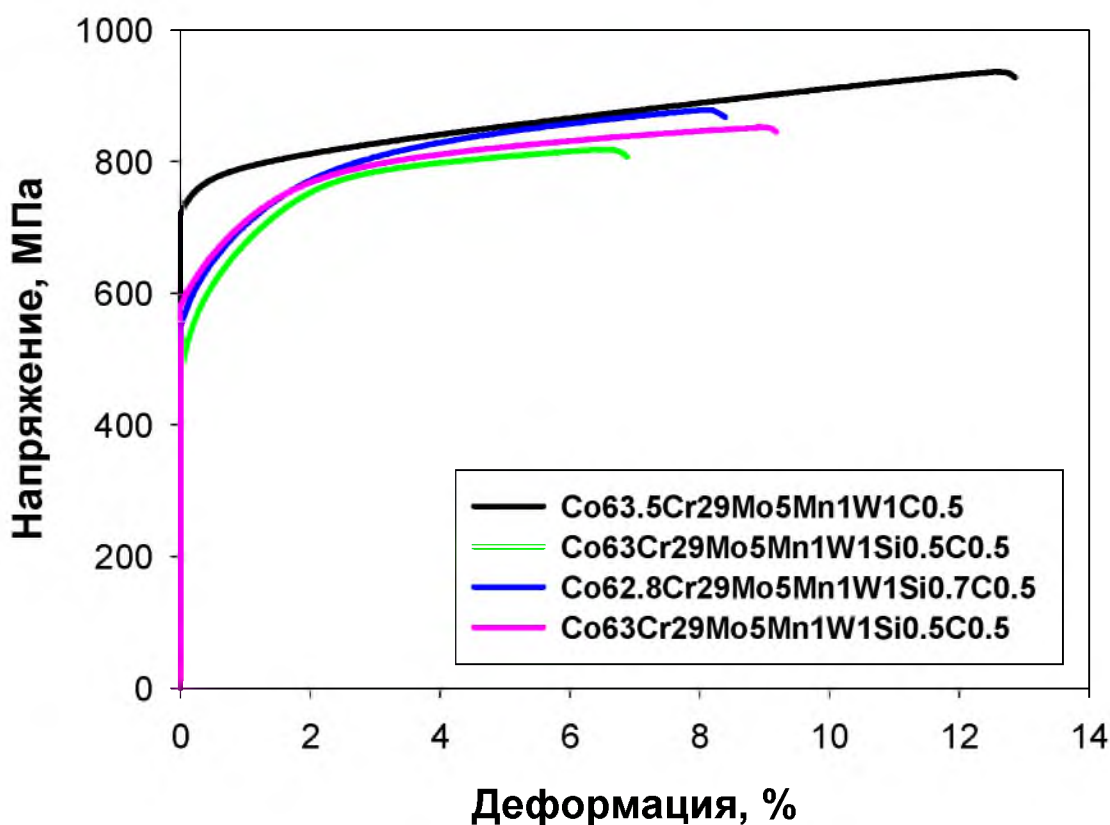


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация сплава  $\text{Co}_{63.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{C}_{0.5}$  с различным содержанием Si.

Таблица 2. Механические свойства.

Сплав	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
$\text{Co}_{63.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{C}_{0.5}$	751	936	13
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$	552	818	7
$\text{Co}_{62.8}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{Si}_{0.7}\text{C}_{0.5}$	600	878	8
$\text{Co}_{62.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{Si}_1\text{C}_{0.5}$	618	852	9

Сплав  $\text{Co}_{63.5}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_5\text{Mn}_1\text{W}_1\text{C}_{0.5}$  в литом состоянии имеет двухфазную структуру  $\alpha$  и  $\epsilon$  Co-Cr. Добавление в сплав Si до 1 ат.%

приводит к выделению фазы Лавеса типа C14. Наличие интерметаллидной фазы согласуется с результатами Шайда и Д'Оливера, в работе [14], которые исследовали влияние технологии обработки на микроструктуру сплава CoCrMoSi. Доля фазы Лавеса в структуре сплава Co-Cr-Mo-Si составила более 50%, что значительно повлияло на увеличение температурной стабильности и износостойкости. При этом, Тунтавирун и Чива в работе [10] установили, что в сплаве Co-Cr-Mo-(x)Si изменение концентрации Si от 0,1 до 5 масс.% играло роль в эволюции интерметаллидной фазы. Увеличение концентрации Si способствовало образованию большей доли интерметаллидной фазы, её наличие значительно снижало пластичность, однако твердость была повышена, что также соответствует полученным результатам в нашей работе. Таким образом приемлемая концентрация Si в сплавах на основе Co-Cr должна варьироваться от 0,1 до 1 масс.%. Анализ результатов микротвердости по Виккерсу исследуемых сплавов показывает, что сплав  $Co_{63.5}Cr_{29}Mo_5Mn_1W_1C_{0.5}$  (без кремния) обладает высокой микротвердостью  $\sim 399$  HV, добавление в сплав кремния от 0,5 до 0,7 масс.% ее снижают на  $\sim 25$  HV. Увеличение концентрации Si до 1 масс.% приводит к росту микротвердости до 385 HV. Несмотря на некоторое снижение механических свойств, добавление кремния благоприятно влияет на технологические свойства сплава, что позволяет рассматривать его в качестве медицинского (стоматологического) материала для изготовления съемных/несъемных зубных протезов.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от "24" июня 2021г. № 075-11-2021-046 (ИГК 000000S407521QLP0002) с АО «ОЭЗ «ВладМиВа» по комплексному проекту "Организация высокотехнологичного производства экспортноориентированных медицинских изделий на основе инновационных конструкционных материалов с целью импортозамещения на базе разработанных технологий", при участии НИУ «БелГУ» в части выполнения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".*

#### Литература

1. Q. Chen, G. A.Thouas, Metallic implant biomaterials, Materials Science and Engineering: R: Reports, V. 87, 2015, pp. 1-57.

2. M.V. Loktionova, A.G. Zhakhbarov, A.V. Yumashev, A.S. Utyuzh, I.V. Nefedova Rehabilitation of patients with total mandible defects // *The USA Journal of Applied Sciences*. – 2016. – № 2. – С. 10–12.
3. А.В. Севбитов, Н.Е. Митин, А.С. Браго, К.С. Котов, М.Ю. Кузнецова, А.В. Юмашев, Д.В. Михальченко, В.Э. Тихонов, А.А. Шакарьянц, Е.С. Перминов, Основы зубопротезной техники // – Ростов-на-Дону.: Феникс, 2016, – 332 с.
4. T. Narushima, S. Mineta, Y. Kurihara, K. Ueda (2013) Precipitates in biomedical Co-Cr alloys. *JOM* 65:489–504.
5. T. Narushima (2010) New-generation metallic biomaterials. In: Niinomi M (ed) *Metals for biomedical devices*. Woodhead, Cambridge, pp 355–378.
6. Y. S. Al Jabbari. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont* 2014; 6:138-45.
7. K.K. Wang, R.M. Berlin, L. J. Gustavson (1999) A dispersion strengthened Co-Cr-Mo alloy for medical implants. In: Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R (eds) *Cobalt-based alloys for biomedical applications*, ASTM STP 1365. ASTM International, West Conshohocken, pp 89–97.
8. M. Podrrez-Radziszewska, K. Haimann, W. Dudzinski, M. Morawska-Soltysik, Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy. *Archives of Foundry Engineering*, 10/3 (2010), 51 – 59.
9. G. Bellefontaine, The corrosion of CoCrMo alloys for biomedical applications, MSc thesis, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Jan 2010.
10. P. Tunthawiroon, A. Chiba, Effects of Si concentrations on microstructure and mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo alloys. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 635 (2019).
11. R.M. De Melo, A.C. Travassos, M.P. Neisser. Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 93 (2005), pp. 64-69.
12. B. Henriques, D. Soares, F.S. Silva. Influence of preoxidation cycle on the bond strength of CoCrMoSi – porcelain dental composites. *Mater. Sci. Eng. C*, 32 (2012), pp. 2374-2380.
13. K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba. Surface characterisation of Ni-free Co–Cr–W-based dental alloys exposed to high temperatures and the effects of adding silicon. *Corros. Sci.*, 94 (2015), pp. 411-419.
14. A. Scheid, S. C. M. D'Oliveira, Effect of processing on microstructure and properties of CoCrMoSi alloy. *Regular Articles Mat. Res.* 16 (6), 2013.