

Лабораторная работа №6

ПОРОШКОВЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ «Co-Cr»

Цель работы: изучить химический состав, свойства и области применения порошковых материалов на основе «Co-Cr».

Приборы и материалы: образцы порошковых материалов на основе «Co-Cr», микроскоп металлографический, фотоаппарат, компьютер.

Теоретическая часть

Кобальт (Co, Cobaltum) – химический элемент VIII группы в периодической системе химических элементов с атомным номером 27, твердый вязкий блестящий голубовато-серый металл, относится к тяжелым металлам. Плотность равна $8,9 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}=1493^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=2957^\circ\text{C}$. В земной коре содержание Co равно $4 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Данный металл входит в состав более 30 минералов. К ним относятся каролит CuCo_2S_4 , линнеит Co_3S_4 , кобальтин CoAsS , сфериокобальтит CoCO_3 , смальтит CoAs_2 и другие. В морской воде приблизительно $(1-7) \cdot 10^{-10}\%$ Co.

Кобальт является износостойким жаропрочным металлом, что определяет его применение в качестве легирующей добавки к сталям и сплавам с целью улучшения их свойств, а также материала для нанесения износостойких покрытий. Помимо этого данный металл используется в постоянных магнитах благодаря высокому сопротивлению размагничиванию.

Современная промышленность выпускает несколько марок данного металла:

K0, K1A, K1A, K1, K2 – металлический кобальт, содержание Co составляет не менее 99,98% для марки K0 и не менее 98,3% для K2. Указанные марки выпускаются в виде слитков, катодных листов, полос и пластин. В качестве способа производства применяется электролиз или рафинирование.

ПК-1у – металлический кобальт с содержанием указанного химического элемента Co не менее 99,35%. Данная марка выпускается в виде порошка, полученного с помощью электролиза.

Достоинства кобальта:

- обладает хорошей жаропрочностью;
- имеет высокую износостойкость и твердость, в том числе и при высоких температурах;
- обладает высокой стойкостью к размагничиванию даже при повышенных температурах и механических нагрузках.

Недостаток кобальта:

- имеет высокую стоимость.

Кобальт в виде порошка используют в основном в качестве добавки к сталям. При этом повышается жаропрочность стали, улучшаются ее механические свойства (твердость и износостойчивость при повышенных температурах). Данный металл входит в состав твердых сплавов, из которых изготавливается быстрорежущий инструмент. Один из основных компонентов твердого сплава – карбид вольфрама или титана – спекается в смеси с порошком металлического кобальта. Именно Co улучшает вязкость сплава и уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам. Так, например, резец из суперкобальтовой стали (18% Co) оказался самым износостойчивым и с лучшими режущими свойствами по сравнению с резцами из ванадиевой стали (0% Co) и кобальтовой стали (6% Co). Также кобальтовый сплав может использоваться для защиты от износа поверхностей деталей, подверженных большим нагрузкам. Твердый сплав способен увеличить срок службы стальной детали в 4...8 раз.

Также стоит отметить магнитные свойства кобальта. Данный металл способен сохранять эти свойства после однократного намагничивания. Магниты должны иметь

высокое сопротивление к размагничиванию, быть устойчивыми по отношению к температуре и вибрациям, легко поддаваться механической обработке. Добавление кобальта в стали позволяет им сохранять магнитные свойства при высоких температурах и вибрациях, а также увеличивает сопротивление размагничиванию. Так, например, японская сталь, содержащая до 60% Со, имеет большую коэрцитивную силу (сопротивление размагничиванию) и всего лишь на 2...3,5% теряет магнитные свойства при вибрациях. Магнитные сплавы на основе кобальта применяют при производстве сердечников электромоторов, трансформаторов и в других электротехнических устройствах.

Стоит отметить, что кобальт также нашел применение в авиационной и космической промышленности. Кобальтовые сплавы постепенно начинают конкурировать с никелевыми, которые хорошо зарекомендовали себя и давно используются в данной отрасли промышленности. Сплавы, содержащие Со, используются в двигателях, где достигается достаточно высокая температура, в конструкциях авиационных турбин. Никелевые сплавы при высоких температурах теряют свою прочность (при температурах от 1038°C) и тем самым проигрывают кобальтовым.

В последнее время кобальт и его сплавы стали применяться при изготовлении ферритов, в производстве «печатных схем» в радиотехнической промышленности, при изготовлении квантовых генераторов и усилителей. Кобальтат лития применяется в качестве высокоэффективного положительного электрода для производства литиевых аккумуляторов. Силицид кобальта отличный термоэлектрический материал и позволяет производить термоэлектродгенераторы с высоким КПД. Соединения Со, введенные в стекла при их варке, обеспечивают красивый синий (кобальтовый) цвет стеклянных изделий.

Современная промышленность выпускает разнообразную продукцию из кобальта. Наиболее распространены кобальтовый порошок, слитки и пластины. Для специальных целей также производится кобальтовая проволока. Указанная продукция применяется в случаях, когда необходим материал, имеющий высокие показатели износостойкости и жаропрочности или высокое сопротивление размагничиванию.

Кобальт-хромовые сплавы традиционно применяются в медицине при изготовлении зубных и суставных протезов.

Эти сплавы обычно содержат кобальт (55...65%) и хром (до 30%). Другие основные легирующие элементы — молибден (4...5%) и реже титан (5%). Кобальт и хром формируют твердый раствор с содержанием хрома до 30%, что является пределом растворимости хрома в кобальте; избыток хрома образует вторую хрупкую фазу.

В целом, чем выше содержание хрома, тем устойчивее сплав к коррозии. Поэтому производители стараются максимально увеличить количество хрома, не допуская образования второй хрупкой фазы. Молибден вводят для образования мелкозернистой структуры материала путем создания большего количества центров кристаллизации во время процесса затвердевания. Это имеет дополнительное преимущество, так как молибден вместе с железом дают существенное упрочнение твердого раствора. Тем не менее, зерна имеют довольно большие размеры, хотя их границы очень трудно определить из-за грубой дендритной структуры сплава. Углерод, присутствующий только в небольших количествах, является чрезвычайно важным компонентом сплава, поскольку незначительные изменения в его количественном содержании могут существенно изменить прочность, твердость и пластичность сплава.

Углерод может сочетаться с любым другим легирующим элементом с образованием карбидов. Тонкий слой карбидов в структуре может значительно повысить прочность и твердость сплава. Однако слишком большое количество карбидов может привести к чрезмерной хрупкости сплава. Это представляет проблему для зубного техника, которому необходимо гарантировать, что во время плавки и литья сплав не абсорбировал излишнее количество углерода. Распределение карбидов также зависит от температуры литья и степени охлаждения, т.к. единичные кристаллы карбидов по границам зерен лучше, чем их сплошной

слой вокруг зерна (скелетообразное строение). На рис. 1 приведена диаграмма состояния сплавов системы «Co-Cr».

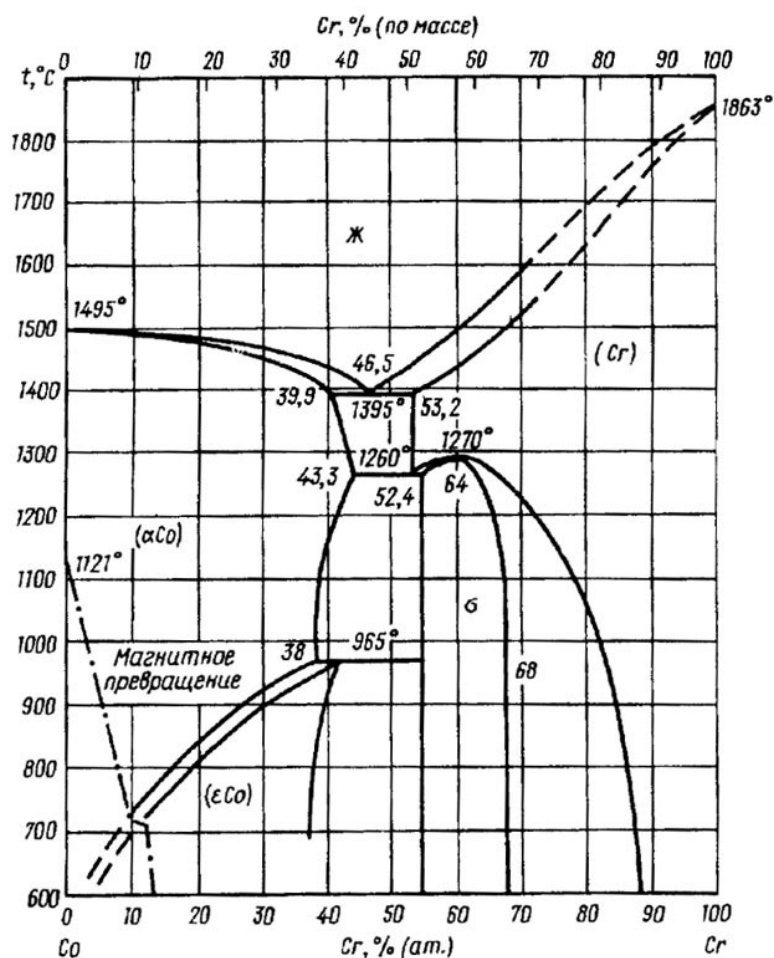


Рис. 1. Диаграмма состояния системы кобальт-хром

Для зубного техника работа с этими сплавами труднее, чем с золотосодержащими сплавами, поскольку перед литьем, их нужно нагреть до очень высоких температур. Температура литья этих сплавов в пределах 1500...1550°C, а связанная с ней литейная усадка равна примерно 2%. Эту проблему в основном решили с появлением оборудования для индукционного литья и огнеупорных формовочных материалов на фосфатной основе.

Точность отливки страдает при таких высоких температурах, что значительно ограничивает использование этих сплавов, в основном для изготовления частичных зубных протезов. Эти сплавы трудно полировать обычным механическим способом из-за их высокой твердости. Для внутренних поверхностей протезов, непосредственно прилегающих к тканям полости рта, применяется метод электролитической полировки, чтобы не снизить качество прилегания протеза, но внешние поверхности приходится полировать механическим способом.

Преимущество такого способа в том, что чисто отполированная поверхность сохраняется более длительное время, что является существенным достоинством для съемных зубных протезов.

Недостаток пластичности, усугубляемый включениями углерода, представляет собой особую проблему, и в частности потому, что эти сплавы склонны к образованию пор при литье. При сочетании эти недостатки могут приводить к поломкам кламмеров съемных протезов. Тем не менее, существует несколько свойств этих сплавов, которые делают их почти идеальными для изготовления каркасов частичных зубных протезов.

Модуль упругости «Co—Cr» сплава равен 250 ГПа. Такой высокий модуль упругости имеет преимущество в том, что протез, и особенно плечи кламмера, могут быть изготовлены

с более тонким поперечным сечением, сохраняя при этом необходимую жесткость. Сочетание такого высокого показателя модуля упругости с плотностью, которая приблизительно вполтину ниже, чем у золотосодержащих сплавов, значительно облегчают вес отливок. Это, несомненно, большое преимущество для комфортности пациента.

Добавление хрома обеспечивает получение коррозионностойких сплавов, которые применяют для изготовления многих имплантатов, включая бедренные и коленные суставы. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что эти сплавы обладают высокой степенью биосовместимости.

Некоторые сплавы также содержат никель, который добавляют производители при получении сплава для усиления вязкости и снижения твердости. Однако никель известный аллерген, и его применение может вызывать аллергические реакции слизистой полости рта.

CobaltChrome MP1 — это смесь металлической пудры, из которой при помощи металлической 3D-печати производятся детали из высоколегированного сплава кобальта, хрома и молибдена. Этот сплав характеризуется отличными механическими свойствами (прочность, жесткость и т. д.), устойчивостью к коррозии и термостойкостью. Подобные сплавы обычно применяют в биомедицинской сфере для создания имплантов (гораздо чаще в Северной Америке, нежели в Европе), а также, например, в аэрокосмической отрасли, когда детали должны выдерживать очень высокие температуры. В табл. 1 приведен химический состав сплава CobaltChrome MP1.

Таблица 1

Химический состав сплава CobaltChrome MP1, масс.%

Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	C	Ni
			не более				
60-65	26-30	5-7	1,0	1,0	0,75	0,16	0,1

Удельная плотность при стандартных параметрах примерно 100%, плотность при стандартных настройках 8.3 г/см³.

Детали, выращенные из этого металлического порошка, не содержат никель, стерилизуемы и подходят для биомедицинского применения. Они также отличаются мелкой равномерной кристаллической зернистостью поверхности. Этот металлический порошок для 3D-печати подходит для различных применений, например, для создания функциональных металлических прототипов, малых серий изделий, индивидуализированных изделий и запчастей. При 3D-печати на стандартных настройках изделия будут обладать изотропностью механических свойств. Изделия, напечатанные из порошка CobaltChrome MP1, можно подвергать механической обработке, электроэрозийной, сварке, обдуть микродробью, полировать и грунтовать при необходимости.

Применение CobaltChrome MP1:

- прототипирование биомедицинских имплантов, например, спинальный, коленный, тазовых костей, пальцев, зубных (это использование возможно только после прохождения соответствия в стране, где планируется изготовление имплантов);
- для изготовления деталей, которые будут использоваться в условиях высокой температуры (500...1000 °C) и будут обладать высокими антикоррозийными свойствами (лопатки турбореактивных и газотурбинных двигателей);
- для создания изделий с тонкими частями, такими как тонкие стенки, шпильки и т.д., которые требуют особо высокую прочность и жесткость.

Механические свойства деталей:

- Предел прочности на разрыв 1200 МПа;

- Относительное удлинение 8...20%;
- Модуль упругости 190 ГПа;
- Твердость 35...45 HRC.

Сплав UDIMET L-605 отличается хорошей формоизменяемостью, высокой прочностью до 816°C и хорошей стойкостью к окислению при температурах до 1093 °С. Сплав также обладает высокой стойкостью к сульфидированию и износостойкостью. Используется для изготовления термостойких элементов авиационных и газовых турбин, гильз двигателя внутреннего сгорания, промышленных муфельных печах, печах для обжига и сушки, а также для других изделий, которые работают при средних нагрузках в условиях окисления при высоких температурах. Плотность сплава составляет 9,13 г/см³, интервал плавления 1330...1410 °С. Химический состав сплава приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав сплава UDIMET L-605, масс.%

Co	W	Cr	Ni	C	Fe	Mn	Si	S
					не более			
основа	14-16	19-21	9-11	0,05-0,15	3	2	0,4	0,03

На рис. 2 приведены основные механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры испытаний.

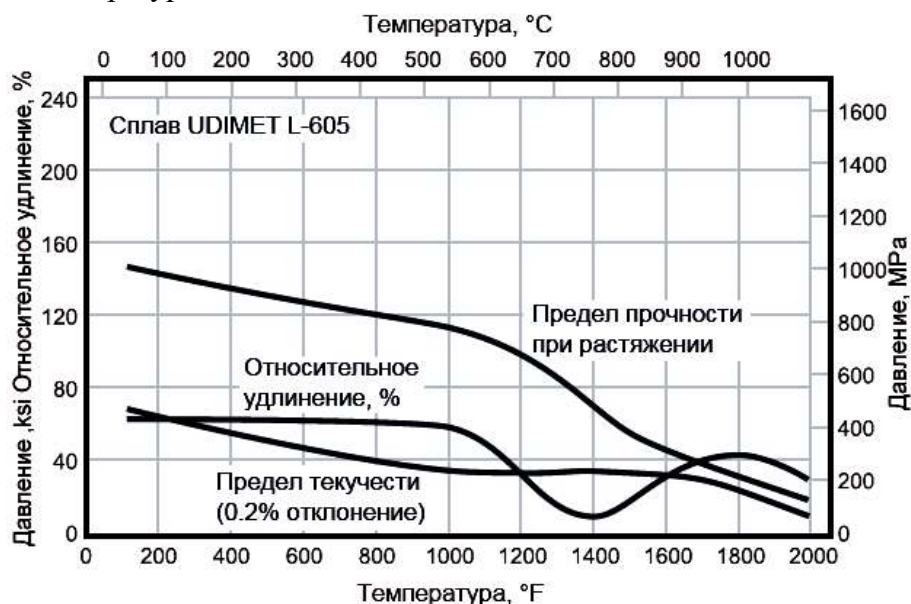


Рис. 2. Механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры.

Сплавы на основе кобальт-хром имеет следующие *преимущества*:

- ✓ в процессе изготовления в его структуре не происходит изменений. Сырье не подвержено загрязнению в процессе плавления;
 - ✓ не происходит потеря физико-химических свойств из-за отсутствия значительного термического воздействия. В процессе изготовления исключается перегрев заготовки и инструментария;
 - ✓ изделия практически не дают усадки, что исключает появление микротрещин.
- Материал обладает сопротивляемостью, исключая развитие коррозии и процессов окисления;
- ✓ состав сплава не тускнеет в течение длительного времени, и имеет небольшой вес в сравнении с конструкциями из платины или золота. Изделия хорошо штампуются и паяются между собой;

✓ небольшая стоимость дает возможность протезироваться людям с различным материальным достатком.

К недостаткам изделий из хрома и кобальта относят:

✓ возможность развития гальванического синдрома. В этом случае у пациента появляется привкус кислого во рту, возникают дискомфортные ощущения при принятии пищи. Устранить данную симптоматику можно только путем снятия протеза;

✓ низкий эстетический показатель. Изделия не используются при протезировании резцов фронтального ряда;

✓ длительное ношение может стать причиной изменения цвета десневой поверхности (приобретает синий оттенок), которая соприкасается с установленной коронкой или мостовидным протезом.

Практическая часть

1. Получить у преподавателя образцы пороков на основе «Co-Cr».
2. При помощи микроскопа установить дисперсность и морфологию полученных порошков.
3. Оформить отчет с описанием полученных фотографий.
4. Сделать вывод о морфологии и размерах частиц.

Контрольные вопросы

1. Расскажите об основных сведениях о кобальте.
2. Какими основными свойствами обладает кобальт?
3. Какие марки кобальта выпускает промышленность? Какая продукция из него выпускается?
4. Перечислите достоинства и недостатки кобальта.
5. Для каких целей служит кобальт?
6. Какие существуют сплавы на основе кобальта?
7. Какие легирующие элементы добавляют в кобальтовые сплавы? Каково их назначение?
8. Какие фазы присутствуют на диаграмме состояния системы кобальт-хром?
9. Какими свойствами обладает сплав CobaltChrome MP1? Какие в нем легирующие элементы? Область применения этого сплава.
10. Расскажите о сплаве UDIMET L-605.
11. Какими достоинствами и недостатками обладают сплавы «Co-Cr»?