

Zliatiny kobaltu

Prof. Ing. Peter Palček

Katedra materiálového inžinierstva

Typy Co zliatin

- V súčasnosti sa v medicíne používajú štyri typy kobaltových zliatin
- Ich chemické zloženie je charakterizované zastúpením Co, Cr, Ni a Mo
- V obchodnej terminológii sú často pre tieto zliatiny používané názvy Vitallium, Protasul, Zimaloy, Biophase Isodur ap.
- Sú to o zliatiny HS21 (**ASTM F75**, ISO 5832/IV), HS25 (**ASTM F90**, ISO 5832/V), MP35N (**ASTM F562**, ISO 5832/VI), **ASTM F563**.
- Zliatina HS21 (F75) je spravidla používaná v liatom stave, zliatina HS25 (F90) je vhodná na valcovanie za tepla
- Zliatiny MP35N (F562), resp. F563 sú tiež tvárnené a používajú sa menej frekventovane

Chemické zloženie kobaltových zliatin

Prvok	F75 liata	F90 tvárnená	F562 tvárnená	F563 tvárnená
Mn	1,00 max	1,0 až 2,0	0,15	1,0 max
Si	1,0 max	0,4 max	0,15 max	0,5 max
Cr	27 – 30	19 – 21	19 – 21	18 – 22
Ni	1,0 max	9 – 11	33 – 37	15 – 25
Mo	5,0 – 7,0	9 – 10,5	3 – 4	-
C	0,35 max	0,05 – 0,15	0,025 max	0,05 max
Fe	0,75 max	3,0 max	1,0 max	4 – 6
P	-	0,04 max	0,015 max	-
S	-	0,03 max	0,01 max	0,01 max
W	-	14 - 16	-	3 – 4
Ti	-	-	1,0 max	0,5 – 3,5
Co	zvyšok	Zvyšok	Zvyšok	zvyšok

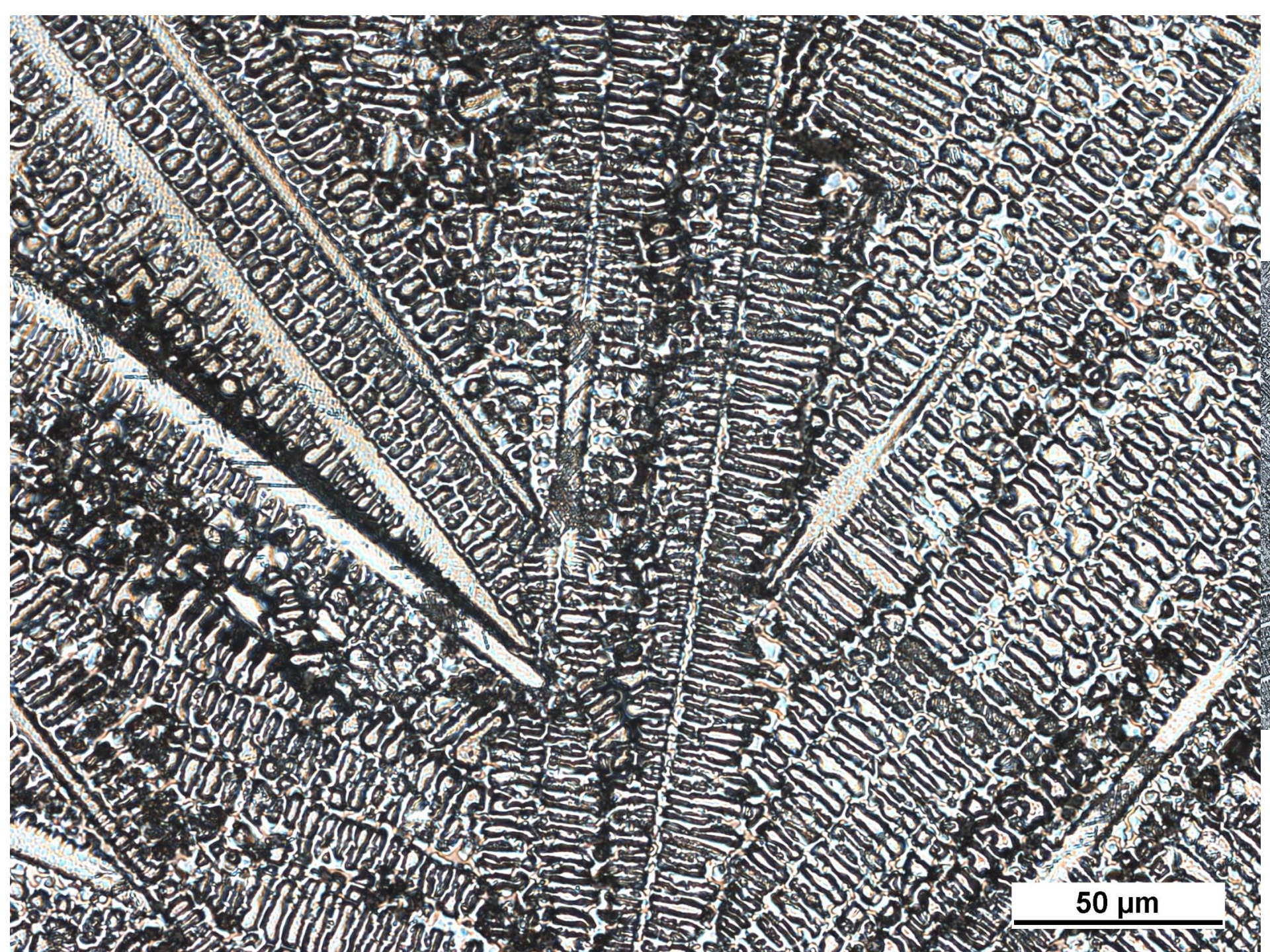
Mechanické vlastnosti kobaltových zliatin

Zliatina a jej stav	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A [%]
F75, liata	655	450	8
F90, žíhaná	896	397	30 - 45
F562, rozpúšťacie žíhanie	793 - 1000	241 - 448	50
F562, deformačne spevnená	1 793 min	1 586 min	8
F563, žíhaná	600	276	50
F563, deformovaná a starnutá	1 000 – 1 586	827 – 1 310	12 – 18

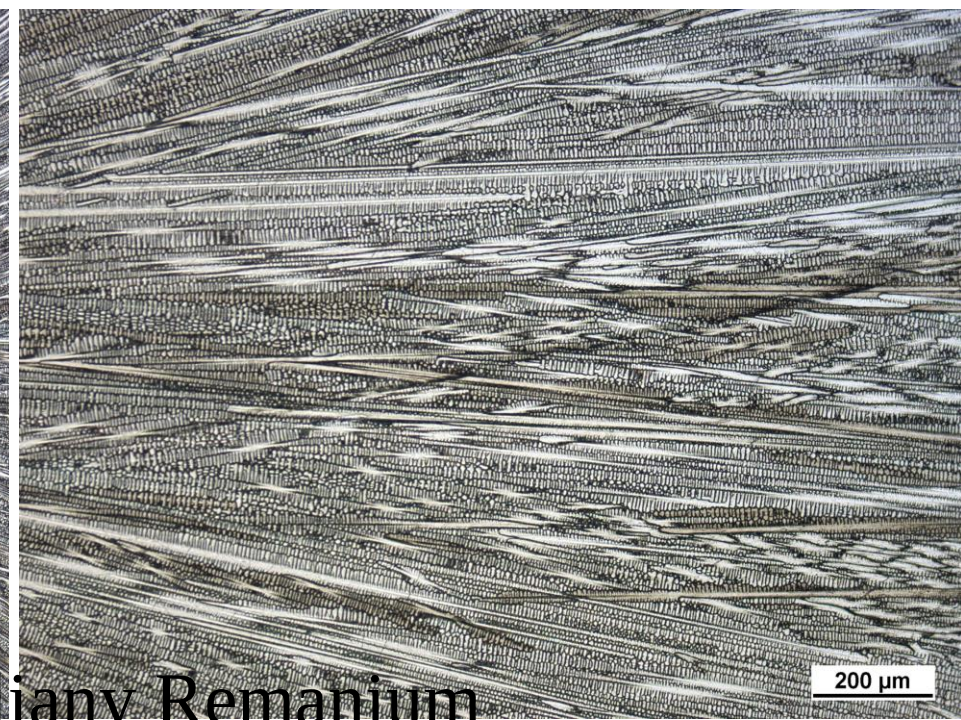
Charakteristika Co zliatin

- V porovnaní s austenitickými nehrdzavejúcimi oceliami majú
 - kobaltové zliatiny podstatne vyššie pevnostné parametre,
 - vyšší modul pružnosti pri zníženej húževnatosti.
- Co-Cr zliatiny majú výraznú koróznú odolnosť, pretože na ich povrchu vzniká pasívna vrstva, tvorená oxidmi chrómu
- Obdobne ako v nehrdzavejúcich oceliach, molybdén zvyšuje koróznú odolnosť
- Určité problémy v Co-Cr zliatinách sa odvíjajú od štruktúrnych heterogenít, pozorovaných predovšetkým v liatych typoch, kde medzidendriticky vylúčené eutektikum pôsobí anodicky v galvanickej reakcii

- V priľahlých dendritických oblastiach môže dôjsť k scitliveniu.
- Dendrity pôsobia veľmi negatívne aj na únavovú pevnosť týchto materiálov.
- Liate a porézne kobaltové zliatiny majú medzu únavy v rozmedzí od 178 do 234 MPa.
- Lepšie vlastnosti majú potom tvárnené
- Pre komplexnejšiu charakterizáciu je potrebné dodať, že kobaltové zliatiny sú ťažšie obrábatel'né ako nehrdzavejúce ocele a sú drahšie.

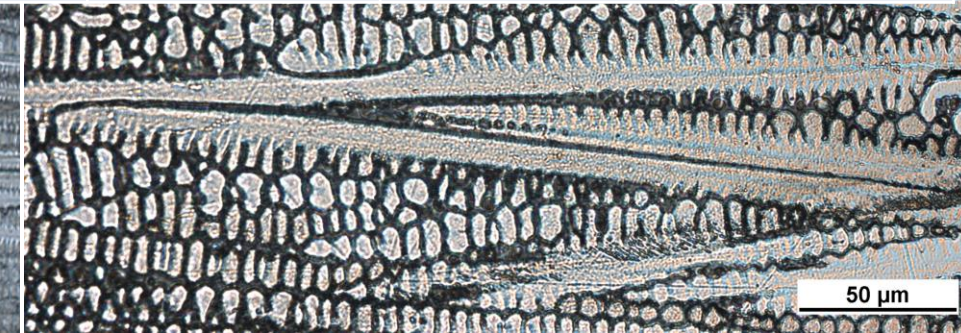


50 μm



Štruktúra zliany Rermanium

Rermanium	Prvok			
	Ni	Cr	Mo	Si
Spektrum (Hm. %)1	55,02	32,08	11,30	1,60



Titán a zliatiny titánu

Prof. Ing. Peter Palček, PhD.

Katedra materiálového inžinierstva

Charakteristika

- Kombinácia vysokej odolnosti voči elektrochemickej korózii, neškodná biologická odozva a relatívne nízky modul pružnosti pri zachovaní dostatočne vysokej pevnosti robia titánové zliatiny veľmi atraktívne pre použitie v ortopedických prípravkoch určených na prenos zaťaženia
- Komerčne čistý titán, na rozdiel od titánových zliatin, nemá dostatočnú pevnosť, aby mohol prenášať zaťaženie a používa sa hlavne na tvorbu povrchových povlakov a dentálnych implantátov
- Pre aplikácie vyžadujúce materiály s vyššími pevnostnými parametrami sú uprednostňované zliatiny Ti
- Najznámejšia je zliatina Ti6Al4V a jej modifikácie, ktoré sú legovaných Fe, prípadne Nb.
- Tieto nové alternatívy sú síce nádejné, ich širšie použitie však vyžaduje bohatšie klinické skúsenosti.

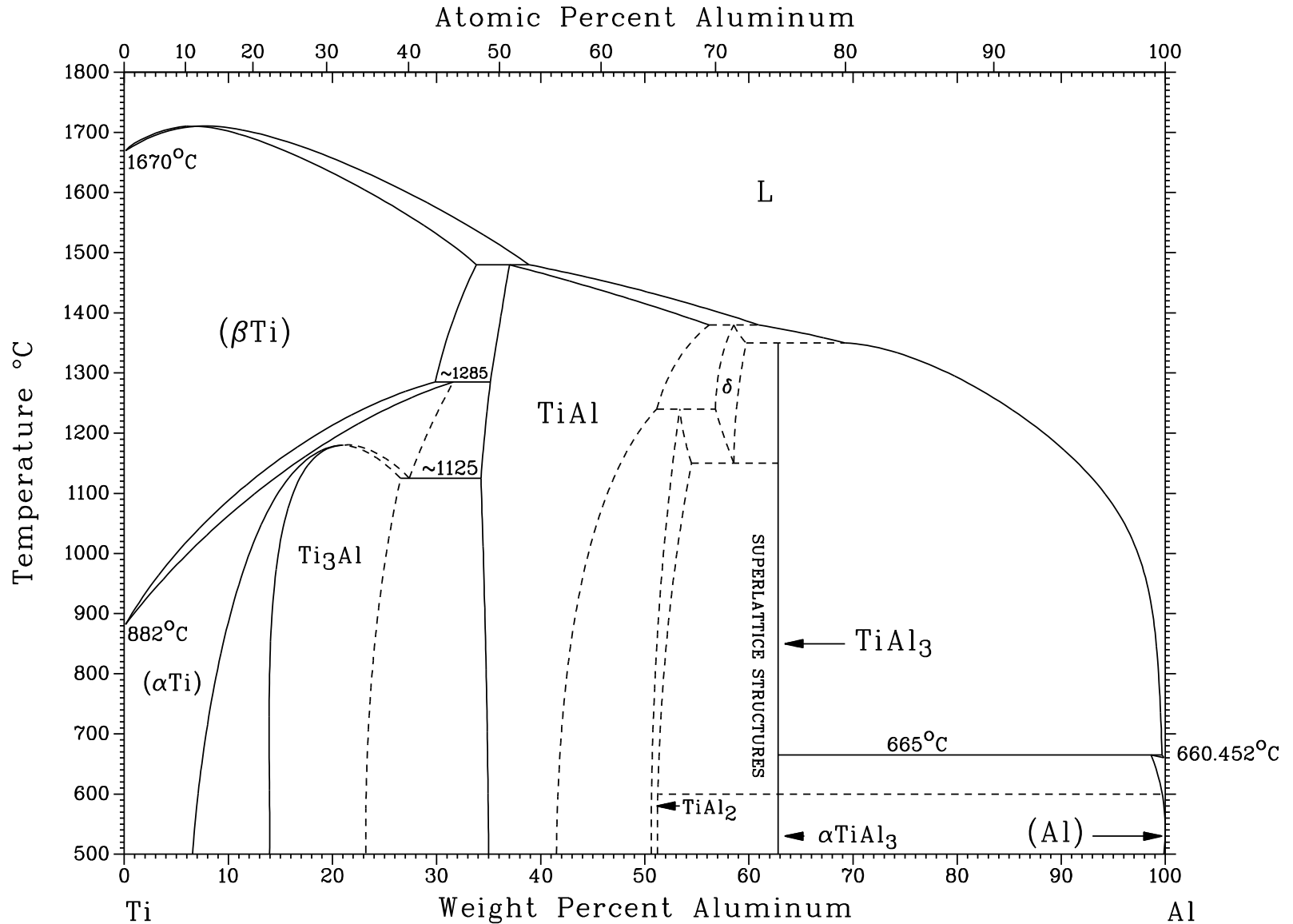
Štruktúra titánovej zliatiny Ti-6Al-4V

- pri izbovej teplote je dvojfázová, tvorená zmesou kryštálov β s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou a fáza α s hexagonálnou mriežkou.
- Pri teplote 975 °C prebieha alotropická premena za vzniku homogénna β fáza.
- V závislosti od spracovania je možné v Ti-Al-V zliatinách klasifikovať 6 typov mikroštruktúr (materiálových modifikácií):
 - ekviaxiálne (**rovnoosé**) zrná,
 - lamelárnu morfológiu,
 - martenzitickú štruktúru,
 - bimodálne,
 - mikroštruktúru po rozpúšťacom žíhaní a starnutí,
 - mikroštruktúru tvorenú po legovaní vodíkom.

Chemické zložennie

Prvok	Ti (ASTM F67)	Ti-6Al-4V (ASTM F136)
N ₂	0,03 max	0,05 max
C	0,10 max	0,08 max
H ₂	0,0125 max	0,012 max
Fe	0,20 max	0,25 max
O ₂	0,18 max	0,13 max
Al	-	5,50 – 6,50
V	-	3,50 – 4,50
Ti	zvyšok	zvyšok

Binárny diagram Ti-Al



Aplikácie v BM

- Pre biomedicínske aplikácie sú používané zliatiny s ekviaxiálnym zrnom, lamelárnou morfológiou, žíhaná a starnutá, prípadne modifikovaná mikroštruktúra, vzniknutá za superpozičného účinku vodíka.
- Kovacie teploty titánových zliatin ležia v intervale od 700 do 950 °C, tepelné spracovanie pod teplotou β prechodu (typicky uskutočňované pri 700 °C) vedie k vzniku ekviaxiálnej mikroštruktúry tvorenej rovnoosími zrnami β fázy s disperziou fázy α vylúčenej po hraniciach primárnych β zrn.
- Optimálna mikroštruktúra s rovnoosým zrnom je charakterizovaná veľmi jemným rozmerom zrna (veľkosť zrna je 3 až 10 μm).
- Táto mikroštruktúra je odporúčaná ASTM F136 pre chirurgické implantáty.

Spracovanie

- Tepelné spracovanie nad teplotou β -prechodu vedie k rozdielnym dosahovaným štruktúram, ktorých morfológia závisí predovšetkým od rýchlosti ochladzovania.
- Dostatočne pomalé ochladzovanie (pec alebo na vzduchu) z oblasti teplôt stabilnej β fázy umožňuje realizáciu difúzných procesov a vzniká lamelárna mikroštruktúra, prípadne mikroštruktúra označovaná ako Widmanstaettenova α alebo acikulárna α štruktúra

- Paralelné lamely α fázy nukleujú prednostne na hraniciach β zŕn, ale i vo vnútri β zŕn a tvoria kolónie, ktorých veľkosť a tvar sú diktované morfológiou zrna pôvodnej β fázy, rýchlosti ochladzovania a obsahom intersticiálnych prvkov.
- Častým tepelným spracovaním je rozpúšťacie žíhanie pri teplotách nepatrne vyšších ako je teplota β prechodu (spravidla 1 000 až 1 050 °C) a následné starnutie v oblasti stability $\alpha+\beta$ (typicky 800 až 950 °C).
- Optimálne spracovanie vedie k vzniku štruktúry, tvorené jemnými lamelkami α v matici rozpadnutej β fázy a je označované ako BUS spracovanie (broken up structure treatment).

- Štvrtý typ mikroštruktúry je spojený s chemickým ovplyvnením štruktúry pomocou vodíka a pozostáva z niekoľkostupňového spracovania, využívajúceho vodík ako dočasný legujúci prvok. Vodík stabilizuje β fázu (znižuje teplotu jej transformácie na α fázu) a pri ochladzovaní dochádza k eutektoidnému rozpadu, za vzniku veľmi jemných, takmer rovnoosých zŕn α fázy (veľkosť pod $1\text{ }\mu\text{m}$, pričom po ich hraniciach je diskontinuálne rozložená β fáza).
- Mechanické vlastnosti sú závislé od veľkosti zrna podľa Petch – Hallovej rovnice,
- $R_{p0,2} = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}$,
- kde σ_0 je Peierls – Nabbarovo napätie a K_y je konštanta, označovaná za parameter pevnosti hranice zrna).
- Veľkosť zrna má významný vplyv aj na únavovú pevnosť kovových materiálov a platí vzťah, že čím menšie a homogénnejšie je zrno, tým vyššia je medza únavy.

Typ	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]
F67	240 – 550	170 – 485	15 – 24 MIN
F136	860 - 896	795 – 827	10 MIN

Hodnota medze sklzu pri vysokocyklovej únave ($N > 10^7$ cyklov) dosahuje u titánovej zliatiny Ti-Al-V hodnôt od 300 do 700 MPa. Pri únavovom procese je 80 – 90 % životnosti materiálu charakterizované iniciáciou únavovej trhliny. Faktory brzdiace iniciáciu trhlín teda veľmi výrazne zvyšujú únavovú životnosť titánových zliatin a naopak pri nevhodnej manipulácii a vzniku vrubov na povrchu implantátov je veľmi zvýšené riziko ich porušenia v dôsledku únavy

- Ako už bolo uvedené vyššie, predovšetkým titán, ale i titánové zliatiny sa používajú v tzv. spekanom (sintrovanom) stave.
- Spravidla sa jedná o stav s povrchovou úpravou, t.j. o cielené zväčšenie povrchu kompaktných implantátov (veľkosť povrchu sa týmto zväčší 5 až 10 – násobne), čo je, vzhľadom ku koróznej stabilite titánu, veľmi priaznivé pre zníženie veľkosti pôsobiaceho napätia, vznikajúceho ako dôsledok rozdielných modulov pružnosti medzi biologickým materiálom a biomateriálom.
- Ojedinelé však nie sú ani objemné sintrované implantáty, vyrobené predovšetkým z titánových zliatin s vyššou pevnosťou, než akú umožňuje použitie samotného Ti.

