

УДК 669.245: 536.421.4

**В. В. Лашнева, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая,  
Е. В. Михнян, В. Г. Ефимова**

## **СТОЙКОСТЬ В РАСПЛАВАХ БИОИНЕРТНЫХ СПЛАВОВ КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОРУНДА**

*В статье рассмотрены результаты испытаний комплексно-модифицированной керамики на основе корунда в расплавах биоинертных сплавов по специальной методике стойкости к коррозионно-эрозионному разрушению разработанной авторами. Показано, что комплексное модифицирование повышает, по сравнению с материалами со стандартными составами, стойкость разработанного материала к разрушению.*

**Ключевые слова:** огнеупорные смеси, керамика, корунд, форма, модификаторы, биоинертные сплавы, литые конструкции медицинского назначения.

### **Введение. Литературный обзор. Постановка проблемы**

В Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича (ИМП) и Физико-технологическом институте металлов и сплавов (ФТИМиС) НАН Украины в течение многих лет проводятся исследования, связанные с разработкой составов биоинертных сплавов и керамик, стойких к коррозионно-активной среде живых организмов, а также керамических огнеупорных материалов для литейной оснастки, позволяющих получать отливки деталей медицинского назначения [1]. При этом следует отметить, что, как известно, длительное воздействие на огнеупорную керамику любого типа высоких температур и гидростатического давления расплавленного металла может приводить как к отклонениям толщины стенок отливок от номинального размера, так и к разрушению тиглей и форм. Исходя из этого, при получении содержащих такой активный элемент, как хром, сложнопрофильных отливок из биоинертных медицинских сплавов на основе железа, никеля и кобальта при заливке и кристаллизации расплава в многослойных формах необходимо – с целью минимизации взаимодействия с материалом тиглей и форм – учитывать особенности температурно-напряженного (в диапазоне температур плавления 1300–1650 °С) характера применяемой литейной оснастки.

Как было ранее нами установлено, широко применяемые в настоящее время в медицинской практике (и, в частности, в стоматологии, ортопедии и хирургии) отечественные и зарубежные сплавы на кобальтохромовой и никелехромовой основе, суммарно содержат не менее 85 массовых (*здесь и далее по тексту статьи*) процентов таких элементов, как кобальт и хром (табл. 1) [1, 2], благодаря чему не только имея повышенную стойкость к коррозионным повреждениям в биологических средах, но и не уступая по этому показателю

---

© Лашнева Валентина Васильевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины; тел. раб. (044) 424-72-56; e-mail: lashneva@ipms.kiev.ua; ул. Акад. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680; Максютя Иннола Ивановна, старший научный сотрудник Физико-технологического института металлов и сплавов (ФТИМС) НАН Украины; Квасницкая Юлия Георгиевна, старший научный сотрудник ФТИМС; Михнян Елена Викторовна, младший научный сотрудник ФТИМС; тел. раб. (044) 424-00-79; e-mail: mixnyan@ukr.net; бульв. Акад. Вернадского, 34, г. Киев, 03142; Ефимова Вероника Гариевна, кандидат технических наук, доцент Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»; тел. раб.: (044) 424-00-79; e-mail: yefimova\_vg@bk.ru; просп. Победы, 37, г. Киев, 03056

сплавам из благородных металлов и практически не взаимодействуя с такими сильными неорганическими окислителями, как азотная и серная кислоты и царская водка. И, кроме того, уникальные литейные характеристики этих сплавов, а именно их высокая жидкотекучесть и малая усадка, обеспечивают возможность получения и успешной эксплуатации литых тонкостенных (до 0,12–0,15 мм) деталей как съемных, так и несъемных цельнолитых конструкций медицинского назначения, причем и с покрытиями, и без них.

Таблица 1

**Химический состав и механические характеристики типичных отечественных и зарубежных сплавов медицинского назначения**

Сплав	Химический состав, %						Предел прочности, МПа, (T = 20 °C)	Удлинение $\delta$ , %	Твердость, HRB
	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Другие элементы			
«Vitalium»	Осн.	30,0	5,0	–	1,0	<0,5C; <0,5Si	870	1,0–2,7	415
«Platinore»	Осн.	26,7	5,8	2,7	2,6	0,1 Pt, Mn, Si, C	810	0,9–3,3	411
«Croform»	Осн.	30,0	5,0	–	5,0	<0,5C; <0,5Si	780	4–5	390
«KXC»	Осн.	25–28	4,5	3,5	0,5	<0,25C; <0,5Si	630	5–8	250
«Wiron 88»	–	24	10	Осн.	–	0,02 Si, Ce	740	12–15	260
«Wiron 99»	–	22,5	9,5	Осн.	–	Si – 1,0; Ce – 0,5	760	18–26	290

Вместе с тем, как показывает практика литейного производства, в процессе выплавки изделий из сплавов медицинского назначения рассматриваемого нами класса в изготовленных для серийного производства тиглях из плавленого магнетита и муллитокорунда при проведении плавки появляется, в результате коррозионно-эрозионного разрушения керамики, значительное загрязнение такими неметаллическими включениями разного вида, как оксиды, нитриды и сульфиды. Нами, в связи с этим, установлено, что разрушение контактирующей с расплавленным металлом огнеупорной керамики является сложным многостадийным процессом и происходит по многим причинам, среди которых – и диффузия компонентов огнеупора сквозь пограничный слой в расплав, и процессы растворения расплавом поверхности огнеупора, и перенос в расплав растворенных веществ, и коррозионное разъедание, и, также, механическое изнашивание (а именно эрозия и абразивный износ). И, кроме того, происходит заключающееся в растрескивании огнеупора вследствие проникновения расплава в трещины футеровки механическое разрушение огнеупорной керамики (причем все вышеуказанные процессы могут быть одновременными), а также следует отметить, что на скорость реакции разрушения огнеупорной керамики литейных форм в процессе их контакта с расплавленным и кристаллизующимся металлом оказывают воздействие как сами контактные реагенты, которыми тут являются металлические расплавы и огнеупоры, так и образующиеся впоследствии продукты их взаимодействия.

Согласно же кинетике гетерогенных процессов, растворимость огнеупора в металле подчиняется второму закону Фика [3], а именно:

$$\frac{dV}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где:  $V$  – объем твердого вещества, перешедшего в раствор,  $\text{м}^3$ ;  $\tau$  – время взаимодействия, с;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ ;  $S$  – поверхность взаимодействия расплава с огнеупором,  $\text{м}^2$ ;  $C$  – концентрация растворенного вещества,  $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$ ;  $x$  – толщина реакционной зоны, м.

Из выражения (1) следует, что развитость имеющей большую площадь контакта с расплавом (т.е. поверхность реакционного взаимодействия  $S$ ) пористой структуры керамической оболочки формы приводит к быстрому растворению огнеупора, причем такие капилляры, как открытые поры и микротрещины, являются главными каналами начального проникновения расплавов металла в огнеупорный материал.

Скорость же  $\frac{dl}{d\tau}$  проникновения расплава в капилляр можно вычислить по уравнению Пуазейля [3]:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l}, \quad (2)$$

где:  $r$  – радиус капилляра, м;  $\Delta P$  – всасывающее давление капилляра, Па;  $\eta$  – динамическая вязкость расплава, Па·с;  $l$  – глубина проникновения расплава, м;  $\tau$  – время, с.

При этом температуры как расплава, так и огнеупорного материала оказывают, за счет снижения вязкости расплава, существенное влияние на глубину проникновения этого расплава.

Вместе с тем, в вышеприведенном классическом варианте уравнения (2) не учтен показатель, характеризующий особенности (и в т.ч. размер зерна и пористость) макро- и микроструктур керамики огнеупора – хотя приблизительно его и можно соотнести с упомянутым выше параметром  $r$ . Исходя из этого, следует отдельно рассмотреть изменение структуры в процессе проникновения расплава, значение которого может быть, в общем, вычислено, на основе баланса энергии границ раздела фаз, как:

$$\sigma_{\text{м}} = \frac{2\sigma_{\text{тв-р}} \cos \theta}{2}, \quad (3)$$

где:  $\sigma_{\text{м}}$  – поверхностное натяжение материала,  $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^2}$ ;  $\sigma_{\text{тв-р-в}}$  – энергия по-

верхности раздела твердое тело–расплав,  $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^2}$ ;  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Так, если соотношение  $\frac{\sigma_M}{\sigma_{тв-р}} \geq 2$  либо  $\theta = 0$ , то расплав может проникать в границы зерен при равновесии, тогда как если  $\frac{\sigma_M}{\sigma_{тв-р}} > \sqrt{3}$ , а  $\theta < 60^\circ$ , то он может появиться на всех их трех границах как непрерывно связанная фаза. В случае же, когда значение  $\frac{\sigma_M}{\sigma_{тв-р}}$  находится в промежутке между 1 и  $\sqrt{3}$ , а значение  $\theta$  – в пределах  $60-120^\circ$ , то расплав лишь частично может проникать вдоль границ зерен, тогда как при  $\frac{\sigma_M}{\sigma_{тв-р}} < 1$  и  $\theta > 120^\circ$  проникновение не наблюдается.

Исходя из этого, важное значение для достижения эффекта рафинирования неметаллических включений (как во время расплавления, так и кристаллизации заготовок) имеет разработка более химически и термически стойких керамических материалов литейной оснастки [4].

Ранее нами уже было показано эффективность повышения качества литых изделий за счет модифицирования формовочных композиций на основе корунда тонкодисперсными порошками алюминия и кремния или же их комплексами, и, в частности, то, что введение именно таких модификаторов способствует увеличению скорости образования муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и позволяет достигать высоких прочностных характеристик огнеупорной керамики (при, одновременно, пониженных температурах отжига). Это, в частности, следует из термограммы формовочной композиции на основе модифицированных алюминием и кремнием корунда и этилсиликата, на которой отсутствует экзотермический пик образования силлиманита, но, вместе с тем, появляется эндотермический пик образования муллита – что также подтверждается данными рентгенофазового анализа и петрографии [4, 5].

*Цель* же данной нашей работы – исследовать эрозионно-коррозионную стойкость огнеупоров, применяемых в качестве оболочек литейных форм, изготовленных из стандартных формовочных смесей и комплексно-модифицированной керамики (КМК) на основе корунда, при их контакте с расплавами высокохромистых медицинских сплавов на основе кобальта, хрома и никеля (КХС).

### Материалы и методы экспериментов

Для реализации этой цели нами был выбран метод определения металлоустойкости, позволяющий наиболее корректно провести ранжирование составов разработанной керамики, исходя из их стойкости к эрозионно-коррозионному разрушению в биоинертных сплавах типа КХС.

Выплавку модельных сплавов такого типа проводили методом вакуумно-индукционного переплава первичных шихтовых материалов в промышленной вакуумно-индукционной печи «УППФ-2» (РФ) при  $T_{пл}$  1550–1570 °С. Для этих сплавов использовали следующие основные шихтовые материалы: электролитический кобальт К0 и К1 электродугового переплава (согласно ГОСТ 123-78);

электролитический никель Н0 и катодный никель марки Н1 (ГОСТ 849-80); электролитический рафинированный хром ЭРЖ и металлический хром ХО; технически чистый молибден (в штабиках).

Нами также был создан банк данных, содержащий химический состав, свойства и технологические особенности получения и обработки серийных и модельных сплавов, которые производятся и внедрены в клиническую практику. Из этого банка выбрали сплав с химическим составом Со (осн.) + 25 % Сг + 7 % Ni + 7% Мо + 0,2 % С, в который, с целью повышения его технологических свойств, вводили, в количестве <1%, элементы дополнительного микролегирующего комплекса Ti + Al + Mn + Si. Такой выбор был обусловлен тем, что, согласно полученной нами информации, сплав на основе СоСгМо с вышеупомянутым составом является наиболее стойким к коррозионному разрушению в физрастворе хлористого натрия в воде и имеет уровень таких механических характеристик, как предел прочности и пластичность, соответствующий ISO-стандартам для материалов медицинского назначения этого класса.

В процессе проведения дальнейших экспериментов фиксировали массу шихты, выход металла и массу конденсата, который осаждается на стенках вакуумной камеры, литейной оснастке и других элементах конструкций в плавильной камере. При этом температуру измеряли как платинородий-платинородиевой термопарой погружения ПР, так и оптическими пирометрами с датчиками марок «ФСК-2» и «РС-20».

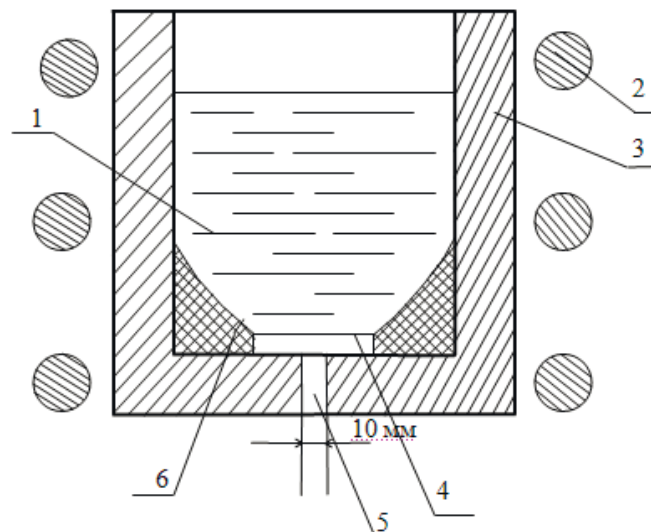
Заготовки получали с использованием керамических форм, изготовленных по обычной промышленной технологии как из стандартных формовочных смесей на основе корунда, так и из комплексно-модифицированной керамики на его же основе. В частности, для получения формовочной смеси на основе КМК в оксид алюминия вводили модификатор на основе смеси мелкодисперсных порошков алюминия АСД-4 и кремния Кр-1, взятых в соотношении 75 % Al + 25 % Si, по технологии, подробно описанной в работе [2]. Для установления же влияния количества введенного модификатора на эксплуатационные характеристики керамических форм на основе КМК модификатор вводили в формовочные смеси в количестве от 1 до 10 %.

Химический состав модельных сплавов и керамики исследовали методами химического и спектрального анализа на анализаторе «Philips Analytical X-ray», а содержание газов в отливках – на анализаторах «RO-17», «TN15», «HR2» и «CS144» фирмы «Leко» (США). Исследования же макро- и микроструктур образцов проводили методами электронной микроскопии, а пористость керамики определяли согласно ГОСТ 2409-95 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Исследование механических характеристик и эрозионно-коррозионной стойкости керамики в расплавах металлов проводили на образцах-свидетелях, которые изготавливали по тем же технологии и режиму, что и керамические формы. В свою очередь, предел прочности на изгиб и сжатие определяли согласно ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний», а температуру начала деформации при нагрузке 0,2 МПа – по ГОСТ 4070-2000 «Изделия огнеупорные. Метод определения температуры деформации под нагрузкой».

Испытания эрозионно-коррозионной стойкости проводили на образцах в виде цилиндров с диаметром и высотой 40 мм по приведенной в работе [3] методике, позволяющей определять эрозионно-коррозионную стойкость огнеупор-

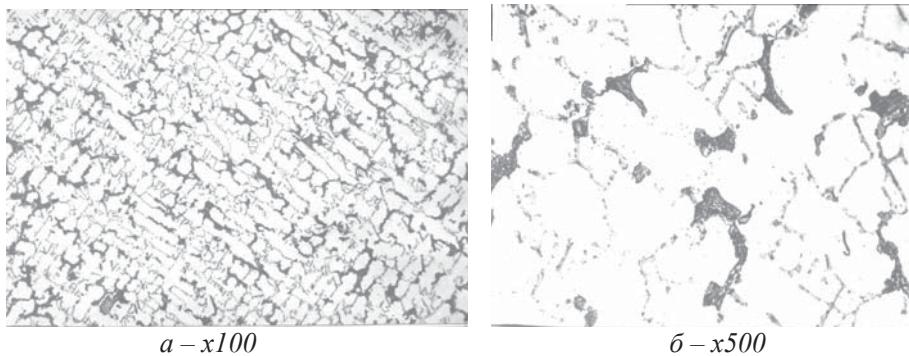
ных материалов в расплаве, и, в частности, при интенсивном перемешивании металла под воздействием индукционных токов, делающем условия опыта более жесткими (испытываемая таблетка огнеупорного материала подвержена не только физико-химическому воздействию расплава, но также и размывающему эрозионному воздействию потоков металла). Схема испытаний стойкости огнеупорной керамики к металлическим расплавам приведена на рис. 1 (как критерий коррозионно-эрозионной стойкости материала выбрано время, в секундах, полного разрушения таблетки из огнеупора в металлическом расплаве за счет появления сквозных трещин):



1 – расплав; 2 – индуктор; 3 – тигель; 4 – образец; 5 – отверстие; 6 – огнеупорный клей  
 Рис. 1. Схема испытаний стойкости огнеупорной керамики к металлическим расплавам

### Результаты исследований и их обсуждение

Согласно данным химического и спектрального анализов, химический состав выплавленных сплавов и изготовленных керамических форм (открытая пористость последних – 11–14 %) соответствует расчетному, а металлографический анализ образцов в литом состоянии показал, что в фазовом отношении сплавы представляют собой аустенитный матричный раствор на основе CoCr с выделениями карбидных фаз (рис. 2):



*а – x100* *б – x500*  
 Рис. 2. Микроструктура модельного сплава на кобальтохромовой основе



Результаты же испытаний на предел прочности при изгибе и сжатии керамики на основе корунда с модифицирующими добавками, а также температуры начала деформирования (в зависимости от количества модификаторов) и спекания приведены в табл. 2:

Таблица 2

**Влияние количества модификаторов на прочностные характеристики огнеупорной керамики на основе корунда при различных температурах спекания**

Содержание модификатора Al+Si, %	Прочность при изгибе после спекания (МПа) при температуре (°C):			Прочность при сжатии после спекания (МПа) при температуре (°C):			Температура начала деформирования под нагрузкой 0,2 МПа после спекания при температуре (°C):		
	1200	1400	1600	1200	1400	1600	1200	1400	1600
–	10,5	19,7	30,0	26,4	46,0	87,0	1200	1370	1540
1	11,4	20,8	33,0	34,0	52,0	96,0	1220	1390	1560
3	17,8	24,0	31,7	50,1	68,3	99,0	1250	1440	1650
5	28,9	35,8	40,2	84,0	101,0	124,0	1230	1460	1680
7	32,1	44,0	52,0	90,0	112,0	148,0	1250	1480	≥1700
10	37,2	49,2	56,8	92,5	123,7	169,0	1290	1490	≥1700

Из приведенных результатов видно, что введение модификатора на основе Al+Si оказывает существенное влияние на прочностные и термомеханические характеристики спеченной керамики. И также эксплуатационные характеристики улучшаются при увеличении температуры спекания, поскольку скорости как диффузии, так и химических реакций возрастают одновременно с температурой термообработки. При этом оптимальное количество модификатора составляет от 3 до 10 %, тогда как при меньшем его содержании прочностные характеристики керамики снижаются, а при большем – он не оказывает на них существенного влияния и, следовательно, его введение нецелесообразно. А, как уже отмечалось выше, как при проведении теоретического анализа фазово-химических процессов в системе керамический наполнитель–связующее, так и в ходе эмпирических исследований нами было установлено, что фазовой составляющей, исполняющей роль огнеупорного каркаса в этой системе, является муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [3].

И в завершение приводим результаты изучения коррозионно-эрозионной стойкости огнеупорной керамики на основе корунда (табл. 3):

Таблица 3

**Коррозионно-эрозионная стойкость огнеупорной керамики на основе корунда в расплаве КХС**

Состав керамики на основе корунда, %				Стойкость к расплаву КХС, с	Открытая пористость, %
Электроплавленный корунд	Молотый глинозем	Молодая глина	Модификатор		
80	20	–	–	154	12...16
90	–	10	–	154	12...16
80	–	20	–	153	11...13
80	20	–	Al+Si	168	12...14

### Выводы

Проведенные исследования показали, что разработанный нами состав КМК имеет повышенную стойкость к разрушению, по сравнению со стандарт-

ной формовочной смесью с 90 %  $Al_2O_3$  и 10 % молотого глинозема, в модельных биоинертных сплавах «КХС-168с» и «КХС-154с» при открытой пористости 12–16 %.

Установлено, что разработанный авторский материал на основе оксида алюминия, комплексно-модифицированного смесью мелкодисперсных порошков Al и Si (в соотношении 3:1) в количестве от 3 до 10 %, характеризуется повышенной коррозионно-эрозионной стойкостью в расплавах кобальтохромовых сплавов и, как показано, может быть рекомендован в качестве формовочной смеси при изготовлении оболочковой формы для литья изделий медицинского назначения.

*У статті розглянуто результати випробувань комплексно-модифікованої кераміки на основі корунду в розплавах біоінертних сплавів за спеціальною методикою стійкості до корозійно-ерозійного руйнування розробленої авторами. Показано, що комплексне модифікування підвищує, порівняно з матеріалами зі стандартними складами, стійкість розробленого матеріалу до руйнування.*

**Ключові слова:** *вогнетривкі суміші, кераміка, корунд, форма, модифікатори, біоінертні сплави, литі конструкції медичного призначення.*

*The results of tests for complex modified ceramics based on corundum in bioinert melts alloys by a special method of resistance to corrosion-erosive destruction developed by the authors are described in the article. It was shown that the complex modification increases resistance of prepared material to the destruction in comparison with standard compositions.*

**Keywords:** *refractory mixture, ceramics, corundum, shape, modifiers, bioinert alloys, alloy structures for medical purposes.*

1. *Максюта И. И.* Технологические процессы получения высококачественных медицинских сплавов на кобальто-хромовой основе / И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, В. В. Лашнева // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 3. – С. 46–50.
2. *Лашнева В. В.* Комплексное модифицирование керамики на основе оксида алюминия для повышения качества литых изделий медицинского назначения / В. В. Лашнева, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая и др. // Современные проблемы физического материаловедения. – 2015. – Вып. 24. – С. 44–52.
3. *Ефимова В. Г.* Повышение устойчивости огнеупорных материалов при производстве тиглей для выплавки жаропрочных сплавов / В. Г. Ефимова, Г. В. Ефимов, В. М. Симановский и др. // Процессы литья. – 2011. – № 6. – С. 23–27.
4. *Максюта И. И.* Повышение точности сложнопрофильных отливок при применении комплексно-модифицированной стержневой керамики / И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, Е. В. Михнян, А. В. Нейма // Металл и литье Украины. – 2014. – № 4. – С. 33–37.
5. *Симановский В. М.* Модифицированные формовочные смеси для изготовления отливок из жаропрочных сплавов / В. М. Симановский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, Ю. Н. Левченко // Литейное производство. – 2008. – № 4. – С. 14–16.