

**Politechnika Śląska**

**Wydział Mechaniczny Technologiczny**



**ROZPRAWA DOKTORSKA**

*„Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo  
z proszków na ich strukturę i własności”*

**mgr Aleksandra Szatkowska**

**Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa**

Promotor:  
**dr hab. inż. Grzegorz Matula, prof. PŚ**

**Gliwice, 2024**

Składam serdeczne podziękowania Panu Promotorowi  
**Prof. dr hab. inż. Grzegorzowi Matuli,**  
za opiekę naukową, życzliwość, wyrozumiałość, za nieocenioną pomoc  
i wsparcie w realizacji pracy oraz za pokładaną we mnie wiarę.

Dziękuję z całego serca mojemu **Mężowi Mariuszowi,**  
za nieskończoną cierpliwość, wsparcie i pomoc w realizacji tej pracy.

Jego troska o nasze dzieci i przejęcie codziennych obowiązków  
w czasie gdy ja poświęcałam się pracy naukowej były nieocenione.

Pracę tę dedykuję moim **Synom...** mam nadzieję, że będą ze mnie dumni.

*„It is better to wear out than to rust out”*

R.C

## **Spis treści**

<b>Alfabetyczny spis akronimów.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Wstęp.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Przegląd piśmiennictwa .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Stopy na osnowie kobaltu do zastosowań biomedycznych .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.1. Charakterystyka i zastosowanie biomedycznych stopów kobaltu .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.2. Struktura i skład fazowy stopów kobaltu.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.3. Skład chemiczny i jego wpływ na własności stopów kobaltu .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2. Wybrane technologie wytwarzania stopów kobaltu .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1. Metalurgia proszków.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2. Formowanie wtryskowe proszku .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.3. Technologie przyrostowe .....</b>	<b>44</b>
<b>2.3. Znaczenie stopów Co-Cr-Mo w zastosowaniach biomedycznych oraz porównanie wybranych technologii przeznaczonych do ich wytwarzania.....</b>	<b>51</b>
<b>3. Badania własne .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Teza i zakres pracy.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2. Materiał do badań i przygotowanie próbek.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.1. Proces wytwarzania materiału przez prasowanie jednoosiowe i spiekanie. ....</b>	<b>63</b>
<b>3.2.2. Proces wytwarzania materiału technologią MIM.....</b>	<b>64</b>
<b>3.2.3. Proces wytwarzania materiału technologią SLM.....</b>	<b>68</b>
<b>3.3. Metodyka badań.....</b>	<b>74</b>
<b>4. Omówienie wyników badań.....</b>	<b>84</b>
<b>4.1. Wyniki badań własności proszku, składników lepiszczy, ich blend oraz gotowych gęstw polimerowo-proszkowych.....</b>	<b>84</b>
<b>4.2. Wyniki badań materiałów prasowanych i spiekanych.....</b>	<b>101</b>
<b>4.3. Wyniki badań materiałów formowanych wtryskowo .....</b>	<b>120</b>

<b>4.4. Wyniki badań materiałów wytwarzanych technologią SLM .....</b>	<b>151</b>
<b>4.5. Porównanie własności badanych materiałów po wytwarzaniu .....</b>	<b>162</b>
<b>5. Podsumowanie .....</b>	<b>180</b>
<b>6. Wnioski.....</b>	<b>189</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>191</b>
<b>Streszczenie .....</b>	<b>211</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>213</b>

## Alfabetyczny spis akronimów

<b>ADAM</b> – Atomic Diffusion Additive Manufacturing	<i>Produkcja addytywna dyfuzją atomową;</i>
<b>AFM</b> – Atomic Force Microscopy	<i>Mikroskopia sił atomowych;</i>
<b>AM</b> – Additive Manufacturing	<i>Technologie przyrostowe (addytywne);</i>
<b>CAD</b> – Computer Aided Design	<i>Projektowanie wspomagane komputerowo;</i>
<b>COF</b> – Coefficient of Friction	<i>Współczynnik tarcia;</i>
<b>Cp</b> – Commercial Pure	<i>Handlowo czysty;</i>
<b>DMLS</b> – Direct Metal Laser Sintering	<i>Bezpośrednie spiekanie laserowe metali;</i>
<b>DSC</b> – Differential Scanning Calorimetry	<i>Skaningowa kalorymetria różnicowa;</i>
<b>EBS</b> – Electron Back-Scatter Diffraction	<i>Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych;</i>
<b>EDS</b> – Energy Dispersive Spectroscopy	<i>Spektroskopia dyspersji energii;</i>
<b>EVA</b> – Ethylene-Vinyl Acetate	<i>Kopolimer etylenu i octanu winylu;</i>
<b>HAp</b> – Hydroxyapatite	<i>Hydroksyapatyt;</i>
<b>HDPE</b> – High Density Polyethylene	<i>Polietylen o wysokiej gęstości;</i>
<b>HIP</b> – Hot Isostatic Pressing	<i>Prasowanie izostatyczne na gorąco;</i>
<b>LDMD</b> – Laser Direct Metal Deposition	<i>Osadzanie laserowe metalu;</i>
<b>LDPE</b> – Low Density Polyethylene	<i>Polietylen o niskiej gęstości;</i>
<b>LIFT</b> – Laser-induced forward transfer	<i>Transfer wzbudzany laserowo;</i>
<b>MIM</b> – Metal Injection Moulding	<i>Formowanie wtryskowe metalu</i>
<b>NPJ</b> – Nanoparticle Jetting	<i>Natryskiwanie nanocząsteczkami;</i>
<b>PEG</b> – Polyethylene Glycol	<i>Glikol polietylenowy;</i>
<b>PIM</b> – Powder Injection Moulding	<i>Proszkowe formowanie wtryskowe;</i>
<b>PM</b> – Powder Metallurgy	<i>Metalurgia proszków, w szczególności klasyczne prasowanie w matrycy zamkniętej i spiekanie proszków;</i>
<b>PMMA</b> – Poly Methyl Methacrylate	<i>Polimetakrylan metylu;</i>
<b>PP</b> – Polypropylene	<i>Polipropylen;</i>
<b>PW</b> – Parafine Wax	<i>Wosk parafinowy;</i>
<b>SA</b> – Stearic Acid	<i>Kwas stearynowy;</i>

<b>SEBM</b> – Selective Electron Beam Melting	<i>Selektywne topienie wiązką elektronową;</i>
<b>SEM</b> – Scanning Elctron Microscopy	<i>Skaningowa mikroskopia elektronowa;</i>
<b>SFE</b> - Stacking Fault Energy	<i>Energia Błędów Ułożenia, EBU;</i>
<b>SLM</b> – Selective Laser Melting	<i>Selektywne topienie laserowe;</i>
<b>SLS</b> – Selective Laser Sintering	<i>Selektywne spiekanie laserowe;</i>
<b>Sw</b>	<i>Współczynnik nachylenia krzywej rozkładu wielkości cząstek proszków;</i>
<b>TCP</b> - Topologically Closed-paced Structure	<i>Fazy o topologicznie zwartej upakowanej strukturze;</i>
<b>TGA</b> – Termogravimetric Analisys	<i>Analiza termograwimetryczna</i>
<b>TRIP</b> – Transformation Induced Plastycy	<i>Przemiana indukowana jest odkształceniem plastycznym;</i>
<b>YLR</b> – Ytterbium Fiber Laser	<i>Laser z włóknami iterbu;</i>

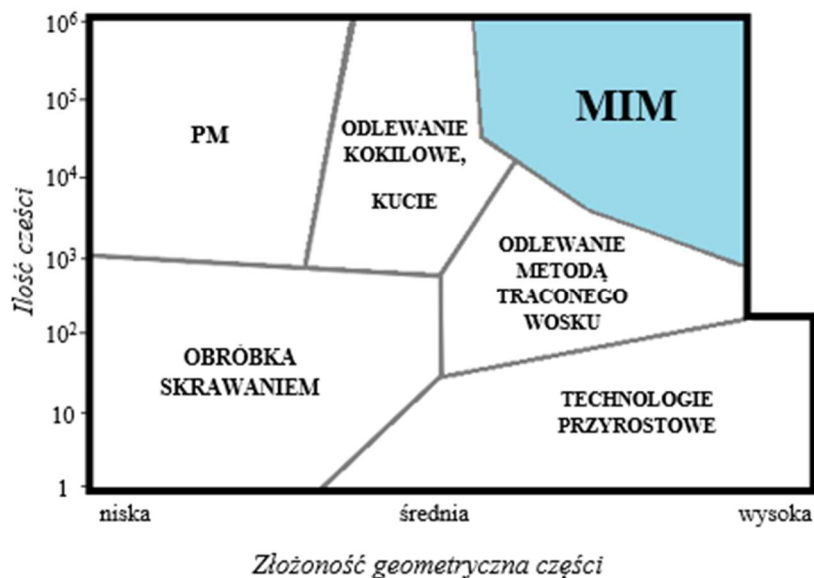
## 1. Wstęp

Metale i ich stopy od dekad są wykorzystywane do produkcji instrumentów, narzędzi oraz urządzeń stosowanych w wielu gałęziach medycyny. Wraz z rozwojem nauki i metod badawczych, okazało się, że materiały te wykazują podczas użytkowania pewne wady, które mogą wpływać na zdrowie pacjenta. Pomimo ogromnego postępu w wielu dziedzinach nauki oraz rozwoju technologicznego, metale nadal są niezastąpione w takich obszarach jak implantologia oraz stomatologia. Do jednych z najczęściej stosowanych biomateriałów należą stopy kobaltu. Jak donosi literatura, najczęstszymi stanami klinicznymi, w których stosowane są implanty kobaltowo-chromowe to choroba zwyrodnieniowa stawów i reumatoidalne zapalenie stawów. Najpopularniejsze stopy na bazie kobaltu to stopy kobaltowo-chromowo-wolframowe (Co-Cr-W) i kobaltowo-chromowo-molibdenowe (Co-Cr-Mo). Najbardziej znanym trójskładnikowym układem Co-Cr-Mo jest stop Co-28Cr-6Mo, oznaczony przez normę ASTM jako F75 [9]. W ostatnich latach liczba artroplastyki na całym świecie znacznie wzrosła, a przewiduje się, że w przyszłości wzrośnie jeszcze bardziej. Dlatego niezwykle ważne są prace i badania zarówno nad doskonaleniem technologii wytwarzania implantów z tego materiału, jak również nad zachowaniem stopów kobaltu w warunkach obciążeń mechanicznych i oddziaływania na nie płynów fizjologicznych oraz tkanek ludzkich [9]. Chociaż dla niektórych aplikacji medycznych, mogą istnieć alternatywne materiały, to należy wziąć pod uwagę specyfikę profilu własności każdego z nich, uwzględniając wszelkie korzyści i zagrożenia w ich zastosowaniu (zdrowotne, społeczne, ekonomiczne, systemowe). Obszerna baza danych toksykologicznych, umożliwi ocenę aktualnej wiedzy w odniesieniu do potencjalnego wpływu pierwiastków stopowych na organizm ludzki. Wbrew pewnym niepokojącym doniesieniom, badania potwierdzają, że jest mało prawdopodobne, aby stopy kobaltu stosowane na implanty, powodowały uwalnianie się pierwiastków (w szczególności Co) osiągając poziomy narażenia, które wywołają toksyczność (czerwieńcę, zmiany w tarczycy lub uszkodzenie mięśnia sercowego), rakotwórczość lub toksyczność reprodukcyjną. Uznane na całym świecie, standardowe specyfikacje dla stopów kobaltu zostały opracowane i uzgodnione po inwestycjach znacznych zasobów oraz szeroko zakrojonej współpracy między producentami stopów metali, producentami urządzeń i rządowymi organami regulacyjnymi. Na podstawie kompleksowej analizy wyników badań nad biomedycznymi stopami kobaltu i ich zamiennikami uważa się, że stopy kobaltu są lub będą trudne do zastąpienia, a dane

przemawiają za potrzebą wykorzystania ich w wyrobach medycznych. Argumenty te czynią je kluczowymi składnikami wyrobów medycznych oraz zapewniają bezpieczną i ważną opcję dla pacjentów [9, 43]. W odniesieniu do technologii wytwarzania wszczepialnych elementów biomedycznych, to surowe kryteria w zakresie własności mechanicznych i fizycznych stawiane tymże materiałom, prowadzą do poszukiwania i optymalizacji nowych metod ich produkcji. Do takich alternatywnych metod należą techniki przyrostowe oraz nowoczesne metody metalurgii proszków w produkcji elementów metalowych przeznaczonych w zastosowaniach biomedycznych [131]. Własności mechaniczne stopów na bazie kobaltu zależą nie tylko od składu chemicznego, ale również od procesu wytwarzania. W ostatnich latach duże znaczenie nabyła w kontekście produkcji implantów, metalurgia proszków, którą to metodą wytworzono materiały na bazie kobaltu o ulepszonych własnościach. Konwencjonalne metody metalurgii proszków PM pozwalają na otrzymywanie materiałów biomedycznych, charakteryzujących się korzystnymi cechami funkcjonalnymi. W porównaniu ze stopami produkowanymi konwencjonalnie (odlewany/obrabiany plastycznie), próbki wykonane w procesie metalurgii proszków wykazały wyższą wytrzymałość na rozciąganie i zmęczenie, zwiększoną twardość, mniejszą wielkość ziarna i bardziej jednorodną strukturę [114, 190, 199]. Bardziej zaawansowaną technologią wytwarzania materiałów z proszków jaką jest formowanie wtryskowe, można produkować elementy implantów, zaczepy ortodontyczne czy też narzędzia chirurgiczne [29, 63, 141]. Na podstawie badań naukowych można wskazać trzy główne własności zastosowania stopów Co przetwarzanych metodą MIM: odporność korozyjna w środowisku płynów ustrojowych, bardzo wysoka odporność na zużycie ściernie i wytrzymałość zmęczeniowa. Dzięki metodzie MIM możliwe jest otrzymanie stopu o jednorodnej strukturze, ściśle kontrolowanym składzie chemicznym, kontrolowanej porowatości i pożądanej odporności korozyjnej. Jest to konieczne w aspekcie biokompatybilności stopu, ze względu na niepożądane zjawiska powodowane dyfuzją jonów metalicznych tj. alergię, odczyny zapalne, nowotwory [39, 40, 63, 72]. W celu wytworzenia medycznych elementów metalowych, równie ważną rolę odgrywają nowoczesne metody wytwarzania przyrostowego wykorzystujące wiązkę laserową lub wiązkę elektronów [3, 66, 149, 210]. Zarówno SLM/SLS jak SEBM, są najczęściej stosowanymi technikami przyrostowymi produkcji biomateriałów metalowych z wykorzystaniem stopów Co ze względu na dużą dokładność projektowania, wysoką wytrzymałość i doskonałą odporność na korozję [141, 144, 171]. Na jakość produktów finalnych istotny wpływ mają parametry procesu SLM [1]. W ostatnich latach przeprowadzono



szereg badań dotyczących optymalizacji parametrów procesu wytwarzania stopów Co-Cr-Mo techniką SLM oraz szczegółowo zbadano strukturę i własności otrzymanych produktów. Odpowiednia strategia obróbki cieplnej może poprawić własności mechaniczne stopów Co wytwarzanych w technologii SLM i uzyskać jednorodną mikrostrukturę [171]. Badania własności metalurgicznych i mechanicznych najczęściej stosowanych stopów na implanty medyczne wykazały, że struktura uzyskana metodą AM, charakteryzuje się drobnym ziarnem, a własności mechaniczne zbliżone są do materiału kutego. Metodami przyrostowymi produkuje się wszczepy do dużych wad miednicy, siatki funkcjonalne, komponenty do rekonstrukcji twarzoczaszki, klatki kręgosłupa i części sztucznych stawów kończyn. Zarówno MIM jak i SLM to procesy wykorzystywane do wytwarzania elementów o dowolnej geometrii, w zasadzie bez ograniczeń wzornictwa o niewielkich rozmiarach. W przypadku MIM typowy wymiar maksymalny wynosi  $\leq 100$  mm, natomiast w technologii SLM wielkość produkowanego elementu ograniczona jest rozmiarami komory urządzenia. Istotnym aspektem technologii MIM jest również możliwość produkcji masowej, znacznie przewyższającej możliwości produkcyjne metody SLM, natomiast atutem technologii przyrostowej jest personalizacja produkcji [3, 29, 66, 141, 149, 210]. Na rysunku 1.1 przedstawiono przydatność wybranych procesów technologicznych do produkcji materiałów w zależności od złożoności w budowie oraz ilości produkowanych części.



**Rysunek 1.1.** Przydatność różnych procesów produkcyjnych w funkcji złożoności geometrycznej i ilości części [29].

Niewątpliwie istotnym faktem są doniesienia literaturowe wskazujące, że powikłania w obszarze implantowania, spowodowane niedopasowaniem własności mechanicznych materiału metalowego i kości, częściej zauważane są w przypadku implantów produkowanych konwencjonalnymi metodami metalurgicznymi niż wyżej wymienionymi metodami [141, 196]. Odnotowuje się również przedwczesne uszkodzenia implantów wykonanych z materiałów alternatywnych (Ti i jego stopy), za które odpowiedzialna jest słaba wytrzymałość na zginanie tego materiału, skutkująca pękaniem w obarze trzpienia całkowitej protezy stawu biodrowego [18, 161].

Wszystkie przedstawione argumenty przemawiają za wykorzystaniem materiału Co-28Cr-6Mo w celu wytwarzania elementów do zastosowań medycznych, szczególnie przy wykorzystaniu nowoczesnych technologii produkcji takich jak MIM oraz SLM.

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie parametrów procesów nowoczesnych technik z zakresu metalurgii proszków, w celu wytworzenia elementów z biomedycznego stopu kobaltu oraz porównanie wybranych własności uzyskanych materiałów.

## **2. Przegląd piśmiennictwa**

### **2.1. Stopy na osnowie kobaltu do zastosowań biomedycznych**

#### **2.1.1. Charakterystyka i zastosowanie biomedycznych stopów kobaltu**

Stopy na osnowie kobaltu wraz ze stalami austenitycznymi i stopami tytanu stanowią najpopularniejsze metaliczne tworzywo znajdujące zastosowanie w implantologii. Dzięki bardzo dobrej biotolerancji, odporności korozyjnej oraz zdolności do repasywacji w środowisku płynów fizjologicznych, stopy kobaltu cieszą się dużą popularnością w zastosowaniach medycznych [112].

Ze względu na sposób wytwarzania stopy na osnowie kobaltu dzieli się na trzy grupy [22, 112, 139, 185]:

- stopy odlewnicze,
- stopy do przeróbki plastycznej,
- stopy kobaltu przygotowane metodą metalurgii proszków.

W aplikacjach biomedycznych stopy na osnowie kobaltu znajdują zastosowanie głównie jako materiał konstrukcyjny na endoprotezy stawowe oraz w protetyce stomatologicznej na protezy zębowe ruchome oraz podbudowy w protezach stałych [22, 112, 139, 158]. Tablica 2.1. prezentuje wybrane stopy Co-Cr do zastosowań medycznych.

**Tablica 2.1.** Charakterystyka wybranych stopów na osnowie kobaltu przeznaczonych na urządzenia i narzędzia medyczne [22, 23, 71, 79, 80, 112, 138, 144, 181, 222, 223].

Norma ASTM dla stopów CoCr do zastosowań biomedycznych	Stop CoCr	Sposób wytwarzania	Nazwa handlowa	Przykłady zastosowania	Charakterystyka	Skład chemiczny [%wag]
<b>F 75-12</b>	Co-28Cr-6Mo  Odmiany tego stopu: <b>Alloy 1 (LC)</b> C≤0,14%mas.  <b>Alloy 2 (HC)</b> 0,15%mas≤C≤0,3%mas  <b>Alloy 3</b> Zawiera Al i La tworzące cząsteczki tlenków zwiększających dyspersję.	Odlewnicze	Vitallium (Howmedica, Inc) Haynes-Stellite 21(HS21) (Cabot Corp.) Protasul-2 (Sulzer AG) Zimaloy (Zimmer Inc.)	Elementy protez stawowych (głównie stawu biodrowego); Śruby mocujące; Płytki kostne.	Główną cechą tego stopu jest wysoka odporność na korozję, wynikająca głównie z zawartości chromu oraz tworzenia powierzchniowej warstwy tlenkowej Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Mikrostruktura tego stopu składa się z osnowy bogatej w fazę ε-Co oraz węglików międzydendrytycznych i na granicy ziaren typu M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> . W międzydendrytycznych obszarach struktury występuje faza γ-Co oraz może w tych obszarach występować faza σ bogata w Co i Mo.	Co reszta Cr 27,00-30,00 Mo 5,00-7,00 Mn max. 1,00 Si max. 1,00 Fe max. 0,75 W max. 0,20 Ni max. 0,50 C max. 0,35 N max. 0,25
<b>F 799-11</b> <b>F 1537-11</b>	j.w.	Przerabiane plastycznie	BioDur CCM Plus Alloy (Carpenter Technology Corp.)	Protezy stawowe (staw biodrowy, kolanowy, ramienny); Elementy mocujące.	ASTM F1537 - norma ta określa własności stopu poddanego obróbce termomechanicznej. Skład chemiczny F1537 jest bardzo podobny do F75, z wyjątkiem większej zawartości węgla i azotu. Inną różnicą tego stopu jest brak Ni, który jest używany w celu poprawy	Co reszta Cr 26,00-30,00 Mo 5,00-7,00 Mn max. 1,00 Si max. 1,00 Fe max. 0,75 W - Ni max. 1,00

					plastyczności materiału będącym czynnikiem alergizującym. Części wykonane ze stopu F1537 przechodzą procesy kucia na gorąco. Mikrostruktura tego stopu wykazuje bardziej utwardzone ziarna, a także występowanie fazy o heksagonalnej upakowanej i zamkniętej strukturze. Wytrzymałość zmęczeniowa i moduł sprężystości tego stopu może być dwukrotnie wyższy niż w przypadku konwencjonalnego stopu F75.	C 0,15-0,35 N max. 0,25
<b>F 90-90</b> <b>F 1091-12</b>	<i>Co-20Cr-15W-10Ni</i>	Przerabiane plastycznie	Haynes-Stellite 25 (HS25) (Cabot Corp.) L-605 (Carpenter Technology Corp.)	Druty mocujące; Stenty naczyniowe; Zastawki serca.	ASTM F90 – to kuty stop, w którym dodatki W i Ni zapewniają lepszą obrabialność. W stanie wyżarzonym własności mechaniczne są zbliżone do własności F75, ale po obróbce na zimno własności mogą nawet się podwoić.	Co reszta Cr 19,00-21,00 Mo - Mn 1,00-2,00 Si max. 0,40 Fe max. 3,00 W 14,00-16,00 Ni 9,00-11,00 C 0,05-0,15 N -

<p><b>F 562-13</b> <b>F 688-10</b> <b>F 961-08</b></p>	<p><i>Co-35Ni-20Cr-10Mo</i></p>	<p>Przerabiane plastycznie</p>	<p>MP35N (SPS Technologies, Inc.) Biofaza (Richards Medical Co.) Protasul-10 (Sulzer AG)</p>	<p>Mandryny Cewniki Stenty sercowo-naczyniowe</p>	<p>ASTM F562 – stop kuty, który został opracowany do zastosowań lotniczych, łącząc wysoką wytrzymałość mechaniczną, wysoką ciągliwość i odporność na korozję, zwłaszcza przy wysokich poziomach naprężeń. Głównym mechanizmem utwardzania tego stopu jest przemiana fazy stałej części osnowy z FCC w HCP, poprzez obróbkę na zimno oraz wysoką zawartość Co w jego składzie. Późniejszy proces starzenia tego stopu gwarantuje stabilizację powstających faz i zapewnia granice wytrzymałości mechanicznej rzędu 1800 MPa, najwyższe ze stopów do zastosowań biomedycznych.</p>	<p>Co reszta Cr 19,00-21,00 Mo 9,00-10,50 Mn max. 0,15 Si max. 0,15 Fe max. 1,00 W - Ni 33,00-37,00 C max. 0,025 N -</p>
<p><b>F 1058-08</b></p>	<p><i>40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo</i></p>	<p>Przerabiane plastycznie</p>	<p>Elgiloy (Elgiloy Ltd.) Phynox (ArcelorMittal Stainless &amp; Nickel Alloys) Conichrome (Carpenter Technology Corp.)</p>	<p>Klipsy chirurgiczne; Stenty rozszerzalne na balonie Stenty samorozprężalne.</p>	<p>b.d.</p>	<p>Co 39,00-42,00 Cr 18,50-21,50 Mo 6,50-8,00 Mn 1,00-2,50 Si max. 0,15 Fe reszta W - Ni 14,00-18,00 C max. 0,15 N -</p>

Do najdłużej stosowanych stopów kobaltu przeznaczonych na implanty długotrwałe należą stopy odlewnicze tego pierwiastka. Charakteryzują się niejednorodną strukturą austenitu, która cechuje się dodatkowo znaczną segregacją chemiczną, głównie chromu. Udział masowy tego pierwiastka jest zmienny w zakresie od 19 do 35%. Stopy te w porównaniu do stali austenitycznych posiadają większą odporność korozyjną przy zachowaniu porównywalnej wytrzymałości na rozciąganie oraz niższą wytrzymałość zmęczeniową i ciągliwość. Obróbka cieplna tych stopów polega na zastosowaniu zabiegów wyżarzania ujednorodniającego, przesycania i starzenia co umożliwia osiągnięcie jednorodnej struktury bez segregacji dendrytycznej oraz częściowe rozpuszczenie węglików [25, 112, 113]. Wyżarzanie ujednorodniające zachodzi poniżej temperatury eutektycznej, tj. przy temperaturze  $1170 \pm 10^\circ\text{C}$ , podczas którego dochodzi do rozpuszczania się węglików międzidendrytycznych i osiągnięcia zwiększenia jednorodności austenitu. Kolejnym zabiegiem obróbki cieplnej, jest przesycanie stopu [112, 113, 138]. W osnowie tych stopów występują międzidendrytyczne wydzielenia węglików  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , które przy przesycaniu w temperaturze ok  $1165^\circ\text{C}$  częściowo ulegają przemianom w węgliki typu  $\text{M}_6\text{C}$ . Całkowite rozpuszczenie węglików  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  zachodzi w temperaturze  $1210^\circ\text{C}$  i czasie wyżarzania ujednorodniającego wynoszącym 1 h. Węgliki  $\text{M}_6\text{C}$  cechują się natomiast większą trwałością w tej temperaturze i ich rozpuszczanie zachodzi tylko częściowo. Wszystkie rodzaje węglików rozpuszczają się całkowicie w temperaturze  $1230^\circ\text{C}$  i czasie wynoszącym 15 minut [112, 138]. Starzenie w temperaturze poniżej  $890^\circ\text{C}$  oraz znaczne odkształcenia mechaniczne w temperaturach poniżej  $890^\circ\text{C}$  skutkują powstaniem obszarów z błędami ułożenia w strukturze FCC lub pasma struktury HCP utworzone w wyniku przemiany martenzytycznej. Starzenie w temperaturze od  $650$  do  $850^\circ\text{C}$  sprzyja wydzieleniu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  w strefach struktury HCP [138]. Główną wadą odlewanego i przesycanego stopu Co-Cr-Mo są jego stosunkowo niskie własności mechaniczne wynikające z gruboziarnistej struktury, węglików ułatwiających inicjację i propagację pęknięć, wad odlewniczych i porowatości skurczowej wynikającej z krzepnięcia oraz stosunkowo wolnego stygnięcia odlewów [138].

Stopy kobaltu przerabiane plastycznie zostały zmodyfikowane pod kątem stężenia składu pierwiastków stopowych, tak aby otrzymany materiał był bardziej podatny na odkształcenie plastyczne [112, 113]. Struktura tych stopów jest drobnoziarnista i posiada korzystniejsze własności mechaniczne niż stopy odlewane [25]. Cechują się one wyższą odpornością korozyjną szczególnie na korozję zmęczeniową i naprężeniową oraz

odpornością na zużycie ścierne i kawitację w porównaniu do odlewniczych stopów kobaltu [22, 112, 113]. Dla większości stopów przeznaczonych do przeróbki plastycznej, wsad poddaje się topieniu w próżni w temperaturze powyżej 1500°C oraz rafinowaniu w atmosferze argonu, a następnie odlewa się go i wyżarza w temperaturze 1050-1200°C [25, 138]. Podczas odkształcenia plastycznego niezależnie od temperatury, struktura stopów kobaltowych pozostaje jednofazowa [112, 113]. W zależności od temperatury odkształcenia i stopnia gniotu uzyskuje się zróżnicowane umocnienie stopu. Struktura i własności stopów na osnowie kobaltu zależą głównie od przeprowadzonych procesów obróbki cieplnej. Dla stopów przerabianych plastycznie są one następujące [112, 113]:

- odkształcanie plastyczne na gorąco, przeprowadzane powyżej 650°C, proces umożliwia uzyskanie umocnienia pośredniego – następuje umocnienie austenitu, a struktura pozostaje jednofazowa;
- odkształcenie plastyczne na zimno, przeprowadzone poniżej 650°C, proces umożliwiający uzyskanie największego umocnienia stopów przerabianych plastycznie;
- przesycanie w temperaturze 1050°C ( $\pm 10$ ), proces stosowany jako wstępny przed odkształceniem.

Stopy kobaltu wytwarzane metodą metalurgii proszków stanowią alternatywę dla stopów odlewniczych oraz przerabianych plastycznie [20, 26, 35, 132, 139, 147, 170, 194, 220]. Zastosowanie tej technologii umożliwia otrzymanie drobnoziarnistej mikrostruktury stopów kobaltowych, pozytywnie wpływa na zahamowanie procesu wydzielania węglików podczas spiekania oraz daje możliwość kształtowania składu chemicznego w dość szerokim zakresie [132]. Nie bez znaczenia jest również fakt, że zastosowanie metalurgii proszków umożliwia redukcję zużycia materiału wsadowego podczas formowania stopu, co pozytywnie wpływa na ekonomikę procesu [20, 170, 194, 220]. Natomiast w porównaniu do stopów odlewniczych i przerabianych plastycznie, formowanie stopów w procesie metalurgii proszków wymaga poświęcenia większej uwagi samym warunkom spiekania proszku tj.: temperaturze, atmosferze gazowej celem zabezpieczenia stop przed utlenianiem, szybkości nagrzewania i chłodzenia, które wpływają na gęstość i strukturę, a tym samym na własności mechaniczne materiału [132]. Zastosowanie wytwarzania stopów metodą metalurgii proszków w porównaniu do odlewnia oraz obróbki plastycznej umożliwia



uzyskanie następujących korzyści, które czynią tą technologię atrakcyjną dla aplikacji w inżynierii biomedycznej [35, 220]:

- możliwość uzyskania skomplikowanych kształtów, w tym ściśle odwzorowujących geometrię struktur anatomicznych tj. gałąź żuchwy oraz warstwowe struktury kostne (kość korowa + kość gąbczasta),
- warunki wytwarzania tj. temperatura spiekania, czas spiekania i atmosfera, mogą wpływać na porowatość struktury materiału, przez co otrzymujemy implanty dedykowane do osteointegracji o własnościach mechanicznych zbliżonych bardziej do kości ludzkich aniżeli stopy otrzymywane innymi metodami.

Poniżej w Tablicy 2.2 przedstawiono składy chemiczne wybranych stopów na osnowie kobaltu wytwarzanych metodą metalurgii proszków.

**Tablica 2.2.** Składy chemiczne wybranych stopów kobaltu wykorzystywanych w metalurgii proszków [3, 14, 47, 127, 164, 166].

Nazwa stopu	Skład chemiczny, %wt								
	Cr	W	Mo	Ni	Si	Fe	Mn	Inne	Co
<i>Stellite 21</i>	27	-	5,5	2,5	1	3,0	1	-	Reszta
<i>Stellite F</i>	25,5	12,25	-	22,5	1	1,5	-	-	Reszta
<i>Stellite 306</i>	25	2	-	6,0	1	4,0	1	Nb=5	Reszta
<i>Stellite SF12</i>	19	9	-	13	1	3,0	0,5	Cu=0,5	Reszta
<i>Nistelle C</i>	16,5	4,5	17	-	0,7	6,0	-	-	Reszta
<i>Tribaloy T800</i>	17	-	28	3	3,2	3	-	-	Reszta

Własności mechaniczne stopów kobaltu zostały zaprezentowane poniżej. Tablica 2.3 przedstawia wybrane własności mechaniczne niektórych stopów na bazie kobaltu. Natomiast tablica 2.4 prezentuje własności mechaniczne stopów kobaltu i innych najczęściej stosowanych biomateriałów oraz kości. Szeroki zakres własności wytrzymałościowych i wydłużenia wynika z różnej obróbki materiałów.

**Tablica 2.3.** Porównanie własności mechanicznych wybranych stopów na bazie kobaltu przeznaczonych na narzędzia medyczne [1, 25, 71, 79, 80, 107, 112, 138, 185, 224].

Stop	Stan/ obróbka	Granica plastyczności $R_{0,2}$ [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ [MPa]	Wydłuże nie $A_5$ [%]	Moduł Younga $E$ [GPa]	Wytrzymałość zmęczeniowa $R_z$ [MPa]
<b>Co-28Cr-6Mo</b>	Odlewany i wyżarzony	448-517	655-889	8-28	210	207-310
	Metalurgia proszków	820-965	1275-1380	12-15	253	620-950
<b>Co-28Cr-6Mo</b>	Przeróbka plastyczna na gorąco	896-1200	1399-1586	b.d.	210	515-896
<b>Co-20Cr-15W-10Ni</b>	Przeróbka plastyczna na zimno	1660	1896	15	210	586
	Wyżarzony	375-485	900-1205	Min. 40		280-415
	Odlewany	445-600	650-100	8-25		500-966
<b>Co-35Ni-20Cr-10Mo</b>	Przeróbka plastyczna na gorąco	965-1000	1206	10	232	500
	Przeróbka plastyczna na zimno	1500	1795		232	689-793

**Tablica 2.4.** Porównanie własności mechanicznych najczęściej stosowanych stopów przeznaczonych na implanty oraz kości i jej części korowej [9, 25, 138, 185, 224, 225].

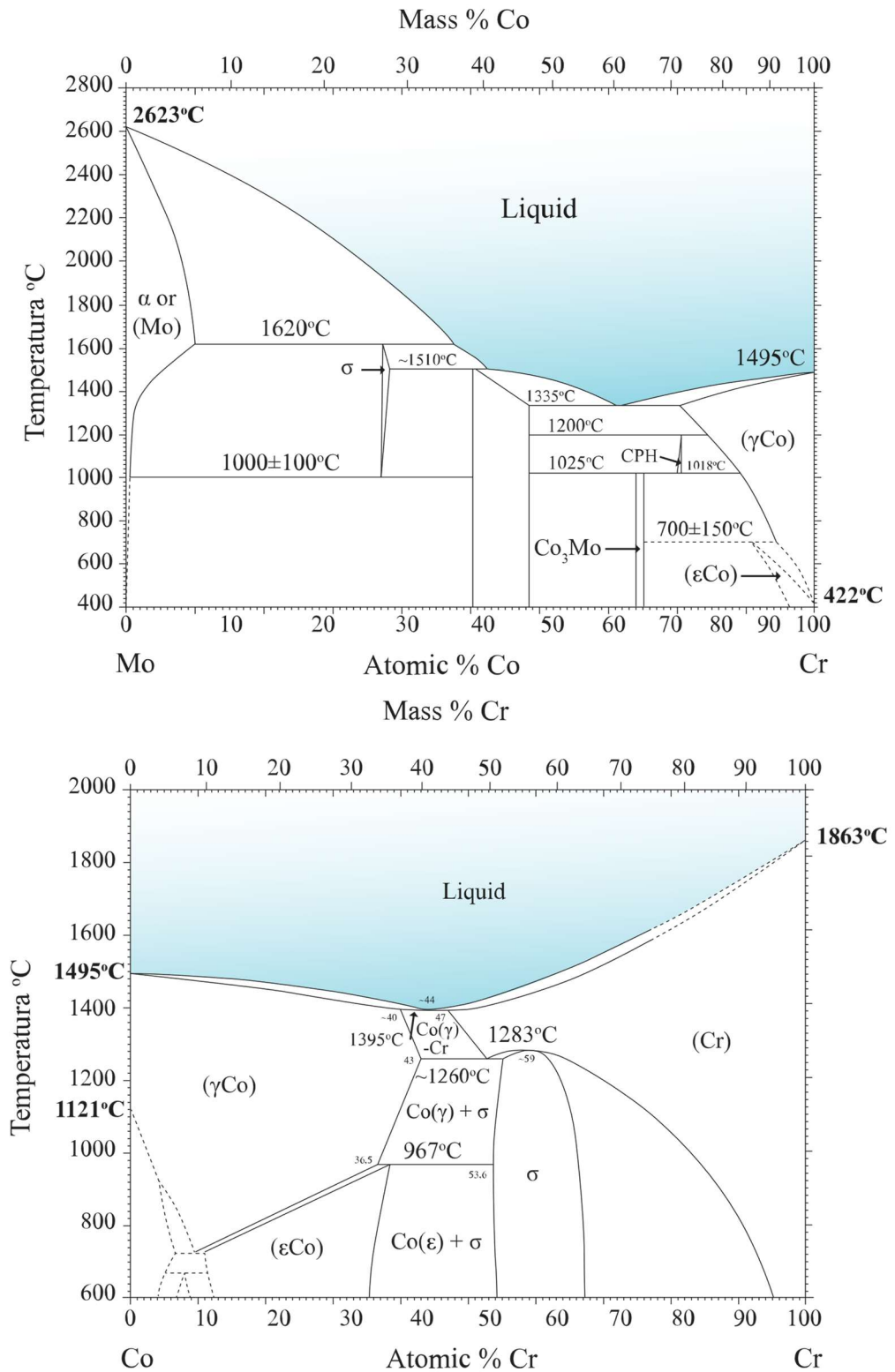
	Stopy Co-Cr	Stal nierdzewna	Stopy Ti	Kość udowa	Część korowa kości
<b>Granica plastyczności <math>R_{0,2}</math> [MPa]</b>	450-1600	190-620	585-1050	-	30-70
<b>Wytrzymałość na rozciąganie <math>R_m</math> [MPa]</b>	650-1800	480-950	600-1100	121,6	50-150
<b>Wydłużenie <math>A_5</math> [%]</b>	5-30	9-40	10-15	1,41	1-2
<b>Moduł Younga <math>E</math> [GPa]</b>	210-250	200-205	90-115	17	7-30
<b>Wytrzymałość zmęczeniowa <math>R_z</math> [MPa]</b>	190-950	240-820	620	-	-
<b>Odporność na kruche pękanie [MPa <math>m^{1/2}</math>]</b>	~ 100	~ 100	~ 80	b.d.	2-12
<b>Twardość [HV]</b>	300-400	130-180	~300	26,5	-

### **2.1.2. Struktura i skład fazowy stopów kobaltu**

Kobalt, będący pierwiastkiem bazowym medycznych stopów Co-Cr, charakteryzuje się m.in. cechami takimi jak: własności ferromagnetyczne z wysoką temperaturą Curie, wysoki współczynnik umocnienia ze względu na niską energię błędu ułożenia [136, 183] oraz alotropową przemianą fazową w temperaturze około 422°C [2, 25, 138]. Stopy Co-Cr-Mo mają mikrostrukturę złożoną z dwóch roztworów stałych (dwóch podstawowych faz)  $\gamma$  (rsc, FCC,  $\alpha$ -fcc) i  $\epsilon$  (hc, HCP). W wysokich temperaturach tworzy się faza  $\gamma$ , natomiast faza  $\epsilon$  jest stabilna termodynamicznie w temperaturze pokojowej. Warunki wytwarzania oraz pierwiastki główne stopu zmieniają stosunek między tymi dwiema fazami, determinując własności stopu poprzez ich wpływ na temperaturę alotropowej przemiany fazowej [61, 72, 136]. Po ochłodzeniu, stop wykazuje metastabilną osnowę dendrytyczną  $\alpha$ -fcc - strukturę przechłodzonej fazy  $\gamma$  (austenit kobaltowy) z ewentualnie niewielkim udziałem fazy  $\epsilon$  (martenzyt) powstającej albo z przemiany dyfuzyjnej albo bezdyfuzyjnej – martenzytycznej [72, 138, 203, 221]. Przykłady binarnych równowag fazowych w układzie Co-Cr-Mo w temperaturach rzędu 1200-1300°C przedstawia rysunek 2.1.

Przemiana austenitu kobaltowego w martenzyt może zachodzić w warunkach [13, 72, 77, 138, 203, 221]:

1. atermicznych, podczas chłodzenia w wyniku bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej;
2. izotermicznych, podczas wyżarzania przechłodzonego austenitu. Może mieć charakter bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej lub charakter dyfuzyjny w wyniku alotropowej przemiany fazy  $\epsilon$ ;
3. odkształcenia plastycznego, w wyniku, którego powstają o dużej gęstości błędy ułożenia z powodu niskiej energii ułożenia (EBU).



Rysunek 2.1. Schemat dwufazowy Co-Cr oraz Cr-Mo [59].

Przemiana alotropowa oraz mechanizmy umocnienia powodują, że stopy kobaltu ma dużą wytrzymałość, odporność na korozję i zużycie. Dla stopów Co-Cr-Mo istnieją trzy mechanizmy umocnienia [136, 182]:

1. Roztworowy;
2. Poprzez fazę wtórną;
3. Poprzez rozdrobnienie ziaren.

Dominującym mechanizmem jest mechanizm roztworowy, w którym biorą udział pierwiastki stopowe: Cr, Mo, W, Nb, Ta, a umocnienie polega na deformacji sieci austenitu kobaltowego. W mechanizmie umocnienia przez fazę wtórną dominuje chrom, biorący udział w tworzeniu węglików. Do innych pierwiastków węglilotwórczych należą również W, Mo, Nb, Ta, Zr, V i Ti. Zestawienie niektórych mechanizmów umocnienia na strukturę i własności stopów na bazie kobaltu przedstawiono w tablicy 2.5.

**Tablica 2.5.** Wybrane sposoby umocnienia wpływające na strukturę i własności stopu kobaltu [61]

Rodzaj umocnienia		Uwagi
<b>Węglnikami</b>	MC, M <sub>6</sub> C, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Powoduje efekt umocnienia dyspersyjnego. Wadą jest nierównomierne rozłokowanie w osnowie.
<b>Roztworowy</b>	Ta, W, Mo, Nb	Wpływ na stabilność własności wytrzymałościowych w temperaturach >1095°C, bez większego efektu wzmocnienia w temperaturze pokojowej
<b>Związkami międzymetalicznymi</b>	Co <sub>3</sub> W, Co <sub>3</sub> Mo, Co <sub>3</sub> Ti, Co <sub>3</sub> Ta, fazy FK	Do wydzielenia dochodzi przy przestarzeniu w temperaturach >870°C. Wskutek tworzenia się fazy $\sigma$ , $\mu$ i Lavesa, może dochodzić do zmiany plastyczności i odporności na utlenianie. W temperaturach znacznie <815°C można osiągnąć znaczne utwardzenie.
<b>Geometria ziaren</b>	Kierunkowe, monokryształy, drobnoziarniste	Struktura z wydłużonymi ziarnami w kierunku krzepnięcia charakteryzuje lepszą plastyczność i odporność na zmęczenie cieplne. Drobnoziarnista struktura wykazuje większą plastyczność, odporność na zmęczenie, ale mniejszą odporność na pęczanie.

Mechanizm przemiany fazowej martenzytycznej polega na ruchach dyslokacyjnych na płaszczyznach oktaedrycznych sieci FCC. Prowadzi to do zmiany kolejności układania płaszczyzn sieci z abcabc charakterystycznej dla sieci FCC w abababa typowej dla sieci HCP [137]. Zwykle udział objętościowy utworzonego martenzytu atermicznego jest mniejszy niż 20% obj. W niektórych przypadkach odlewane stopy kobaltu są dalej odkształcane plastycznie lub wyżarzane w celu zwiększenia udziału objętościowego  $\epsilon$  (HCP), czyli martenzytu powstającego poprzez naprężenia lub indukowanego termicznie. Trudność w uzyskaniu wysokiej zawartości fazy HCP w stopach Co-Cr-Mo wynika z faktu, że faza  $\gamma$  (FCC) jest stabilna termodynamicznie w temperaturach zwykle przekraczających 900°C, a zatem stanowi główną fazę osnowy. Ponadto transformacja FCC do HCP ma powolny charakter z powodu niskiej szybkości dyfuzji w temperaturze pokojowej [72, 203, 221]. Energia Gibbsa związana z transformacją fazową jest niska i wynosi 500 Jmol<sup>-1</sup> dla  $\epsilon \rightarrow \gamma(\alpha)$  oraz 360 Jmol<sup>-1</sup> dla  $\gamma(\alpha) \rightarrow \epsilon$ . Na stabilność tych dwóch odmian alotropowych wpływa wielkość ziarna, przy czym drobne ziarno sprzyja strukturze FCC [137]. Fazę  $\gamma$ , w stopie Co-29Cr-6Mo, stabilizuje również azot poprzez zwiększenie bariery energetycznej dla przemiany  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , a tym samym poprzez obniżenie szybkości kinetycznej tej przemiany [144]. Analiza fazowa wykazuje, że podczas procesu prasowania proszku Co-Cr-Mo, następuje przejście w fazę  $\epsilon$ , co wskazuje, że przemiana ta indukowana jest naprężeniami mechanicznymi [25]. Badania wykazały również, że podczas próby rozciągania statycznego w materiałach z niską energią błędu ułożenia (EBU, ang. SFE), zachodzi przemiana  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , która indukowana jest odkształceniem plastycznym (TRIP) [31, 151].

W stopach kobaltu, występują międzymetaliczne fazy o topologicznie zwartej upakowanej strukturze (TCP) lub inaczej nazywanych faz Franka-Kaspea (fazy FK). Należą do nich faza  $\sigma$ , Lavesa (o wzorze stechiometrycznym A<sub>2</sub>B), faza  $\pi$  (krystalizująca w układzie tetragonalnym) i faza  $\mu$  (identyfikowana jako faza Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>). Fazy te tworzyć się mogą przeważnie w niskotopliwych stopach Co, gdzie stosunek zawartości metali trudnotopliwych i Cr do łącznej zawartości Co i Cr przekracza graniczną rozpuszczalność w austenicie w danej temperaturze [89]. Pojawiające się wydzielania w odlewniczych i przerabianych plastycznie stopach Co-Cr, wpływają na ich własności mechaniczne oraz odporność na korozję i zużycie oraz dzielą się na związki międzymetaliczne i węglikoazotki [144].

**Tablica 2.6.** Wybrane wydzielenia/fazy występujące w stopach kobaltu [144].

Wydzielenia/fazy	Uwagi
<i>faza <math>\sigma</math></i>	Jest to związek międzymetaliczny Co(CrMo). Uważa się, że niska zawartość węgla w stopie ASTM F75 powoduje powstawanie fazy $\sigma$ , co prawdopodobnie pogarsza własności mechaniczne stopu. Węgiel hamuje tworzenie się fazy $\sigma$ poprzez tworzenie węglików, ale również tworzenie się fazy $\sigma$ można stłumić przez dodanie azotu do stopów Co-28Cr-6Mo.
<i>faza <math>\pi</math></i>	Faza $\pi$ to faza węglikoazotek bogaty w węgiel, wykazuje strukturę $\beta$ -Mn. Jej skład chemiczny można przedstawić jako $M_2T_3X$ , gdzie M i T to pierwiastki metaliczne o odpowiednio niskim i wysokim powinowactwie do X (węgiel i/lub azot). Tworzenie fazy $\pi$ potwierdzone jest w temperaturach 1275-1345°C, w których następuje częściowe topienie stopów. Powstawanie fazy $\pi$ w warunkach częściowego topienia obserwowano w stopach Co-28Cr-6Mo z niemal całego zakresu zawartości węgla dopuszczonego przez normę ASTM F75. To, czy w temperaturze pokojowej w stopach występuje wydzielenie fazy $\pi$ , zależy od szybkości chłodzenia z wysokiej temperatury, w której ona się tworzyła. Aby utrzymać wydzielenie fazy $\pi$ w stopie, wymagane jest szybkie chłodzenie. Wydaje się, że mniejsza szybkość chłodzenia powoduje przekształcanie się fazy $\pi$ w inne fazy, takie jak $M_{23}X_6$ wraz z fazą $\gamma$ (FCC).
<i>faza <math>\eta</math></i>	Węglikoazotek bogaty w węgiel. Azot stabilizuje wydzielenia fazy $\eta$ . W stopie Co-20Cr-15W-10Ni (ASTM F90) po obróbce cieplnej wykryto wydzielenia fazy $\eta$ , chociaż stop w stanie surowym ich nie zawierał.
$M_{23}X_6$	Wydzielenia typu $M_{23}X_6$ zawierają mało azotu. Węgiel stabilizuje wydzielenia typu $M_{23}X_6$ . W stopie Co-20Cr-15W-10Ni (ASTM F90) po obróbce cieplnej wykryto wydzielenia typu $M_{23}X_6$ , chociaż stop w stanie surowym ich nie zawierał.
$M_2X$	Wydzielenia typu $M_2X$ jest bogatym w azot węglikoazotkiem, który tworzy się w stopach Co-Cr-Mo zawierających azot. Azot stabilizuje wydzielenia typu $M_2X$ .
$M_7X_3$	Tworzenie wydzieleni typu $M_7X_3$ w stopach Co-Cr-Mo został zasugerowany przez Kilnera i in., jednak skład chemiczny wydzielenia typu $M_7X_3$ nie został wyjaśniony, ponieważ jego wielkość była zbyt mała, aby można go było analizować.
<i>faza <math>\chi</math></i>	Jest to związek międzymetaliczny. Faza $\chi$ ma strukturę $\alpha$ -Mn. Wydzielenie fazy $\chi$ jest uważane za niepożądane w stopach na bazie Fe, ponieważ jest szkodliwe dla ich własności mechanicznych. W przypadku stopów Co-Cr-Mo łatwo jest zapobiec jej tworzeniu się, ponieważ cykle obróbki cieplnej oraz składy chemiczne, dla których tworzy się faza $\chi$ są ograniczone.

Dwie główne fazy wtórne w stopach kobaltu to: faza  $\sigma$ , odpowiadająca tetragonalnej strukturze międzymetalicznych związków Co-Cr oraz węgliki: zwykle typu  $M_{23}C_6$  i  $M_6C$  wytworzone przez Cr i Mo. Węgliki powstają zgodnie z reakcją  $\sigma + C = M_{23}C_6 + M_{12}C$ . Drobne

węgliki, które wydzielają się wewnątrz ziaren zapewniają umocnienie osnowy i zwiększają odporność stopu na zużycie. Natomiast węgliki utworzone na granicach ziaren zmniejszają jego plastyczność [72]. Wysoka zawartość węgla w tym materiale, zbliżona do maksymalnych dopuszczalnych wartości (0,35%mas.), może powodować wzrost mikrotwardości powyżej 300 HV. Odporność na korozję zależy również od zawartości węgla z tym, że zbyt wysokie jego wartości, wpływają negatywnie na zachowania korozyjne spowodowane wydzieleniami węglików i spadku stężenia wolnego Cr. Dlatego też wymagana jest niska zawartość węgla w końcowych produktach, dla zapewnienia dobrych własności tego materiału przeznaczonego na aplikacje biomedyczne [72, 89, 136, 138]. W zależności od składu chemicznego oraz warunków przetwarzania mogą powstać węgliki o zróżnicowanej budowie od MC przez  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ,  $M_3C_2$  aż do  $M_7C_3$ . W stanie lanym cząstki węglików wykazują dwoistą budowę – występują w postaci wydzieleni masowych (ciągłych) lub w formie wydzieleni płytkowych (lamelarnych) [89]. Zarówno zawartość węgla jak i azotu znacząco wpływa na fazę i morfologię wydzieleni. Na obrazach mikrostruktury, odlewanych stopów Co-28Cr-6Mo o zawartości węgla od 0 do 0,41% mas. i azotu od 0 do 0,24%mas., obserwuje się osnowę dendrytyczną oraz wydzielenia międzydendrytyczne oraz na granicy ziaren. Ilość wydzieleni wzrasta wraz z zawartością węgla w stopach, nie wpływając znacząco na plastyczność [89, 128, 144]. Analiza metalograficzna wykazuje również, iż zawartość azotu ma niewielki wpływ na wielkość ziarna, a w przypadku jego obecności w roztworze może oddziaływać jako umocnienie roztworu stałego. Wzrost zawartości azotu sprzyja powstawaniu drobniejszych ziaren węglików  $M_6C$ , zamiast węglików  $M_{23}C_6$  [89]. Morfologie i fazy wydzieleni występujących w biomedycznych stopach Co-Cr-Mo jakie można obserwować, to [144]:

- wydzielenia blokowe - (faza  $\sigma$ , faza  $\chi$ , faza  $\eta$  (typ  $M_6X - M_{12}X$ ) i typ  $M_{23}X_6$ );
- gwiaździste - (faza  $\pi$ );
- gwiaździste z widocznym prążkowaniem – (typ  $M_{23}X_6$ );
- gwiaździste o skomplikowanych mikrostrukturach (w tym typ  $M_7X_3$ );
- płytkowe (typ  $M_2X$ );

gdzie M odnosi się do pierwiastków metalicznych (Co, Cr, Mo), a X odnosi się do węgla i/lub azotu.



### 2.1.3. Skład chemiczny i jego wpływ na własności stopów kobaltu

Do głównych pierwiastków stopowych stopów na osnowie kobaltu mających zastosowanie w implantologii zalicza się: chrom, molibden, wolfram, mangan, krzem, gal oraz niob [79, 80, 82, 112]. Wartości głównych pierwiastków wynoszą kolejno Cr (~26–30%mas.), Mo (5–7%mas.), maksymalnie 1%mas. Ni, pozostałe pierwiastki śladowe oraz C (niska zawartość C~0,05%mas. – LC lub wysoka C~0,25%mas. - HC). Maksymalna zawartość węgla w odlewniczych stopach ASTM F75 (Co-28Cr-6Mo) wynosi 0,35%mas. [138]. W stomatologii zastosowanie znalazły głównie dwa stopy na osnowie kobaltu, tj.: stop Co-Cr-Mo oraz Co-Cr-W-Mo. Są to stopy nie zawierające niklu, który występuje jako pierwiastek składowy stopów kobaltowych przeznaczonych na użytek ortopedii. Stopy Co-Cr-Mo są stopami niskowęglowymi, dzięki czemu nadają się do spawania laserowego. Wykonuje się z nich odlewnicze protezy szkieletowe, protezy kłamrowe i protezy mocowane na zasuwy, rygle i zatrzaski. Stopy odlewnicze typu Vitallium, stosowane w chirurgii narządów ruchu są stopami Co-Cr-Mo z tak dobraną zawartością chromu i molibdenu, aby osnowę stanowił roztwór  $\beta$ -Co o strukturze A1 [183].

O zastosowaniu danego stopu decyduje głównie jego skład chemiczny oraz sposób w jaki został on wytworzony. Biorąc pod uwagę skład chemiczny jako kryterium podziału stopów kobaltu wyróżnia się [112]:

- stopy zawierające chrom,
- stopy zawierające nikiel.

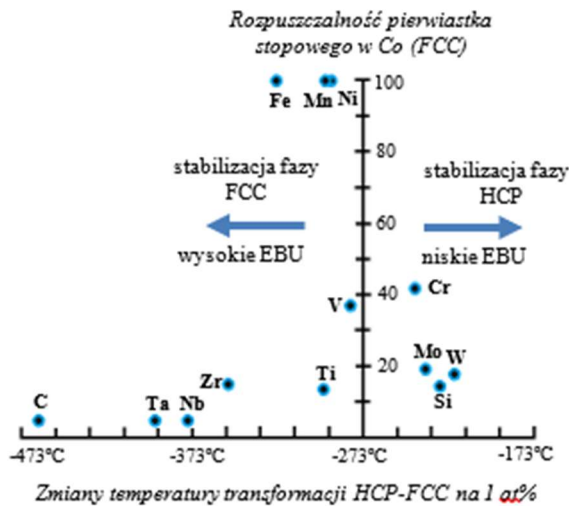
Zawartość Ni w stopie ASTM F75 jest mniejsza niż 0,5%mas., natomiast w stopach ASTM F799 i F1537 wynosi <1,0%. Pozostałe stopy Co-Cr, takie jak ASTM F90 (Co-20Cr-15W-10Ni), ASTM F562 (Co-35Ni-20Cr-10Mo) i ASTM F1058 (40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo) zawierają znacznie więcej udziału tego pierwiastka stopowego [138]. Wpływ wybranych pierwiastków na własności stopów Co-Cr-Mo przedstawia tablica 2.7.

**Tablica 2.7.** Wpływ pierwiastków stopowych na własności stopu Co-Cr [114, 138, 144, 183, 225].

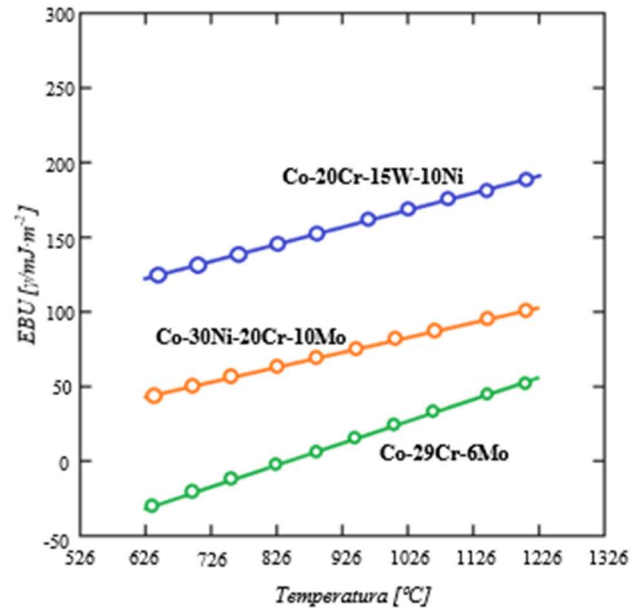
Pierwiastek stopowy	Wpływ pierwiastka na własności stopów Co-Cr-Mo
<i>Chrom</i>	Zapewnia odporność na korozję i skłonność do samopasywacji, stabilizuje upakowaną strukturę krystalograficzną (HCP) osnowy kobaltowej. Poprawia własności mechaniczne poprzez tworzenie węglików $M_7C_3$ i $M_{23}C_6$ , zmniejszenie zużycia ściernego i obniżenie energii błędów ułożenia. Przyspiesza kinetykę przemiany $rsc \rightarrow hz$ . Bierze udział w formowaniu faz FK.
<i>Molibden</i>	Poprawia odporność na korozję lokalną, wpływa na rozdrobnienie ziarna, umacnia osnowę; Stabilizuje upakowaną strukturę krystalograficzną (HCP) osnowy kobaltowej, co uznano za ważne dla poprawy własności mechanicznych i zmniejszenia zużycia ściernego. Uczestniczy w tworzeniu węglików, przyspiesza przemianę $rsc \rightarrow hz$ . Bierze udział w tworzeniu faz FK.
<i>Wolfram</i>	stabilizuje własności mechaniczne, wpływa na zmniejszenie grubości warstwy utlenionej co sprzyja w połączeniu z ceramiką.
<i>Nikiel</i>	stabilizuje fazę $\gamma$ ; zwiększa ciągliwość materiału, zwiększa wytrzymałość i odporność na korozję.
<i>Węgiel</i>	Stabilizuje fazę $\gamma$ , podwyższa wytrzymałość; Jednak za duża ilość tego pierwiastka powoduje kruchość i pękanie materiału.
<i>Krzem</i>	Poprawia odporność na pełzanie i stabilność w wysokich temperaturach; zwiększa plastyczność.
<i>Niob</i>	wpływa na drobnoziarnistość mikrostruktury z równomiernie rozłożonymi wydzieleniami węglkowymi; pierwiastek utwardzający stop; tworzy międzymetaliczne wydzielenia $Co_3M$ i węgliki $M_6C$ i $MC$ wpływając na własności mechaniczne.
<i>Tantal</i>	pierwiastek utwardzający stop; tworzy międzymetaliczne wydzielenia $Co_3M$ i węgliki $M_6C$ i $MC$ wpływając na własności mechaniczne.

Ponad to, pierwiastki stopowe można podzielić na trzy grupy biorąc pod uwagę ich wpływ na temperaturę przemiany fazowej. Mogą one podnieść temperaturę przemianę  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , co powoduje ograniczenie udziału fazy  $\gamma$ : As, Cr, Mo, Ge, Ir, Os, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Si, Ta, W lub obniżyć temperaturę tej przemiany, zwiększając udział fazy  $\gamma$ : Al, B, C, Cu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sn, Ti, Zr. Trzecia grupa to pierwiastki, które jednocześnie podnoszą temperaturę przemiany  $\epsilon \rightarrow \gamma$  i obniżają temperaturę przemianę  $\gamma \rightarrow \epsilon$ : Au, Be, Ga, Pb, Pd, V [61, 89, 136, 137, 144]. Zarówno kobalt jak i jego obie odmiany alotropowe charakteryzują się małą energią błędu ułożenia. Wykres przedstawiony na rysunku 2.3, pokazuje energie błędów ułożenia trzech typów stopów Co-Cr. Stop Co-29Cr-6Mo (F75), charakteryzuje się niskim EBU, więc faza hcp  $\epsilon$  o małej podatności na przeróbkę plastyczną, utworzyłaby się podczas procesu chłodzenia odlewu lub obróbki cieplnej. Natomiast stopy Co-30Ni-20Cr-10Mo (zbliżony skład do F562) i Co-20Cr-15W-10Ni (F90), które zawierają Ni jako pierwiastek

stopowy, wykazują odpowiednio średnie i wysokie EBU. W związku z tym tworzenie się fazy hcp  $\epsilon$  jest tłumione, a stopy te mają doskonałą podatność na przeróbkę plastyczną [144].



**Rysunek 2.2.** Wpływ pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany ( $\epsilon \rightarrow \gamma$ ) HCP  $\rightarrow$  FCC stopów Co [137, 144].



**Rysunek 2.3.** Energie błędów ułożenia w trzech typach biostopów kobaltu [137, 144].

## 2.2. Wybrane technologie wytwarzania stopów kobaltu

Technologie wytwarzania elementów ze stopów kobaltu można podzielić na trzy główne grupy [141, 148]:

1. technologie nazywane w literaturze „klasycznymi”, do których zaliczane jest odlewnictwo i przeróbka plastyczna;
2. technologia metalurgii proszków (PM) w tym PIM/MIM;
3. technologie addytywne AM, które z niewielkimi odstępstwami, są zasadniczo metodami z zakresu metalurgii proszków wykorzystywanymi w druku 3D przy zastosowaniu wiązki laserowej lub wiązki elektronów. Zalicza się do nich m. in. [50, 122, 141, 165, 196]: SLS, SLM, DMLS, LDMD, SEBM.

### 2.2.1. Metalurgia proszków

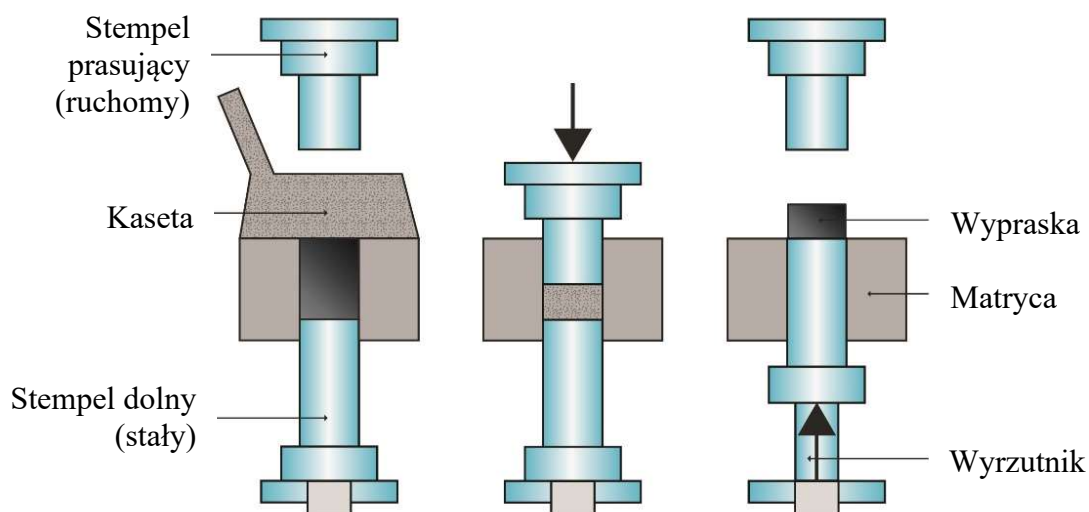
Metalurgia proszków (PM) należy do dziedzin techniki, które obejmują wytwarzanie wyrobów i półwyrobów m.in. z proszków metalicznych lub ich mieszanek. W technologii tej nie ma konieczności przeprowadzania głównego składnika w stan ciekły, a otrzymany spiek, może wykazywać określony stopień porowatości struktury, co w kontekście biofunkcjonalności niejednokrotnie stanowi korzystną cechę [25, 35]. Oprócz zalet tej technologii jak: możliwość wytwarzania elementów z materiałów trudnotopliwych, posiadających wyjątkowe lub nowe cechy, ograniczenie zużycia materiałów i energii oraz bezkonkurencyjność wynikająca z braku sposobności wytworzenia niektórych wyrobów metodami innymi niż metalurgia proszków, bardzo istotnym walorem w wytwarzaniu produktów biofunkcjonalnych jest możliwość otrzymania materiałów kompozytowych [25, 90]. Proces metalurgii proszków, pomijając pewne odstępstwa technologiczne, składa się z następujących etapów [35, 90, 146]: wytworzenie, przygotowanie i formowanie proszku, następnie spiekanie oraz obróbka wykańczająca. Czynniki kształtujące własności materiału sypkiego to rodzaj proszku, jego skład chemiczny, wielkość cząstek oraz ich morfologia i przygotowanie materiału. W zależności od metody wytwarzania, otrzymuje się proszki o różnych kształtach, wielkości i własnościach (tablica 2.8). Kształt cząstek proszku określa Polska Norma PN-EN ISO 3252:2002 [146].

**Tablica 2.8.** Sposób otrzymywania proszków i jego wpływ na uzyskany kształt cząstek proszku [146].

Kształt proszku	Metoda wytwarzania proszku
<i>Sferoidalny, globularny</i>	Rozpylanie, rozkład karbonylków
<i>Gąbczasty, strzępiasty</i>	Redukcja
<i>Dendrytyczny</i>	Elektroliza
<i>Talerzykowaty, wielościenny, odłamkowy</i>	Rozdrabnianie mechaniczne w młynach wirowo-udarowych, wibracyjnych lub kulowych.
<i>Platowy</i>	Rozdrabnianie mechaniczne w moździerzach.

Podstawowym zabiegiem prowadzącym do konsolidacji proszków, mającym na celu wytworzenie mechanicznie trwałego półproduktu o zadanym kształcie, wymiarach i porowatości jest formowanie. Na proces formowania mają wpływ wielkość, kształt, własności mechaniczne oraz stan powierzchni proszków. Proszki metali umocnione w wyniku zgniotu podczas wytwarzania są poddawane wyżarzaniu rekrytalizującemu,

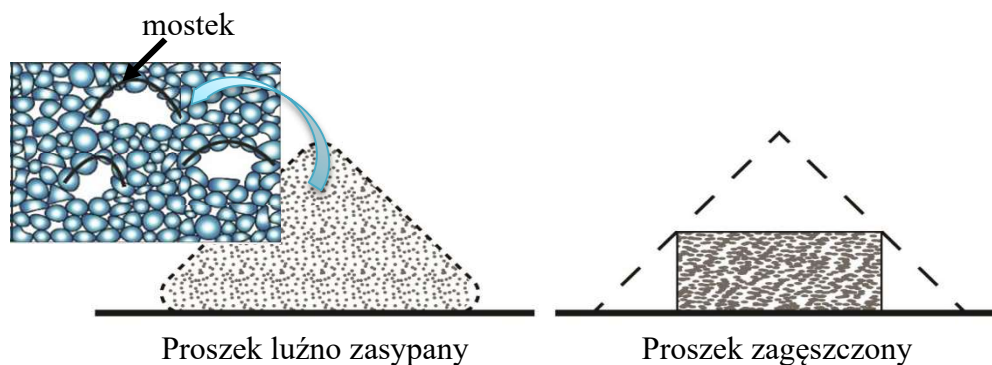
natomiast proszki o utlenionej powierzchni poddawane są procesom redukcji tlenków [21, 146]. Operacja formowania proszku, może przebiegać z wykorzystaniem różnych metod, poprzez zagęszczenie na zimno lub na gorąco. Wyróżnić można tutaj klasyczne metody, jak prasowanie matrycowe, stanowiące najbardziej rozpowszechnioną metodę formowania proszków z metali, w ramach której wyodrębnia się prasowanie na zimno [32, 35, 90, 146]: jednostronne, z pływającą (swobodną) matrycą, dwustronne z przeciwbieżnym ruchem stempli, dwustronne ze współbieżnym ruchem matrycy. Spośród innych sposobów formowania proszków metali można wyróżnić najważniejsze metody takie jak [32, 35, 90, 146]: prasowanie izostatyczne (na gorąco - HIP i na zimno - CIP), prasowanie z przesuwaną się matrycą (kroczące), prasowanie matrycowe na gorąco, prasowanie obwiedniowe, formowanie udarowe, formowanie wibracyjne, walcowanie, wyciskanie, kucie, odlewanie i napylenie gęstwy, formowanie wtryskowe (MIM). Schemat przebiegu formowania jednostronnego proszków został przedstawiony na rysunku 2.4. Formowanie proszków na zimno poprzez prasowanie to proces zwiększania gęstości pozornej proszku (zagęszczanie) przy równoczesnym nadawaniu trwałego kształtu (formowanie) poprzez zastosowanie siły (ściskanie), która działa na proszek w zamkniętej matrycy. Formówki otrzymane w tego typu konsolidacji proszków określane jako tzw. wypraski [32, 90, 146].



**Rysunek 2.4.** Schemat prasowania jednostronnego [200].

Aby uzyskać odpowiednie własności technologiczne i chemiczne, proszki przeznaczone do prasowania, najczęściej przygotowywane są poprzez: wyżarzanie w atmosferze redukującej mające na celu usunięcie powierzchniowych warstw tlenków lub rekrytalizację materiału, przesiewanie ich na frakcje oraz mieszanie w mieszalnikach lub

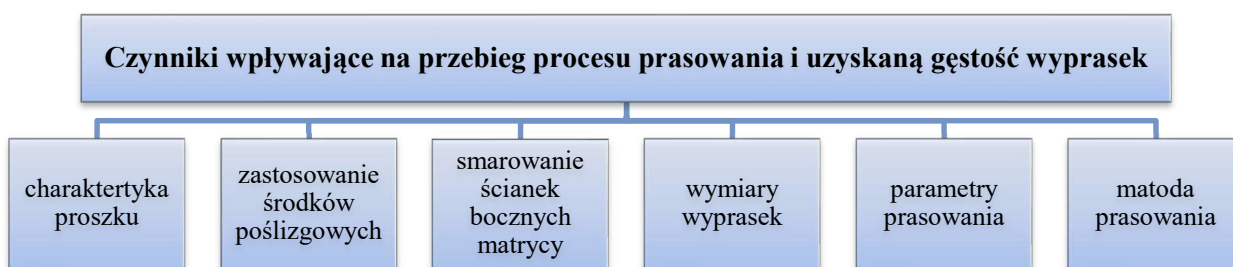
młynach w zależności od plastyczności i twardości metali. Obecność zanieczyszczeń tlenkowych może wpływać na zwiększenie twardości proszku co prowadzi do zmniejszenia jego prasowalności. Podczas prasowania, proszek ulega zagęszczeniu, zmniejszając swoją objętość nawet trzykrotnie co wynika z faktu, że cząstki luźno zasypane mają małą powierzchnię styku. Proszek w takiej formie charakteryzuje się dużą porowatością w wyniku powstających „mostków” (rysunek 2.5) [32, 90, 146].



**Rysunek 2.5.** Zmiana objętości proszku oraz jego zagęszczenie w wyniku prasowania [146].

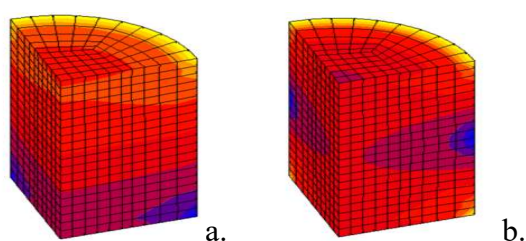
Proces prasowania proszków prowadzi do następujących zjawisk: zbliżania cząstek umożliwiając działanie zjawiska adhezji, powiększenia powierzchni styków pomiędzy cząstkami, zdzieranie powłok tlenkowych w wyniku zjawiska tarcia oraz lokalne wzrosty temperatury powodujące rozgrzewanie cząstek wynikającego z odkształcenia plastycznego i tarcia. Proszki o bardziej nieregularnym kształcie i rozwiniętej powierzchni cechują się wyjściowo większymi powierzchniami styku przy takiej samej porowatości niż w przypadku proszków kulistych. Rozwinięta powierzchnia cząstek proszków powoduje, że są one lepiej formowalne i zgęszczalne [25, 32, 90, 146]. Natomiast bez względu na te cechy, podczas prasowania, powiększanie powierzchni styków między cząstkami proszku wynika ze wzajemnego ich przemieszczania i deformacji plastycznej. Pozostałe zjawiska powodują odsłonięcie aktywnych powierzchni metalicznych oraz umożliwiają zajście dyfuzji powierzchniowej podczas nagrzewania do temperatury spiekania [32, 90, 146]. W procesie zagęszczania proszku wyróżnia się trzy podstawowe etapy. W pierwszym z nich zachodzą intensywne procesy zagęszczania, wzrost jednorodności układu i zwiększone ilości kontaktów między cząstkami w wyniku których wypraska uzyskuje spójność. Drugi etap to zatrzymanie dalszego zagęszczania proszku, w którym uzyskuje się maksymalne zagęszczenie układu bez deformacji cząstek. Trzeci etap charakteryzuje się przekroczeniem granicy plastyczności materiału proszku i rozpoczyna się deformacja plastyczna cząstek

[152]. Na przebieg procesu prasowania ma wpływ wiele czynników, do których należy zaliczyć m.in. formowalność i zgęszczalność proszku mających wpływ na gęstość i trwałość uzyskanej wypraski [21, 90]. Czynniki wpływające na przebieg procesu prasowania oraz na gęstość uzyskanej wypraski zostały zestawione i przedstawione na poniższym schemacie (rysunek 2.6.).



**Rysunek 2.6.** Czynniki wpływające na przebieg prasowania i własności uzyskanych wyprasek [32, 35, 90, 146].

Podczas procesu prasowania część ciśnienia zostaje zużyta na pokonanie sił tarcia wewnętrznego i tarcia zewnętrznego. Tarcie wewnętrzne występuje między cząstkami proszku i jest głównie zależne od stopnia rozwinięcia powierzchni oraz wielkości cząstek proszku. Natomiast tarcie zewnętrzne to tarcie między cząstkami proszku a ściankami matrycy, które jest odpowiedzialne za około 60-90% strat ciśnienia prasowania. Zastosowanie środków poślizgowych w znacznym stopniu obniża straty ciśnienia na tarcie. Istniejące podczas prasowania siły tarcia, powodują spadek ciśnienia osiowego w miarę oddalania się od powierzchni stempla prasującego i zmniejszenie gęstości wypraski w kierunku prasowania, co skutkuje nierównomiernym rozkładem gęstości w wypraskach. Dlatego przy pomocy prasowania jednoosiowego mogą być formowane wyroby o ograniczonej wysokości, powierzchni i kształcie. Przykładowy rozkład gęstości wypraski w kierunku prasowania i poprzecznym do kierunku prasowania został przedstawiony na rysunku 2.7. Na jego podstawie można zauważyć, że maksymalne gęstości względne są prawie równe w obu przypadkach prasowania, podczas gdy minimalna gęstość względna uzyskana podczas prasowania dwustronnego, jest większa niż po zagęszczaniu matrycą jednostronną. Na rozkład gęstości wypraski ma rodzaj zastosowanego prasowania, gdzie przykładowo bardziej równomiernym rozkładem gęstości charakteryzuje się prasowanie dwustronne [21, 32, 90, 94, 146, 152].



**Rysunek 2.7.** Przykład względnych rozkładów gęstości w wypraskach proszkowych wytworzonych przez prasowanie jednostronne (a) i dwustronne (b), zawierających Al 30% mas. i otrzymanych przy ciśnieniu prasowania 200 MPa [200].

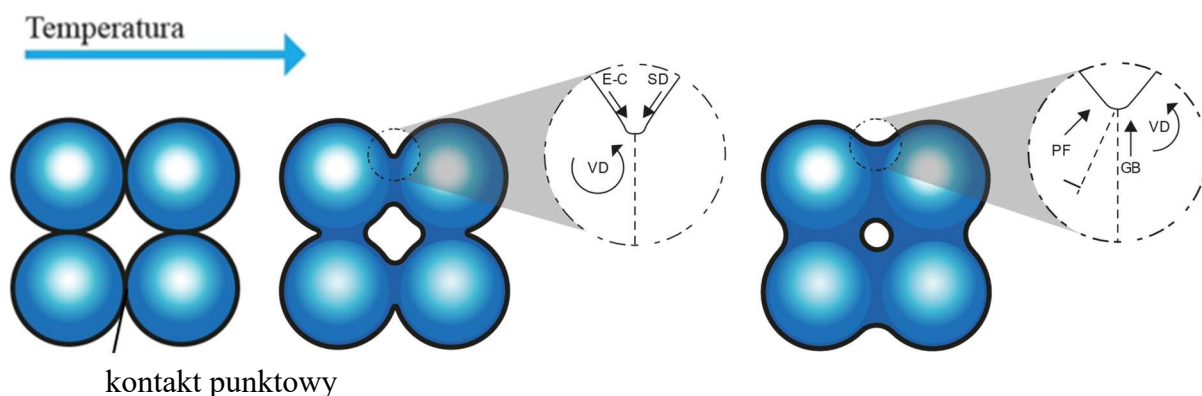
Prasowanie sypkiego proszku daje formówkę/wypraskę/kształtkę (*ang. green part*). Wypraski charakteryzują się porowatością na poziomie około 10-40%. Liczbę i wielkość porów można skorelować z wielkością i kształtem cząstek proszku, z których wypraska została przygotowana oraz ciśnieniem wywieranym podczas prasowania [90, 169]. Stosując konwencjonalne techniki prasowania, uzyskana wypraska ma rozmiar i kształt gotowej części po wybiciu z matrycy oraz wystarczającą wytrzymałość tak aby w trakcie transportu do pieca i procesie spiekania nie uległa rozpadowi.

W technologii metalurgii proszków spiekanie jest jednym z podstawowych procesów technologicznych, któremu może zostać poddany zarówno luźno zasypyany proszek jak i wypraska. Ma on decydujący wpływ na strukturę i własności wyrobu otrzymanego w technologii PM [21, 32, 90, 146]. Norma PN-EN ISO 3252:2019-12 określa spiekanie jako „obróbkę proszku lub wypraski w temperaturze niższej od temperatury topnienia głównego składnika, która ma na celu doprowadzenie do zwiększenia wytrzymałości materiału poprzez metalurgiczne połączenie cząstek” [94]. Warunki procesu kontrolujące kinetykę spiekania to temperatura, czas, zastosowana atmosfera ochronna. Proces zagęszczania wysokotemperaturowego można realizować poprzez spiekanie swobodne (bez ciśnienia gazowego, mechanicznego), lub poprzez prasowanie na gorąco (spiekanie pod ciśnieniem) odbywające się w matrycy pod dodatkowym działaniem sił mechanicznych. W celu usystematyzowania procesu spiekania, można wyróżnić kilka jego klasyfikacji w zależności od charakteru procesu biorąc pod uwagę np.: rodzaj spiekanych związków (proszki metaliczne/ceramiczne), rodzaj otrzymanego spieku (gęsty/porowaty) oraz skład chemiczny i fazowy materiału. Trzecia klasyfikacja rozpatruje spiekanie: układów jedno- i wielofazowych; układów, w których zachodzą reakcje w fazie stałej, ciekłej czy gazowej;



układów, w których zachodzą przemiany fazowe oraz układów z fazą ciekłą reaktywną i niereaktywną, zwilżającą i niezwilżającą [94, 152]. Podczas spiekania dochodzi do spadku porowatości materiału. Na gęstość i szybkość zagęszczania podczas spiekania duży wpływ ma wielkość cząstek, ciśnienie wywierane podczas zagęszczania oraz temperatura i czas spiekania [90, 169].

W procesie spiekania należy uwzględnić siły napędowe, których źródłem są zmiany energii powierzchniowej. Zmiany te wynikają z faktu, że materiał dąży do osiągnięcia minimalnej energii poprzez zmniejszenie obszaru swobodnej powierzchni. Podczas spiekania zachodzą również procesy wynikające z mechanizmów transportu materii pomiędzy poszczególnymi cząstkami proszku [21, 35, 146, 152]. Ponieważ spiekanie to złożony proces, w celu jego ilościowej analizy pod względem zjawisk zachodzących podczas tego procesu, wykorzystuje się uproszczone modele, np. spiekania w stanie stałym materiału jedno lub wieloskładnikowego. Proces spiekania kulistych cząstek proszku jednoskładnikowego można podzielić na trzy etapy, tj. powstawanie szyjek, ich rozrost oraz powstawanie systemu kanalików, a następnie przekształcanie systemu porów otwartych w system porów izolowanych czyli tworzenie porowatości zamkniętej co zostało przedstawione schematycznie na rysunku 2.8.



**Rysunek 2.8.** Schemat spiekania cząstek proszku z uwzględnieniem stanu przed spiekaniem, procesu tworzenia szyjek, sferoidacji i zarastania poru oraz mechanizmy transportu materii. Oznaczenia: *E-C* – parowanie i kondensacja, *SD* – dyfuzja powierzchniowa, *VD* – dyfuzja objętościowa, *PF* – płynięcie plastyczne, *GB* – dyfuzja po granicach ziarn [5, 10, 152, 190].

W celu opisu zjawisk fizycznych zachodzących w czasie spiekania i późniejszej korelacji z danymi doświadczalnymi zaproponowano uproszczony model oddziaływań pomiędzy dwoma ziarnami o kształcie kulistym. Oddziaływania mają charakter fizyczny i dotyczą transportu masy pomiędzy dwoma elementami. W celu dodatkowego uproszczenia modelu założono, że obie sfery kontaktują z sobą punktowo [5, 10]. Transport materii konieczny do rozrostu szyjek zachodzi w wyniku następujących procesów [5, 10, 94, 152]:

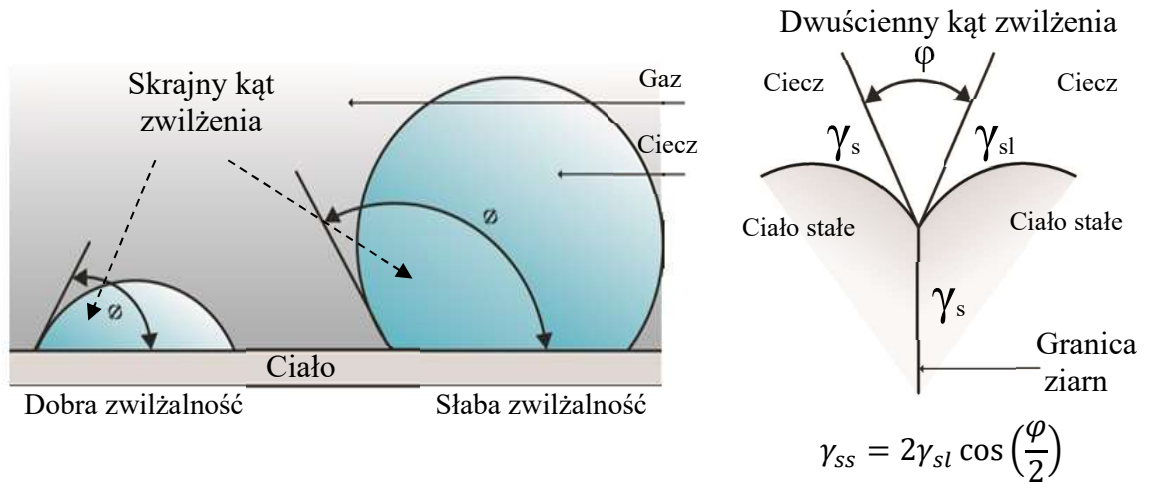
- **plynięcie lepkościowe**, etap charakterystyczny dla spiekania materiałów amorficznych, których lepkość wraz ze wzrostem temperatury oraz ciśnienia zewnętrznego spada lub **plynięcie plastyczne** zachodzące w metalach, w którym dochodzi do zaniku wszystkich defektów krystalicznych bez dodatkowych czynników wywieranych z zewnątrz.
- **parowanie i kondensacja**, etap występujący w przypadku cząsteczek o dużej lotności i prężności par;
- **dyfuzja sieciowa** w kryształach niezawierających dyslokacji lub **dyfuzja objętościowa**, do zjawiska dochodzi głównie w miejscu defektów krystalicznych tj. dyslokacje i wakanse, w trakcie tego etapu dochodzi do tzw. „formowania szyjki” (ang. *neck formation*) czyli wytworzenia połączenia pomiędzy ziarnami oraz rozpoczęcia zagęszczania struktury,
- **dyfuzja po granicach ziarn (graniczna)**, objętościowo największe zjawisko, o najmniejszej energii aktywacji etap, w którym dochodzi do zamykania wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami,
- **dyfuzja na powierzchni cząstek (powierzchniowa)**, etap, który najpełniej można zaobserwować w przypadku ciał krystalicznych, miejscem uprzywilejowanym dla dyfuzji są defekty krystaliczne, ponieważ posiadają mniejszą swobodną energię powierzchniową, dodatkowo dyfuzja zachodzi szybciej w przypadku cząstek o mniejszych rozmiarach;

Spiekanie materiałów wieloskładnikowych jest procesem złożonym ze względu na jednoczesny transport materii oraz wyrównanie składu chemicznego w obszarach styku cząstek [21, 35, 146, 152]. W spiekaniu materiałów wieloskładnikowych należy wyodrębnić układy, w których: nie występuje wzajemna rozpuszczalność poszczególnych składników w

stanie stałym, składniki wykazują ograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym oraz poszczególne składniki wykazują wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym [17, 94]. Przy spiekaniu wyprasek jednoskładnikowych stosuje się temperaturę wynoszącą 70-80% temperatury topnienia danego metalu. Natomiast w przypadku mieszanin proszkowych wieloskładnikowych stosuje się także temperaturę spiekania wyższą od temperatury topnienia jednego lub kilku składników mieszaniny. Powoduje to roztopienie i proces spiekania przebiega z udziałem fazy ciekłej [206].

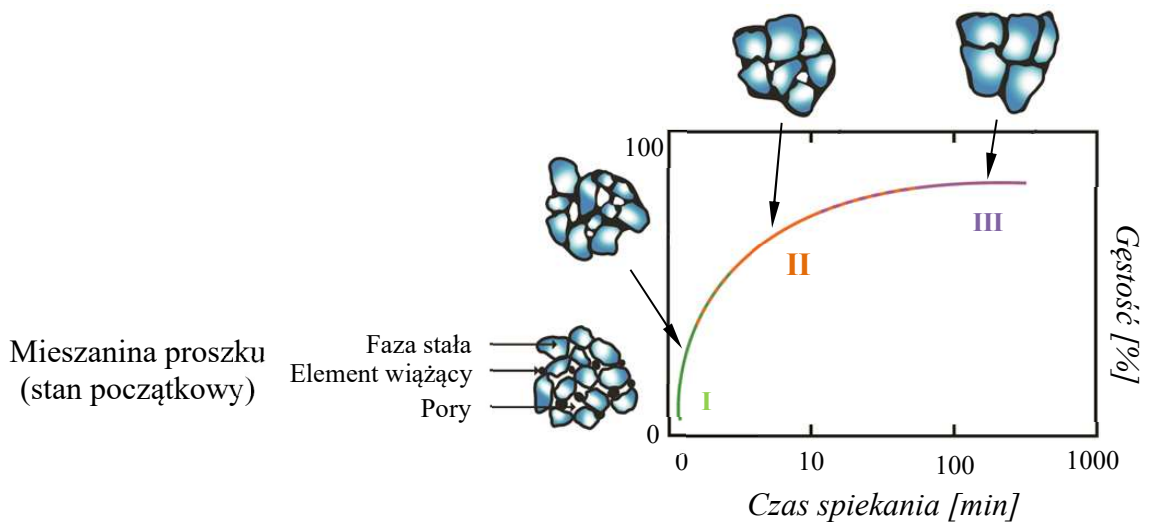
Spiekanie z udziałem fazy ciekłej oznacza, że w spiekany materiale w temperaturze spiekania lub podczas nagrzewania do temperatury spiekania pojawia się faza ciekła wynikająca z częściowego stopienia fazy stałej lub zajścia przemiany eutektycznej [94]. Faza ciekła może być obecna przez cały czas wytrzymania w temperaturze spiekania lub zanikać w wyniku dyfuzji do fazy stałej. Odmianą fazy ciekłej jest tzw. spiekanie supersolidus, które ma miejsce w przypadku proszków stopowych faza ciekła pojawia się powyżej temperatury solidus i jest obecna podczas wytrzymywania kształtki w temperaturze spiekania [21, 32, 90, 94, 115, 146]. Faza ciekła powoduje wystąpienie zjawisk takich jak zwilżenie fazy stałej, wnikanie cieczy w pory, rozpuszczenie fazy stałej w cieczy i ponowne wydzielenie podczas obniżania temperatury. Obecność fazy ciekłej aktywuje proces spiekania w wyniku zwiększenia ruchliwości atomów. Zwilżalność fazy stałej przez ciecz jest scharakteryzowane przez dwa kąty: skrajnego zwilżenia  $\Phi$  oraz dwuściennego kąta zwilżenia  $\phi$ , które zależne są od jednostkowych energii powierzchniowych rozdziału faz oraz energii granic ziarn. Rysunek 2.9 przedstawia kroplę cieczy na powierzchni ciała stałego przy różnych wartościach skrajnego kąta zwilżenia. W materiale dwufazowym (faza stała-faza ciekła), kąt zawarty między powierzchniami utworzonymi przez ciecz i dwa ziarna fazy stałej określany jest dwuściennym kątem zwilżenia (rysunek 2.10) [54, 146]. Ciecz łatwiej wnika między ziarna fazy stałej, gdy dwuścienny kąt zwilżenia jest mniejszy. Dobra zwilżalność jest niezbędna w celu uzyskania drobnoziarnistej struktury materiału spiekane z udziałem fazy ciekłej. Natomiast zbyt duży udział fazy ciekłej spowoduje utratę kształtu spiekane elementu. Spiekanie w fazie ciekłej składa się z trzech etapów, które ilustruje rysunek 2.11 prezentujący krzywą zależności zmiany gęstości spieków od czasu spiekania. Na proces spiekania wpływa wielkość cząstek proszku. Proszki drobnoziarniste posiadają większą powierzchnię właściwą, zwiększają przyrost gęstości spieku, natomiast gorzej wypełniają gniazdo matrycy w wyniku niskiej sypkości. Wielkość

cząstek proszku znacząco wpływa również na kinetykę zaniku porów i wzrost gęstości spieku [115].



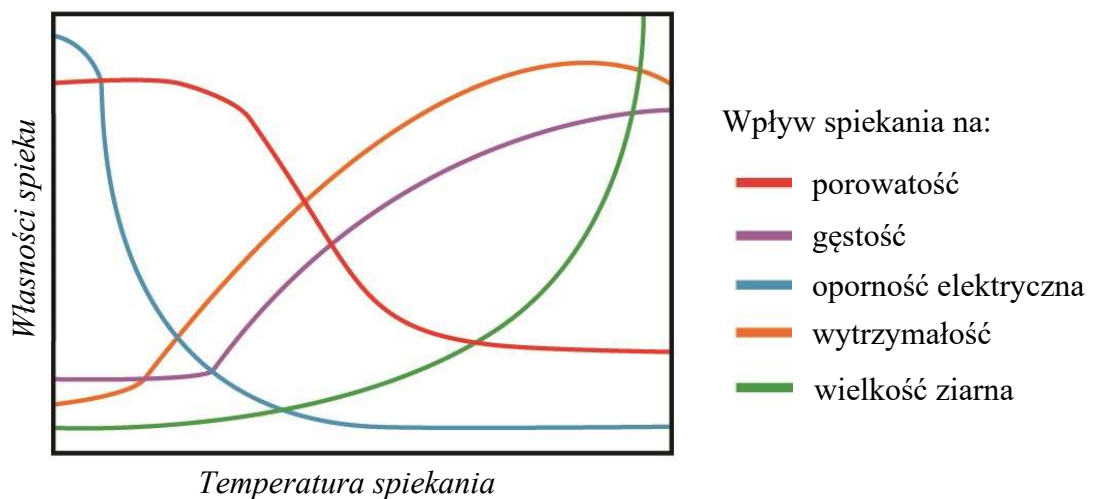
**Rysunek 2.9.** Skrajny kąt zwilżenia. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego przy różnych wartościach skrajnego kąta zwilżenia. [54, 146].

**Rysunek 2.10.** Schemat dwuściennego kąta zwilżenia, gdzie:  $\gamma_{ss}$  – energia powierzchniowa na granicy ziarn oraz  $\gamma_{sl}$  – energia powierzchniowa na granicy rozdziału faza stała-faza ciepla [54, 146].



**Rysunek 2.11.** Fazy spiekania oraz zmiany mikrostruktury materiału podczas spiekania, gdzie: I - przegrupowanie cząstek fazy stałej w wyniku lepkościowego płynięcia cieczy; II - transport materii poprzez rozpuszczenie ziarn fazy stałej i ponowne wydzielenie, III - spiekanie szkieletu z ziarn fazy stałej [21, 54, 169, 201].

Jednym z głównych parametrów spiekania jest atmosfera ochronna w komorze pieca, która może być redukująca lub obojętna. Ma ona wpływ na własności mechaniczne i odporność korozyjną spieków, chroni przed utlenianiem, redukuje obecne tlenki powierzchniowe oraz wspomaga w usunięciu środków poślizgowych [90, 146]. Najczęściej stosowane atmosfery ochronne w procesie spiekania proszków na bazie kobaltu to azot, zdysocjowany amoniak, argon i próżnia. Azot charakteryzuje się niewielką rozpuszczalnością w kobalcie, a wartość graniczna rozpuszczalności w stopie Vitalium w temperaturze 1200°C wynosi 0,35%mas. Rysunek 2.12 przedstawia zmienność wybranych własności materiału wraz z temperaturą spiekania.



**Rysunek 2.12.** Wpływ spiekania na wybrane własności spieku [90].

Spiekanie może stanowić końcowy proces produkcji i konsolidacji proszków. Jednak niektóre części wytworzone metodą PM wymagają szeregu dalszych operacji takich jak obróbka cieplna lub ciepłno-chemiczna, obróbka mechaniczna, nasycanie czy też obróbka powierzchniowa tak aby uzyskać pożądane własności materiału [90].

### 2.2.2. Formowanie wtryskowe proszku

Formowanie wtryskowe proszków (powder injection moulding-PIM) zostało zaadoptowane do materiałów metalowych z procesów przetwórstwa tworzyw polimerowych dla których ta technologia została opracowana [5, 35]. Ze względu na rodzaj materiału, do którego jest używana w piśmiennictwie jest zamiennie stosowana również nazwa MIM [5]. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto ujednoliconą nazwę MIM. Od początku lat '80 zeszłego stulecia obserwowany jest wzrost zainteresowania oraz implementacja technologii

MIM do wytwarzania precyzyjnych elementów metalowych znajdujących zastosowanie w medycynie oraz mechanice precyzyjnej [5, 35]. W związku z tym, można znaleźć w literaturze naukowej wiele prac badawczych dotyczących oceny własności biomateriałów metalowych wytwarzanych metodą MIM. Biomateriały poddane testom naukowym to najczęściej tytan i jego stopy (np. Ti6Al4V; Ti6Al4V-HAp, gdzie HAp – hydroksyapatyt, Ti-22Nb; Ti6Al4V-WA, gdzie WA – wollastonit) oraz stal 316L, które znajdują powszechne zastosowanie w protetyce stomatologicznej i ortopedii. Testy jakie wykonano w ramach prac badawczych to m.in. ocena składu chemicznego, testy reologiczne i ocena własności mechanicznych. Badania miały na celu: określenie wpływu dodatków (w tym kwasu stearynowego) lepiszcza na skład chemiczny materiału oraz sposób usuwania lepiszcza na własności mechaniczne materiału, określenie wpływu parametrów wtrysku na powstawanie defektów strukturalnych, ocenę wpływu dodatku pierwiastków stopowych na własności mechaniczne, ocenę biokompatybilności oraz odporność korozyjną zastosowanego stopu, ocenę wpływu parametrów procesowych na własności materiału, określenie wpływu przeprowadzonej obróbki termicznej na gęstość elementu, analizę chropowatości powierzchni i jej wpływ na proliferację komórek macierzystych (badania in vitro) [28, 157, 162, 213, 219]. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury, sprecyzowano następujące korzyści oraz problemy wynikające z zastosowania MIM do formowania biomateriałów metalowych [58, 109, 134]:

- **podstawowe korzyści,**
  - eliminacja defektów pod postacią mikropęknięć i naprężeń resztkowych, które mogą powstawać podczas obróbki mechanicznej odlewów i odkuwek;
  - materiały wykonane technologią MIM, w porównaniu do elementów odlewanych, cechują się lepszymi własnościami mechanicznymi, mniejszą chropowatością powierzchni oraz ściśle określonym składem chemicznym;
  - możliwość otrzymywania bardzo skomplikowanych geometrii przestrzennych w tym również dla elementów ażurowanych o kontrolowanej porowatości zarówno zamkniętej jak i otwartej;
  - sterując parametrami procesowymi tj. rodzajem i udziałem objętościowy lepiszcza, temperaturą formownia, wielkością cząstek proszków można uzyskać struktury o ściśle kontrolowanym, powtarzalnym składzie

chemicznym

i fazowym,

- o umożliwia otrzymywanie materiałów kompozytowych o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym, możliwe otrzymywanie stopów o skomplikowanym składzie chemicznym również z tzw. stopów wstępnie spieczonych (ang. *Presintered State*);

- **podstawowe problemy,**

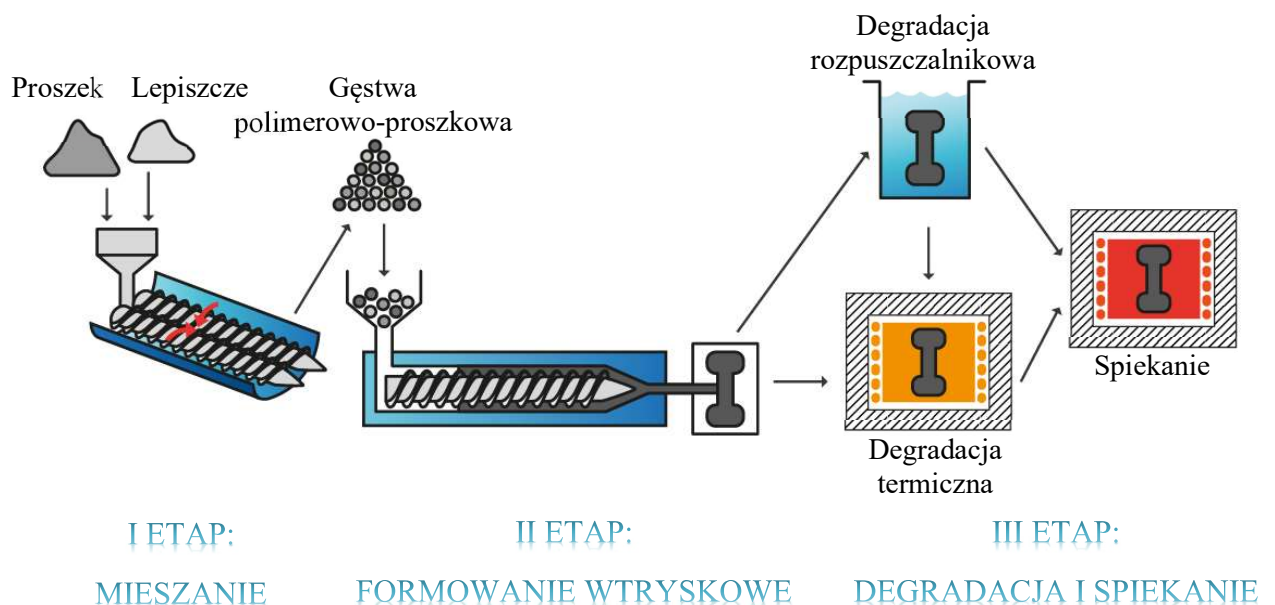
- o konieczność ścisłego kontrolowania parametrów procesowych, częste występowanie wad materiałowych powstających w wyniku źle dobranych warunków procesu;
- o duża ilość pośrednich operacji jednostkowych składających się na całość procesu powoduje możliwość popełnienia błędów, które wymagają powtórzenia całego procesu;
- o elementy wytwarzane w technologii MIM z reguły posiadają niewielkie rozmiary, proces jest najbardziej efektywny dla obiektów, w których maksymalny wymiar nie przekracza 15mm;
- o bardzo wysokie początkowe koszty procesu wynikające z ceny urządzeń, materiałów wsadowych, które cechuje wysoka czystość i ściśle kontrolowane uziarnienie i morfologia (pomimo tego straty materiału wsadowego wynoszą niemalże 0%).

Metoda MIM wymaga przygotowania mieszaniny polimerowo-proszkowej w postaci granulatu, z której element formuje się w procesie wtrysku [5, 28]. W metodzie można wyróżnić cztery podstawowe operacje jednostkowe będące charakterystyczne dla procesu MIM niezależne od jego modyfikacji [69, 106]:

- **mieszanie metalu z lepiszczem oraz przygotowywanie granulatu**, proces zaadaptowany z przygotowywania ceramiki do formowania kształtu wypraski; głównym celem tego etapu jest dokładnie pokrycie każdej cząstki metalu lepiszczem co korzystnie wpływa na wtryskiwanie granulatu do formy; do najpopularniejszych lepiszczy należą m. in.: PP, PET, PEG, PVC;

- **wtrysk granulatu do formy**, operacja zaadoptowana z przemysłu tworzyw sztucznych realizowana w analogiczny sposób jak w przypadku polimerów; stosuje się temperatury z zakresu 130÷200°C;
- **usuwanie lepiszcza**, operacja kluczowa dla całego procesu, od powodzenia której zależy struktura oraz ciągłość materiału; polega na usunięciu lepiszcza i zazwyczaj realizowana jest w dwóch krokach:
  - rozpuszczenie polimeru w odpowiednim dla niego roztworze;
  - usunięcie pozostałych resztek poprzez proces termiczny;
- **spiekanie, ostateczne zagęszczanie struktury materiału**, nadanie finalnej struktury koniecznej dla uzyskania wysokich własności mechanicznych; operacja realizowana z reguły w piecach muflowych w atmosferze gazu obojętnego lub redukującego poniżej temperatury topnienia obrabianego metalu lub stopu.

Poniżej (rysunek 2.13) przedstawiono schematycznie przebieg procesu formowania wtryskowego proszku (MIM).

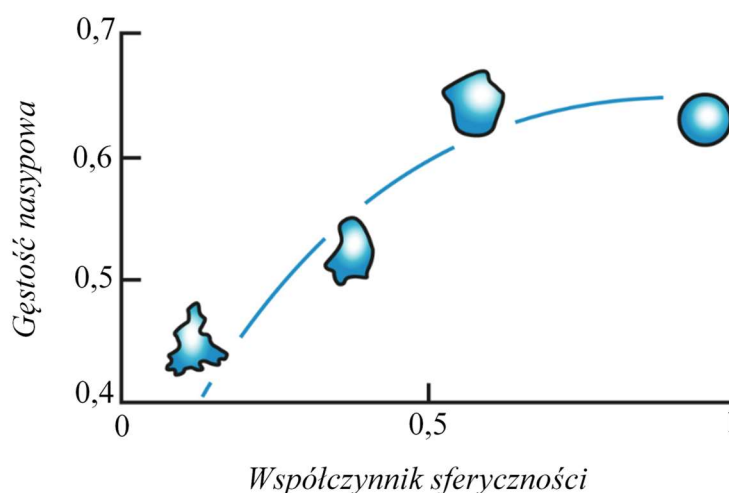


**Rysunek 2.13.** Formowanie wtryskowe proszków uwzględniające trzy etapy procesu [32, 35, 36, 51, 52, 115, 178, 184, 190].

Głównymi czynnikami, które należy uwzględnić przy doborze proszku metalicznego do MIM są: rozmiar, kształt oraz rozkład materiału wsadowego [5]. Zmienne te wywierają wpływ na formowanie kształtu przedmiotu podczas wtrysku oraz zagęszczanie



struktury w czasie spiekania. Na wykresie zamieszczonym poniżej (rysunek 2.14) przedstawiono wykres zależności gęstości nasypowej od współczynnika sferyczności cząstek proszków metalowych stosowanych w MIM. Podobnie jak wzrost sferyczności cząstek, ich bimodalny rozkład sprzyja uzyskaniu jednolitego zagęszczenia podczas granulacji oraz spiekania, przez co otrzymuje się gładką, jednolitą powierzchnię bez nieciągłości oraz powtarzalne własności mechaniczne [5, 28].



**Rysunek 2.14.** Wpływ kształtu cząstek stosowanych w MIM na współczynnik sferyczności oraz gęstość nasypową [5].

Proszki metaliczne dedykowane do technologii MIM w zależności od finalnego zastosowania wytwarzane są następującymi metodami [5, 69, 106, 109]:

- **rozpylanymi**, które polegają na przeprowadzeniu metalu w stan ciekły oraz rozpyleniu strugi lub pojedynczych kropeł w medium chłodzącym, którym może być woda, lub gaz obojętny chemicznie; ze względu na podatność do utleniania danego pierwiastka proces może być też realizowany w próżni; wytwarzane cząstki ze względu na oddziaływujące podczas rozpylania napięcie powierzchniowe przybierają kształt sferyczny; metoda ta umożliwia otrzymywanie najczystszych proszków i w chwili obecnej wypiera pozostałe.
- **elektrolitycznymi**, proszki są produkowane w wyniku roztwarzania anodowego; materiał wyjściowy ma postać metalicznej anody, która w wyniku przepływu prądu przy zadanych warunkach roztwarza się i w postaci gąbczastej wydziela się na katodzie; powstała gąbczasta struktura jest następnie przemywana, suszona i

docierana w młynach planetarnych; powstałe proszki cechuje bardzo wysoka czystość i jednorodny rozkład ziarnowy;

- **mechanicznymi**, grupa metod polegająca na mechanicznym rozdrabnianiu wsadu metalowego, powstające proszki posiadają zróżnicowany, niejednorodny kształt i rozkład ziarnowy; powstające proszki mogą posiadać liczne zanieczyszczenia poprocesowe; najmniej kosztochłonna ze wszystkich metod przygotowywania proszków;

Do proszków metalicznych wykorzystywanych w metodzie MIM, stosowanych w celu formowania elementów precyzyjnych należą m.in. takie materiały jak: stale szybko tnące HS6-5-2, miedź (Cu), Invar (F3-36Ni), F15 (Fe-29Ni-17Co), Hastelloy X (Ni-22Cr-18.5Fe-9Mo-1.5Co-0.6W), Inconel 718 (Ni-19Cr-18.5Fe-5Nb-4Mo-1Ti-0.4Al), 17-4 pH (Fe-16Cr-4Ni-4Cu-0.3Nb-0.8Si), SS 316L (Fe-17Cr-12Ni-2Mo-2Mn), Tytan 5-2.5 (Ti-5Al-2.5Fe), Tytan-6-4 (Ti-6Al-4V) [5, 28, 58, 69, 93, 106, 109, 115, 134, 157, 162, 213, 219].

Lepiszczce stosowane w metodzie MIM odgrywa kluczową rolę w formowaniu zadanego podczas wtrysku kształtu oraz umożliwia poprawne zagęszczenie struktury podczas spiekania. Dobór odpowiedniego lepiszcza jest zależny głównie od kształtu oraz rozkładu cząstek proszków metalicznych [5, 69]. W składzie lepiszcza można wyróżnić następujące składniki [5, 69, 106]:

- matrycę polimerową (tzw. polimer szkieletowy) odpowiedzialną za własności mechaniczne lepiszcza,
- wypełniacz, od którego zależy lepkość,
- surfaktant, mający za zadanie zagwarantować połączenie pomiędzy proszkiem metalicznym a lepiszczem.

Głównymi kryteriami doboru odpowiedniego lepiszcza są: niska lepkość, możliwie niski ciężar cząsteczkowy oraz możliwość odzyskania go podczas usuwania z kształtki [5]. Ze względu na powyższe przesłanki najchętniej wybieranymi lepiszczami są materiały zawierające w swoim składzie tworzywa termoplastyczne jako matrycę polimerową. W skład lepiszczy wykorzystywanych w MIM mogą wchodzić: skrobia, glicerol, LDPE. Wosk parafinowy, HDPE, wosk carnauba, wosk pszczeli, octan etylu, kwas stearynowy w różnym składzie procentowym w zależności od zastosowanego proszku metalicznego [44].

Z odpowiednio dobranego lepiszcza i proszku metalicznego kolejno przygotowuje się granulację, która jest wykorzystywana jak surowiec podczas wtrysku do odpowiedniej formy. Celem przygotowania granulatu są [5]:

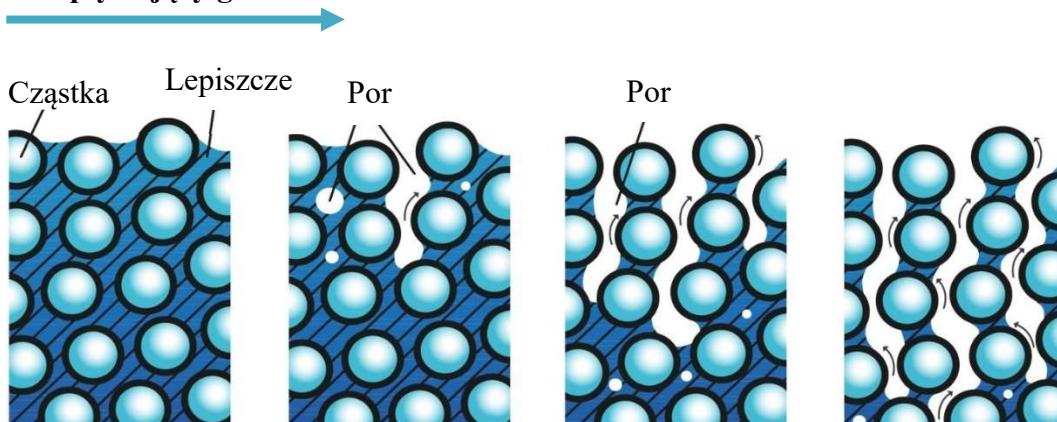
- rozbicie zaglomerowanych proszków metalicznych, zapewnienie równocześnie dokładnego zwilżenia ziaren metalu co finalnie ma zapewnić dobre zagęszczanie struktury podczas spiekania,
- uzyskanie jednorodnej dyspersji proszków metalicznych w osnowie lepiszcza.

Ważnym czynnikiem, który należy uwzględnić to ewentualne zastosowanie i dobór odpowiedniego surfaktanta, od którego zależy uzyskanie dobrego połączenia pomiędzy lepiszczem a zdyspergowanymi proszkami metalicznymi, homogeniczności oraz obniżenie lepkości podczas samego wtrysku [5].

Wtrysk granulatu do formy zasadniczo odbywa się w sposób analogiczny jaki ma miejsce przy przetwórstwie tworzyw sztucznych i jest bardzo dobrze opisany [69, 93, 106]. Do kluczowych parametrów procesowych, można zaliczyć temperaturę, ciśnienie wtrysku oraz lepkość granulatu. Kontrola tych trzech zmiennych jest konieczna w celu uzyskania kształtek pozbawionych defektów. O ile w przypadku temperatury i ciśnienia uzyskanie odpowiednich rezultatów finalnych wtrysku to kwestia optymalizacji samego procesu, to w przypadku źle przygotowanego granulatu błędy ujawniają się dopiero po zagęszczeniu i spieczeniu struktury w ostatnim etapie metody MIM [5].

Usuwanie lepiszcza (rysunek 2.15), jak już nadmieniono wcześniej, jest krytycznym etapem całej metody MIM, od którego zależy finalna struktura materiału, a zwłaszcza wystąpienie niekontrolowanej porowatości oraz innych wad materiałowych [5, 69, 93]. Głównym problemem związanym z usuwaniem lepiszcza jest zupełne usunięcie spoiwa łączącego proszki metaliczne, bez naruszenia uformowanej podczas wtrysku geometrii elementu, czyli zapewnienie ciągłości oddziaływań typu van der Waalsa pomiędzy cząstkami metalu [5, 69].

Przeptywający gaz



**Rysunek 2.15.** Etapy degradacji spoiwa wypraski formowanej wtryskowo w stadium początkowym, pośrednim oraz końcowym [35, 52, 190].

Usuwanie lepiszcza może być realizowane poprzez [5, 69]:

- **oddziaływanie z rozpuszczalnikiem**, usuwanie następuje w wyniku ekstrakcji lepiszcza poprzez rozpuszczalniki specjalnie dobrane dla danego spoiwa. W tabelicy 2.9 zebrano zestawienie dotyczące rozpuszczalników dedykowanych do danego rodzaju lepiszcza.

**Tablica 2.9.** Rozpuszczalniki stosowane w metodzie MIM [44, 63, 67, 84, 150, 187, 188, 197].

Proszek metaliczny	Lepiszczce	Rozpuszczalnik
<i>Inconel 718</i>	PP, PEG, SA	Woda CO <sub>2</sub> w warunkach nadkrytycznych
<i>SS 316 L</i>	PW, HDPE, SA, PEG, PP	Heksan Heptan
<i>Cp Ti</i>	Wosk Carnauba, PE, LDPE, SA	Woda Heksan
<i>Stopy Co</i>	PW, HDPE, SA, PEG	Woda Heptan
<i>Ti6Al4V</i>	PEG, PVB	Woda
<i>Cp Ti</i>	PEG, PMMA	Woda
<i>AZ 81</i>	PP, SA	Heksan
<i>SS 316 L</i>	PE, SA, PS	Metanol
<i>Ti6Al4V</i>	PEG	Woda

- **degradację cieplną**, która zachodzi w zakresie temperatur od 200 do 600°C; za pomocą tej operacji usuwa się całkowicie spoiwo natomiast często zostają pozostałości pod postacią resztkowego węgla, które niekorzystnie wpływają na własności mechaniczne oraz odporność korozyjną gotowego elementu;
- **usuwanie katalityczne**, polega na oddziaływaniu katalizatorem w obecności podwyższonej temperatury przez co uzyskuje się przejście lepiszcza ze stanu stałego w stan gazowy i odparowanie ze struktury opracowywanego elementu; oddziaływanie ma charakter reakcji chemicznej depolimeryzacji w wyniku której dochodzi do rozerwania łańcucha węglowego polimeru i podziału na monomery wykazujące dużą lotność przez co można je łatwiej usunąć niż w przypadku obróbki termicznej lub wymywania lepiszcza rozpuszczalnikiem; sposób ten jest również szybszy aniżeli pierwsze dwa natomiast wymaga więcej nakładów finansowych.

Głównym celem spiekania jako ostatniego etapu procesu produkcji MIM jest otrzymanie finalnej struktury materiału o pożądanym własnościach mechanicznych tj. twardość, wytrzymałość na zginanie, moduł Younga, zwarta i jednolita struktura oraz zadowalająca odporność trybologiczna. Spiekanie większości metali, stopów w metalurgii proszków może zostać opisane modelami zaproponowanymi przez Thümmelra i Thommę i potwierdzone doświadczalnie przez Peasa i Westa. Według tego modelu potwierdzonego doświadczalnie spiekanie polega na zmniejszeniu energii powierzchniowej ziaren metalicznych, które jest efektem oddziaływań bliskiego zasięgu zmniejszających powierzchnię kontaktu pomiędzy nimi. Wraz ze spadkiem swobodnej energii powierzchniowej wytwarza się mocniejsze wiązanie o charakterze fizycznym, które dodatkowo powoduje zmniejszenie wolnych przestrzeni wokół ziaren oraz finalnego zagęszczenia struktury. Negatywnym, skutkiem tego procesu jest znaczny skurcz materiałowy. Z tego względu w metalurgii proszków istnieje konieczność ścisłej kontroli procesu spiekania, tak by skurcz był jednakowy w każdym kierunku. Omówiony w poprzednim rozdziale proces spiekania dotyczy również MIM, jednak wcześniej wspomniane modele opierają się na konwencjonalnych technologiach proszkowych. W spiekaniu elementów formowanych wtryskowo należy uwzględnić fakt, że proszki MIM są znacznie drobniejsze niż te stosowane w konwencjonalnej metalurgii proszków. Te drobne cząstki reprezentują dużą powierzchnię, a tym samym dużą ilość energii powierzchniowej, która wpływa na mechanizmy spiekania i zagęszczania MIM [10]. W tablicy 2.10

przedstawiono dane dotyczące warunków spiekania dla wybranych metali i stopów wytwarzanych metodą MIM [10].

**Tablica 2.10.** Parametry spiekania dla wybranych metali i stopów wytwarzanych metodą MIM [10].

Material	Temperatura wypalania lepiszcza, °C	Atmosfera wypalania lepiszcza	Zakres temperatur spiekania, °C	Atmosfera spiekania	Uwagi*
<i>Inconel</i>	250÷650	Ar	1200÷1280	Próżnia	c
<i>Hastelloy X</i>	250÷650	H <sub>2</sub>	1200÷1270	H <sub>2</sub>	c
<i>Hayes 230</i>	250÷650	Ar	1200÷1260	96Ar/4H <sub>2</sub>	c
<i>42CrMo4</i>	250÷650	N <sub>2</sub>	1100÷1290	N <sub>2</sub>	a
<i>316L</i>	250÷650	H <sub>2</sub>	1250÷1380	H <sub>2</sub>	b
<i>Ti 6/4</i>	250÷650	Ar/próżnia	1140÷1250	Ar/próżnia	c

\*a – możliwość spiekania w każdym rodzaju pieca, b – możliwość spiekania w piecu z wyłożeniem grafitowym tylko w atmosferze N<sub>2</sub>, c – możliwość spiekania tylko w piecu z dedykowanym do danego stopu wyłożeniem

### 2.2.3. Technologie przyrostowe

W oparciu o standardową terminologię ASTM F2792-12A dla technologii wytwarzania przyrostowego wprowadzono definicję produkcji przyrostowej (AM) będącej procesem warstwowego kształtowania i konsolidację surowca proszkowego w dowolne konfiguracje w celu utworzenia obiektów z danych 3D lub oprogramowania CAD. W technologii tej, łączenie materiału następuje zwykle warstwa po warstwie co oznacza, że AM może łączyć ze sobą te same lub różne materiały [92]. Metody wytwarzania przyrostowego stanowią początek masowej produkcji implantów metalowych dostosowanych do indywidualnych potrzeb implantów medycznych o złożonej geometrii i strukturach wewnętrznych. Obecnie do powszechnie stosowanych techniki drukowania 3D dla biomateriałów metalowych m.in. należą: selektywne spiekanie laserowe (SLS), selektywne topienie laserowe (SLM), bezpośrednie spiekanie laserowe metali (DMLS), selektywne topienie wiązką elektronów (SEBM), laserowy bezpośredni druk transferowy (LIFT), produkcja addytywna dyfuzją atomową (ADAM), strumieniowe natryskiwanie nanocząstek (NPJ) [141]. Nie wszystkie wymienione techniki wykorzystują kobalt i jego stopy. W przypadku techniki LIFT zastosowanie znajdują tutaj metale takie jak chrom,

wolfram, złoto, nikiel i aluminium, natomiast w ADAM stosuje się stal nierdzewną oraz stopy tytanu [141, 195].

- **SLS, DMLS i SLM**

**Selektywne spiekanie laserowe** jest to najstarsza stosowana obecnie metoda wytwarzania przyrostowego rozwijana nieprzerwanie od trzech dekad [141, 148]. Podczas procesu wytwarzania, materiał proszkowy jest selektywnie podgrzewany wiązką lasera co powoduje, że proszek się nie topi a następuje jedynie jego nadtopienie zachowując rdzeń w fazie stałej. Zagęszczenie proszku osiągane jest poprzez przegrupowanie cząstek w fazie stałej i zestalenie w fazie ciekłej przez krzepnięcie. [42, 141]. SLS polega na selektywnym spiekaniu proszku metalicznego, który jest umiejscowiony w specjalnym zasobniku wstępnie podgrzewającym materiał do temperatur poniżej temperatury topnienia. Następnie w komorze urządzenia specjalny zbierak rozprowadza cienką warstwę materiału, która kolejno zostaje poddana oddziaływaniu promieni lasera [75, 141, 148, 196]. Komputer steruje dwuwymiarową (2D) trajektorią skanowania wiązki laserowej, zgodnie z prototypowym modelem w celu selektywnego spiekania stałego materiału proszkowego, tworząc warstwę próbki. Po wykonaniu jednej warstwy platforma robocza obniża się, zbierak rozprowadza kolejną warstwę materiału i cykl spiekania jest powtarzany. Ten cykl się powtarza, a kolejne warstwy zestalają się aż do zakończenia procesu produkcji i uformowania pożądanej próbki 3D [141, 148]. Całość procesu odbywa się w atmosferze gazu inertnego. Przygotowany element może zostać poddany dodatkowej obróbce wykańczającej. Metoda ta jest powszechnie wykorzystywana w zastosowaniach przemysłowych do wykonywania niskoseryjnych elementów precyzyjnych jak i do tworzenia modeli poglądowych przed wykonywaniem elementów finalnych oraz na potrzeby indywidualne [141, 217]. Do głównych zalet SLS należą:

- bardzo duża gama materiałów, które mogą zostać poddane topieniu od polimerów tj. ABS, PLA po stopy tytanu, Cp-Ti, stале wysokostopowe oraz metale szlachetne,
- możliwość powtórnego użycia proszku, który znajdował się w pojemniku ze spiekającym elementem (ok. 50% proszku w kolejnym procesie może pochodzić z odzysku).

Wśród wad SLS wymienianych w literaturze należy wspomnieć o często występującej porowatości wewnętrznej [75, 141, 148, 217]. Dodatkowo na precyzję wydruku rzutuje uziarnienie proszku, które wpływa na chropowatość powierzchni oraz promień krawędzi, co przypadku ostrokonturowych oraz gładkich elementów ma duże znaczenie [75, 141, 148, 217]. Jakość części SLS zależy od ilości parametrów wejściowych procesu. Grubość warstwy części wyprodukowanych w technologii SLS można zmieniać w zakresie od 20 do 100  $\mu\text{m}$ , kontrolując intensywność mocy lasera [160, 169]. W metodzie SLS stosowane są różne typy laserów, w tym CO<sub>2</sub>, Nd: YAG, lasery światłowodowe, lasery dyskowe. Wybór lasera ma istotny wpływ na konsolidację proszków, głównie ze względu na [57, 99]:

- absorpcja wiązki laserowej przez materiał w dużej mierze zależy od długości fali lasera;
- mechanizm zagęszczania proszku jest zdeterminowany przez wejściową wartość energii lasera.

Dzięki opracowaniu potężnych laserów wysokiej mocy, częściowe topienie wykorzystywane w SLS, zostało zastąpione topieniem całkowitym. **Bezpośrednie spiekanie laserowe metali (DMLS, ang. Direct Metal Laser Sintering)** podobnie jak technologia SLS, należy do grupy technologii typu Powder Bed, których cechą charakterystyczną jest selektywne spiekanie kolejnych warstw proszku. DMLS wywodzi się z technologii selektywnego spiekania laserowego i stanowi rozszerzenie tego procesu. W literaturze często określana jest zamiennie jako bezpośrednie laserowe formowanie metalu (DLMF) lub selektywne topienie laserowe (SLM) [165, 169]. Proces DMLS wykorzystuje do spiekania proszkowego materiału metalicznego laser CO<sub>2</sub> o dużej mocy. Atmosfera w komorze roboczej maszyny jest kontrolowana przez gaz obojętny, który zwykle stanowi argon [99]. Kierując się zapotrzebowaniem na produkcję w pełni zagęszczonych komponentów o określonych własnościach mechanicznych oraz chęcią uniknięcia czasochłonnych cykli przetwarzania końcowego, opracowano technikę laserowego topienia (LM), do której należy **SLM (ang. Selective Laser Melting) czyli selektywne topienie laserowe**. Topienie laserowe korzysta z tej samej aparatury i procedur przetwarzania co laserowe spiekanie. Główna różnica polega na tym, że SLM opiera się na działaniu wysokoenergetycznej wiązki laserowej na powierzchnię luźno zasypanego proszku metalowego, powodując jego całkowite lokalne stopienie i zestalenie [57]. Metoda SLS oraz



jej następczyni SLM są najczęściej stosowanymi technikami przyrostowymi obróbki biomateriałów metalowych [141]. Całość procesu jest realizowana w komorze próżniowej lub w atmosferze gazu obojętnego. W SLM można wyróżnić następujące etapy [65, 141, 191]:

- **etap I**, usunięcie powietrza z komory roboczej, wytworzenie próżni lub atmosfery gazu obojętnego zapobiegającej utlenianiu materiału (w zależności od używanego w procesie metalu lub stopu), wstępne podgrzewanie komory i materiału;
- **etap II**, osiągnięcie temperatury roboczej, przygotowanie warstwy materiału na platformie roboczej urządzenia do druku, poddanie warstwy materiału działaniu promieni lasera (zakres podczerwieni,  $\lambda=1064$  nm), spiekanie warstwy materiału;
- **etap III**, obniżenie platformy roboczej o wysokość odpowiadającą grubości warstwy spieczonej materiału, naniesienie przez zgarniacz kolejnej warstwy, powtórzenie cyklu z etapu II.

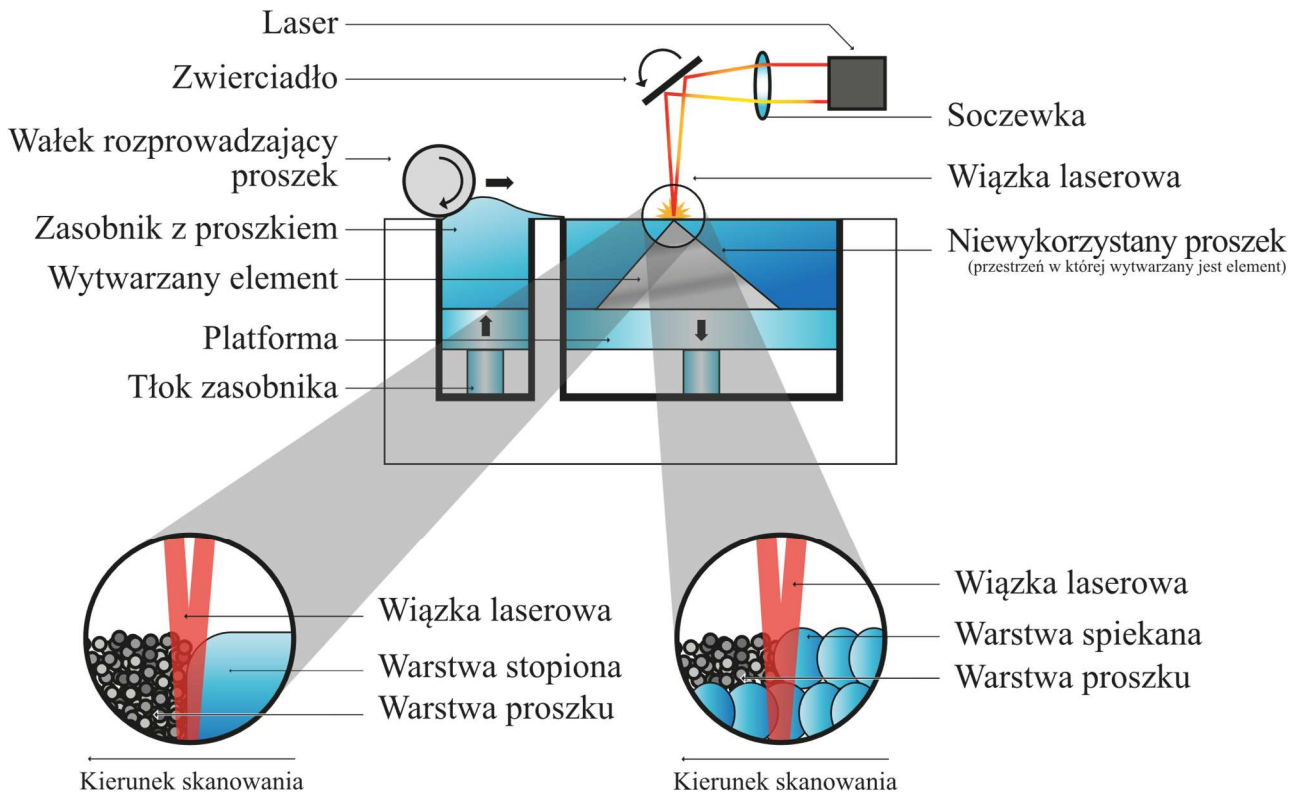
Za procesem pełnego topienia przemawiają stale ulepszane w ostatnich latach warunki obróbki laserowej (np. wyższa moc lasera, mniejszy rozmiar skupionej plamki, mniejsza grubość warstwy itp.), co prowadzi do znacznej poprawy struktury i własności mechanicznych w stosunku do pierwszych komponentów otrzymywanych metodą laserowego spiekania. W związku z tym LM może być dedykowany do wytwarzania części o dużej gęstości bez konieczności stosowania infiltracji, spiekania lub HIP [57]. Najpopularniejszym laserem światłowodowym używanym do obróbki proszków metali w technologii SLM jest laser CO<sub>2</sub> (1 do 2 kW), a platforma robocza może być podgrzana do temperatury 200°C [160]. Wysokie gradienty temperatury, które występują podczas produkcji SLM, mogą również prowadzić do naprężeń i przemieszczeń wewnątrz produktu końcowego, co może pogorszyć jego własności fizyczne [57, 99]. Wczesne systemy selektywnego spiekania laserowego (SLS) stosowane były z proszkami powlekanymi polimerami. Systemy selektywnego topienia laserowego (SLM) wykorzystują proces topienia proszków i początkowo były stosowane tylko do czystych metali. Rozwój technologiczny umożliwił wykorzystanie proszków metali bez powłok w metodzie DMLS/SLM oraz uzyskanie elementów o gęstości większej niż w systemach LS. Najnowocześniejsze systemy DMLS działają na poziomach mocy wystarczających do osiągnięcia pełnego topienia proszków, co powoduje że SLM i DMLS są w praktyce używane zamiennie. Obie techniki AM zostały nazwane procesami „stapiania w złożu

proszkowym” zgodnie z definicją ASTM International [130]. W tabelicy 2.11 przedstawiono wybrane cechy metod przyrostowych: SLS, DMLS i SLM [122, 165]. Technologią SLM można wytwarzać bardziej zagęszczone struktury (ok. 99%) porównując z SLS, oraz można produkować elementy o wysokiej wytrzymałości mechanicznej (większej w porównaniu do elementów wytworzonych przy użyciu SLS) [92]. Poniżej przedstawiono schemat urządzenia SLS/SLM oraz powstającą strukturę w wyniku tych procesów (rysunek 2.16).

**Tablica 2.11.** Zestawienie i porównanie wybranych cechy metod przyrostowych – SLS, DMLS i SLM [57, 92, 122, 165].

Metoda	Struktura podporowa	Temperatura topienia	Udział fazy ciekłej (stopień stopienia)	Grubość warstwy [μm]	Dokładność wykończenia powierzchni [μm]	Materiał
<b>SLS</b>	Nie wymagana	Poniżej temperatury topienia	Częściowy	50-150	13	Ceramika, metale
<b>DMLS</b>	Nie wymagana/ wymagana*	Poniżej/ Powyżej temperatury topienia*	Częściowy / całkowity*	20-100	9-10	Tytan, kobalt, aluminium, stal nierdzewna, stopy niklu
<b>SLM</b>	Wymagana	Powyżej temperatury topienia	całkowity	20-100	14-16	Metale, Stopy metali

\* w zależności od zastosowanej aparatury/mocy zastosowanego lasera/zastosowanego procesu



**Rysunek 2.16.** Schemat do selektywnego spiekania/topienia laserowego (SLS/SLM) [92, 184].

- **DLMD – Direct Laser Metal Deposition – Osadzanie laserowe (metal)**

W piśmiennictwie spotyka się również zamiennie stosowane z LDMD nazwy DLMD (ang. *Direct Laser Metal Deposition*), LMD (ang. *Laser Metal Deposition*) [76, 211]. Metoda polega na selektywnym topieniu wiązką lasera warstwy proszków metalicznych, która jest dostarczana na stół roboczy przy pomocy osobnej dyszy. W efekcie tworzy się kropla stopionego materiału, która wraz z przesuwaniem się wiązki promienia krzepnie i tworzy warstwę obiektu [76]. W następnej kolejności głowica laserowa w płaszczyźnie pionowej podnosi się o wysokość odpowiadającą grubości naniesionej warstwy, a dysza zasypowa dostarcza kolejną partię materiału, który jest topiony przez wiązkę lasera. Następuje zestalenie nowej warstwy z warstwą już naniesioną i powtórzenie cyklu [76, 211]. Jakość wykończenia przygotowywanych elementów metalowych jest w głównej mierze zależna od mocy lasera i objętościowego natężenia przepływu podawanego proszku metalicznego [76]. Istotnym parametrem procesu wpływającym na gęstość,

porowatość oraz własności mechaniczne jest określenie optymalnej grubości warstwy oraz szybkość przyrostu elementu wzdłuż osi Z mierzona ilością naniesionych warstw w jednostce czasu. Zbyt wolny przyrost powoduje powstawanie delaminacji i rozwarstwienia materiału. Z kolei zbyt szybki prowadzi do powstawania porowatości zamkniętej i pęknięć poprzecznych [76, 211]. Jako główną zaletę LDMD wymienia się bardzo precyzyjne skupienie wiązki lasera, dzięki czemu można osiągnąć bardzo wysoką temperaturę umożliwiającą obróbkę materiałów wysokotopliwych w tym ceramiki tlenkowej. Istotną zaletą jest możliwość otrzymywania elementów o kontrolowanej chropowatości powierzchni [141].

- **SEBM - Selective Electron Beam Melting – Selektywne topienie wiązką elektronową**

Metoda SEBM zasadniczo jest bardzo zbliżona do SLS i SLM. Zasada działania polega na wykorzystaniu wiązek przyspieszonych elektronów, które bombardują przewodzące proszki metaliczne i oddając energię powodują ich topienie [141]. W SEBM wyróżnić można następujące 4 etapy [141, 218]:

- rozproszczenie warstwy materiału na platformie roboczej wykonanej ze stopu tytanu lub stali 316L, która jest już wstępnie podgrzana;
- oddziaływanie wiązką elektronową na rozproszony proszek, podgrzewanie proszku (napięcie przyspieszenia ok 60 kV, natężenie wiązki ~ 40 mA);
- selektywne topienie warstwy (zmniejszenie natężenia wiązki do ok. 20 mA) uzyskując grubość jednej warstwy stopionego materiału nie przekraczającą 50µm;
- obniżenie platformy roboczej, rozproszczenie kolejnej warstwy materiału oraz zakończenie cyklu.

Etapy te są powtarzane aż do uzyskania finalnej postaci elementu. Warstwy proszku metalicznego wiążą się ze sobą dzięki oddziaływaniom wysokoenergetycznym rzędu 3kW. Całość procesu jest przeprowadzana w warunkach wysokiej próżni [141]. Po zakończeniu procesu komora robocza jest chłodzona do ok 100°C, kolejno następuje zapowietrzenie komory, wyrównanie ciśnienia oraz usunięcie gotowego elementu. SEBM jest dedykowane w zasadzie do wszystkich rodzajów proszków metalicznych w zakresie uziarnienia od 45 do 106µm [141, 218]. Metoda umożliwia uzyskanie elementów o wysokiej gęstości i wysokich

parametrach wytrzymałościowych. Dedykowana jest zwłaszcza do elementów szkieletowych i ażurowych [218]. Niestety stawia wysokie wymagania technologiczne tj. potrzeba wytworzenia wysokiej próżni i zakup bardzo kosztownych urządzeń. Ze względu na wysoką niejednorodność uzyskiwanej powierzchni wykonane elementy wymagają dodatkowej obróbki wykańczającej [141, 218].

### **2.3. Znaczenie stopów Co-Cr-Mo w zastosowaniach biomedycznych oraz porównanie wybranych technologii przeznaczonych do ich wytwarzania**

Poszukiwanie lepszych materiałów do zastosowań biomedycznych to niekończący się proces podobnie jak rozwój technologii wytwarzania implantów biomedycznych. Stopy na osnowie kobaltu jako biomateriał znajdują zastosowanie głównie jako tworzywo konstrukcyjne na: płytki do osteosyntezy, druty ortopedyczne, endoprotezy stawowe oraz stałe protezy stomatologiczne [72, 131, 224]. Wymagania jakie stawiane są przed materiałami implantacyjnymi, takimi jak stopy kobaltu, to wysoki wskaźnik wytrzymałości, w szczególności wytrzymałość na zmęczenie i właściwa sprężystość [22, 112, 139, 158]. W zastosowaniach biomedycznych większe znaczenie oraz popularność mają stopy kobaltu przerabiane plastycznie [22, 112, 139, 158]. Charakteryzują się one prawie dwukrotnie większą wytrzymałością mechaniczną oraz większą odpornością na korozję wżerową i szczelinową w stosunku do stopów odlewanych [25]. Ze względu na wyższą niż stal austenityczna odporność korozyjną i biotolerancję oraz korzystne własności mechaniczne, stanowią materiał do zastosowań implantologicznych głównie w alloplastyce stawu biodrowego oraz w mniejszym stopniu jako podbudowa pod licowanie ceramiczne w protetyce stomatologicznej i materiał bazowy na metalowe protezy ruchome [22, 112, 139, 158]. Ograniczenie w przypadku tych stopów wynika z obniżenia odporności na ścieranie kutyh stopów kobaltu co dyskwalifikuje je jako materiał na elementy trące endoprotezy stawowej. Stopy przerabiane plastycznie są wykorzystywane głównie w alloplastyce stawowej, np. jako kielich zewnętrzny i trzpień protezy stawu biodrowego, komponent udowy i piszczelowy w protezie stawu kolanowego [143]. Dzieje się tak ze względu na [98, 112, 129]:

- łatwość formowania skomplikowanych postaci geometrycznych, które odzwierciedlają struktury biologiczne – głównie tkanki twarde;
- leczenie implantologiczne endoprotezami ze stopów kobaltu przynosi najwyższy „współczynnik sukcesu”, który określono na podstawie wieloletnich obserwacji klinicznych i stwierdzono najmniejszą ilość powikłań i odczynów zapalnych;
- najmniejsze zużycie elementów metalowych – niejednokrotnie funkcjonujących nieprzerwanie dłużej niż 25 lat, co wynikowo przekłada się na zniwelowanie powikłań;
- niską dyfuzję jonów metalicznych do organizmu i akumulacji w organach detoksykacyjnych (*metalozą*);
- możliwość kształtowania własności mechanicznych w szerokim zakresie co korzystnie wpływa na zbliżenie charakterystyki mechanicznej protez wykonanych ze stopów kobaltu do uwarunkowań biomechanicznych układów fizjologicznych, co z kolei pozytywnie wpływa na skrócenie procesu rehabilitacji ortopedycznej i wydłużenie czasu użytkowania konstrukcji protetycznych.

Stopy odlewnicze na osnowie kobaltu są również powszechnie stosowane w protetyce stomatologicznej. Swoją popularność zawdzięczają głównie niskiej cenie w porównaniu do stopów szlachetnych oraz bardzo dobrej odporności korozyjnej co w środowisku jamy ustnej jest szczególnie istotne. Zmienność warunków środowiskowych panujących w układzie stomatogantycznym dotycząca głównie: pH, temperatury, szoków termicznych, podatności do kolonizacji przez mikroorganizmy chorobotwórcze tj. *Aggregatibacter Actinomycetemcomitans*, *Eikenellacorrodens*, *Fusobacterium Nucleatum* wymusza zastosowanie implantologicznych tworzyw konstrukcyjnych, które dają nadzieje na długotrwałe funkcjonowanie w tym środowisku [6, 145, 168]. Poza wymienionymi zaletami stopów odlewniczych należy jeszcze wymienić następujące cechy, które korzystnie wpływają na ich zastosowanie w protetyce stomatologicznej [60, 103, 214, 216]:

- dobra lejność i stosunkowo nieduża wrażliwość na przegrzanie w trakcie topienia, która umożliwia precyzyjne odwzorowanie kształtu w trakcie wypełniania formy z masy ogniotrwalej;
- możliwość łączenia z innymi metalami i stopami np. Au, stopami Pd poprzez lutowanie i spawanie, co korzystnie wpływa na zmniejszenie ceny i masy

uzupełnienia protetycznego, co z kolei ma dość duże znaczenie przy tzw. koronach teleskopowych;

- bardzo dobra podatność na obróbkę ubytkową w tym strumieniowo-ścierną co umożliwia uzyskanie pożądanego efektu estetycznego oraz pozytywnie wpływa na poprawę połączenia pomiędzy podbudową metalową oraz licowaniem ceramicznym i zmniejsza możliwość osadzania się biofilmu bakteryjnego.

Użycie stopów kobaltu otrzymywanych metodami metalurgii proszków w inżynierii biomedycznej dotyczy głównie zastosowań w protetyce stomatologicznej oraz jako materiału na rusztowania tkankowe w chirurgii kostnej [14, 164]. Obserwując rozwój procesów wspomaganych komputerowo można zauważyć wzrost zainteresowania tą grupą stopów [47]. Czynniki które sprawiają z tych stopów perspektywiczne tworzywo wykorzystywane jako biomateriał to:

- możliwość ścisłej kontroli wielkości ziarna, a tym samym wpływ na uzyskiwane własności mechaniczne [4, 127, 166];
- możliwość uzyskania bardzo dobrej adhezji do warstw ceramicznych w tym hydroksyapatytowych (HAp) oraz warstw tlenkowych tj.  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  wykorzystywanych w licowaniu podbudów metalowych [4, 127, 166];
- wysokie własności mechaniczne w porównaniu z odlewanyymi i kutymi stopami kobaltu [25];
- wysoki wskaźnik wytrzymałości oraz odporności zmęczeniowej [25].

Własności mechaniczne stopów na bazie kobaltu zależą nie tylko od składu chemicznego, ale również od procesu wytwarzania i jego parametrów [86]. Poniżej w tabelicy 2.12 i 2.13 zestawiono, na podstawie przeglądu literaturowego, wybrane cechy technologii SLM, MIM i PM oraz wybranych własności mechanicznych implantacyjnych stopów Co-Cr-Mo wytworzonych tymi technologiami.

**Tablica 2.12.** Wybrane cechy technologii PM, MIM i SLM [1, 7, 25, 115, 120, 126, 141, 178, 190].

Wybrane cechy	Technologia		
	PM	MIM	SLM
<b>Gęstość</b>	90%	98%	99%
<b>Wytrzymałość w stosunku do materiału litego</b>	70%	100%	98-100%
<b>Porowatość</b>	większa	niska	niska (~1-2%)
<b>Ogólne własności mechaniczne</b>	niższe	wysokie	wysokie
<b>Złożoność elementu</b>	niska/średnia	wysoka	wysoka
<b>Wielkość elementu/waga elementu</b>	1-1000 g	do 100 mm 0,1-200 g	ograniczona przez wielkość komory roboczej
<b>Grubość ścianki</b>	2 mm	0,1-10 mm	>0,2 mm
<b>Dokładność wykonania powierzchni</b>	2 μm	0,4-0,8 μm	6-11 μm
<b>Proszki – zalecana morfologia</b>	rozbudowana powierzchnia	bliski sferycznemu/sferyczne	sferyczne
<b>Proszki – zalecana frakcja (średnica cząstek proszku)</b>	gruboziarniste 50-100 μm	drobnoziarniste 0,1 -20 μm (zalecana 2-8 μm)	drobnoziarniste 10-63 μm (zalecana 15/20-45 μm)
<b>Skala produkcji</b>	masowa	masowa	średnia/niska
<b>Elastyczność projektowania</b>	niska	wysoka	bardzo wysoka
<b>Koszt produkcji</b>	niski	średni	wysoki

**Tablica 2.13.** Porównanie wybranych własności mechanicznych biomedycznych stopów Co-Cr-Mo przetwarzanych metodą PM, MIM i SLM [2, 9, 25, 34, 38, 72, 131, 137, 138, 160, 185, 198, 224, 225].

	Stopy odlewnicze	Stopy przerabiane plastycznie	PM	MIM	SLM	Implant ISO 5832-4
<b>Granica plastyczności <math>R_{0,2}</math> [MPa]</b>	445-600	855-1200	820-965	420-657	600-1000	450
<b>Wytrzymałość na rozciąganie <math>R_m</math> [MPa]</b>	650-1000	1175-1600	1275-1380	600-1000	910-1400	655
<b>Wydłużenie <math>A_5</math> [%]</b>	8-25	8-28	12-15	10-16 (>16)	3-20	>8
<b>Moduł Younga <math>E</math> [GPa]</b>	210	210-232	253	>350	200-230	b.d.



### **3. Badania własne**

#### **3.1. Teza i zakres pracy**

W wyniku wzrostu populacji ludności, średniej długości życia oraz zwiększonej aktywności fizycznej zwłaszcza w przypadku uprawiania sportów wysoko urazowych, stale rośnie zapotrzebowanie na stosowanie wszczepialnych implantów medycznych mających na celu poprawę jakości życia. Wysokie własności wytrzymałościowe i jednocześnie relatywnie wysoką plastyczność zapewniają jedynie biomateriały metalowe, do których należą stale nierdzewne, stopy kobaltu oraz tytan i jego stopy. Najbardziej popularne, z uwagi na wysoką odporność korozyjną, są stopy tytanu, w dalszej kolejności to stopy kobaltu i stale nierdzewne. Coraz większe znaczenie mają również polimery klasy medycznej (polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE)) oraz materiały ceramiczne charakteryzujące się wysoką biokompatybilnością, jednak w związku z niskimi własnościami wytrzymałościowymi mają one nadal ograniczone zastosowanie [9, 15]. Rośnie również częstość stosowania procedur implantologicznych w weterynarii, gdzie materiały i technologie wytwarzania wszczepów, przenoszone są z tych stosowanych u ludzi [153, 202, 215]. Rozwojowi implantologii sprzyja również powstawanie nowych technologii wytwarzania oraz rozwój inżynierii powierzchni. Produkcja elementów implantacyjnych lub całych implantów oraz narzędzi chirurgicznych może być trudna ze względu na złożoność geometryczną lub niską obrabialność. Aby sprostać takim wyzwaniom produkcyjnym, na przestrzeni lat opracowano kilka zaawansowanych technik dla metalowych biomateriałów. Jednym z takich rozwiązań jest formowanie wtryskowe metali (MIM), technologia umożliwiająca masową produkcję małych, o złożonej formie komponentów. Technologie przyrostowe są obecnie jedyną powszechną techniką, która umożliwia wytwarzanie bardziej złożonych części w porównaniu z MIM, jednak z uwagi na kosztowne urządzenia do wytwarzania, stosowane są raczej do produkcji małoseryjnej lub jednostkowej spersonalizowanej. W związku z tym, zastosowania MIM do produkcji narzędzi, instrumentów i urządzeń medycznych, odgrywają coraz większą rolę w szeroko rozumianym sektorze medycznym [109].

W tradycyjnych technikach wytwarzania elementów o skomplikowanych kształtach ze stopów kobaltu, materiał jest stopowany niklem, który zwiększa jego plastyczność oraz

jednocześnie zwiększa ryzyko pojawienia się odczynu alergicznego u użytkownika. Stopowanie tym szkodliwym pierwiastkiem nie jest konieczne w przypadku zastosowania technologii MIM, która może w takim przypadku stanowić znakomitą alternatywę. Technologia MIM pokonuje pewne ograniczenia w porównaniu z konwencjonalnymi technikami (odlewanie, obróbka skrawaniem, kucie czy prasowanie), redukując koszty produkcji oraz umożliwiając uzyskanie materiału o wysokim stopniu zagęszczenia i pożądanej mikrostrukturze. Literatura donosi o badaniach nad technologią MIM zastosowaną do produkcji implantów ze stopu kobaltu F75, w wyniku której uzyskano materiał o zbliżonych własnościach zmęczeniowych, zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie (1000 MPa) i plastyczności (40%) dzięki bardziej jednorodnej mikrostrukturze, w porównaniu ze stopem otrzymanym bardziej tradycyjnymi technologiami (proces odlewania) [9, 72].

W niniejszej pracy zastosowano dwie nowoczesne technologie produkcji, które umożliwiają wytwarzanie elementów o gotowym kształcie bez konieczności stosowania obróbki plastycznej lub ubytkowej. Jedną z nich to formowanie wtryskowe proszku, w tym wypadku proszku metalowego (Metaj Injection Moulding MIM), natomiast druga to znana w technologii przyrostowej metoda selektywnego topienia laserem (Selective Laser Melting - SLM). Dla porównania zastosowano trzecią, klasyczną metodę formowania proszków przez prasowanie jednoosiowe. Ta technologia nadaje się raczej do produkcji mniej skomplikowanych elementów, ale z uwagi na wykorzystywane urządzenia jest tańsza i również nadaje się do produkcji masowej. Materiałem zastosowanym do wytworzenia próbek badawczych jest niskowęglowy biomedyczny stop Co-Cr-Mo. Wybór tego materiału wynika z faktu, że stopy kobaltu są stosowane od ponad ośmiu dekad w milionach procedur medycznych jako materiał użyty do produkcji elementów/przyrządów medycznych, począwszy od instrumentów/narzędzi jednorazowego użytku przez uzupełnienia protetyczne, implanty naczyniowe, elementy stabilizujące czy zespalające tkankę kostną po implanty stomatologiczne, ortopedyczne krótko i długoterminowe [18, 43, 74, 78, 94, 95, 161, 172, 189, 193]. Charakteryzują się one unikalnym połączeniem biokompatybilności, własności wytrzymałościowych, twardości, odporności na korozję i odporności na zużycie, które sprawiają je trudnymi do zastąpienia. Ponad to, cechują się udokumentowanym bezpieczeństwem oraz skutecznym użytkowaniem przez wiele dziesięcioleci, co zostało

przedstawione bardzo szerokiej i dokładnej analizie literatury i danych baz toksykologicznych [9, 43].

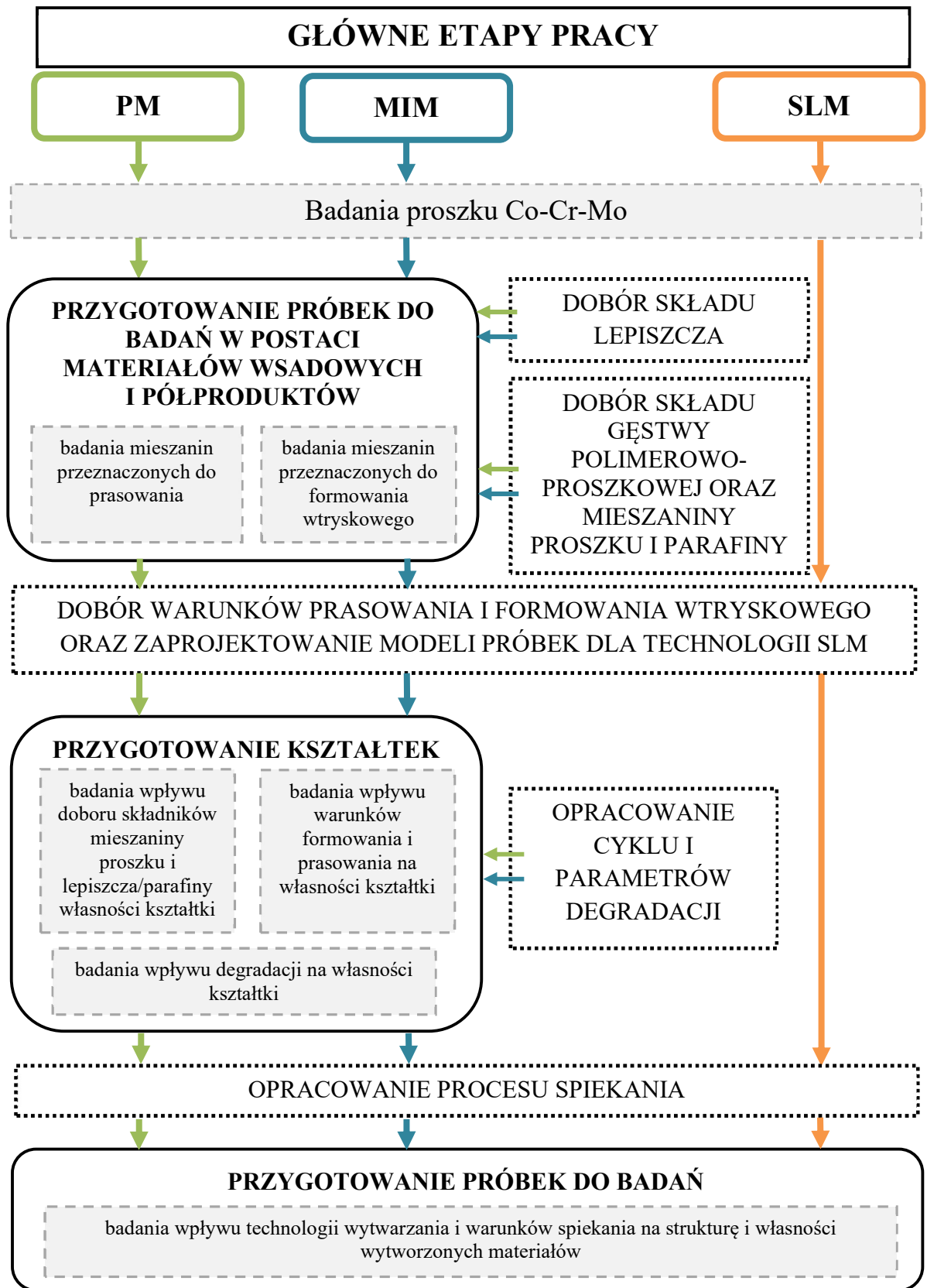
Własności mechaniczne, odporność na korozję oraz odporność na zużycie ściernie stopów kobaltu zależą od pierwiastków stopowych, sposobu wytwarzania, a także obróbki cieplnej i cieplno-mechanicznej stosowanej w celu uzyskania określonej mikrostruktury. Elementy te decydują o możliwości stosowania stopów kobaltu na implanty medyczne, a w szczególności na implanty typu MoM (połączenie metal-metal), co wynika z ich dobrej odporności na ścieranie [72]. Odporność na zużycie stopów kobaltu jest lepsza niż stali nierdzewnej oraz stopów tytanu i zależy od struktury krystalicznej, zawartości węgla oraz zastosowanej technologii wytwarzania. W literaturze opisano wiele badań dotyczących zużycia tych stopów, jednak nie zostało ono dokładnie zbadane w przypadku materiałów wytwarzanych metodą MIM [72]. O biokompatybilności materiału decyduje m.in. odporność korozyjna. W przypadku stopów kobaltu zależy ona od tworzenia się pasywnych warstw tlenków  $Cr_2O_3$  na powierzchni stopu o grubości kilku nanometrów, którą zapewnia chrom. Pierwiastek ten stanowi również źródło węglików  $Cr_7C_3$  i  $Cr_{23}C_6$  w przypadku występowania wolnego węgla w stopie. Wpływ węgla na odporność na korozję został szczegółowo przeanalizowany dla konwencjonalnych stopów kobaltu. Badania wykazują, że niższy procent węgla w składzie chemicznym stopu oraz obróbka cieplna sprzyjają homogenizacji struktury, poprawiając w ten sposób odporność korozyjną materiału kutego i stopu odlewniczego, a także wzrost plastyczności. W wyniku zastosowanej technologii formowania wtryskowego proszku, gotowy spiek może się charakteryzować podwyższoną zawartością węgla w stosunku do proszków wsadowych. Technologia MIM z uwagi na konieczność stosowania lepiszczy polimerowych, a następnie degradacji cieplnej, często powoduje wzrost udziału węgla w wytwarzanych spiekach, który jest niepożądany w przypadku biomateriałów. Aby wyprodukować biomateriały z proszku stopu kobaltu Co-28Cr-6Mo przeznaczone na elementy wszczepialne, należy dokładnie kontrolować tę technologię na każdym etapie wytwarzania [72].

**Celem pracy było zbadanie wpływu wybranych technologii wytwarzania biomateriałów z proszku stopu Co-28Cr-6Mo tj. formowania wtryskowego, selektywnego topienia laserem oraz prasowania jednoosiowego w matrycy zamkniętej, a także wpływu atmosfery zastosowanej podczas spiekania lub topienia na strukturę i własności wytworzonych biomateriałów.**

Dobór technologii produkcji biomateriałów powinien być zależny od kształtu wytwarzanych elementów oraz ich ilości. Sama technologia zaś powinna zapewnić wysokie własności wytworzonych materiałów które są zależne od struktury. Niewątpliwie na strukturę biomateriałów wytwarzanych z proszków wpływają liczne parametry związane z samym proszkiem jak również procesem technologicznym. Studia literaturowe oraz wyniki badań własnych biomateriałów wytworzonych różnymi technologiami pozwoliły postawić następującą tezę badawczą pracy:

**Zastosowanie azotu jako atmosfery ochronnej w wybranych trzech technologiach wytwarzania biomateriałów z proszków stopu Co-28Cr-6Mo spowoduje wydzielanie się azotków chromu, które umocnią osnowę zapewniając wysokie własności użytkowe tego materiału.**

Weryfikacja przyjętej tezy wymagała zrealizowania odpowiedniego programu badawczego obejmującego wykonanie materiałów trzema zastosowanymi technologiami a następnie wykonania serii badań co przedstawiono na rysunku 3.1.



**Rysunek 3.1.** Schemat programu badawczego obejmującego wykonanie materiałów technologią PM, MIM i SLM oraz wykonanie serii badań na wszystkich etapach pracy.

### **3.2. Materiał do badań i przygotowanie próbek**

Materiał przeznaczony do badań to powszechnie wykorzystywany w medycynie stop Co-Cr-Mo w postaci proszku. Zastosowany proszek, przeznaczony jest przede wszystkim do metod przyrostowych jak selektywne topienie laserem (SLM). Jednak, aby dokładnie określić wpływ zastosowanej technologii na własności wytworzonych elementów zastosowano ten sam proszek do wszystkich trzech technologii. Jedynie w przypadku technologii formowania wtryskowego proszku dostarczony proszek przesiano przez sito w celu doboru wielkości cząstek odpowiednich do tej technologii.

Użyty w badaniach proszek, to niemagnetyczny stop Co-Cr-Mo oznaczony jako PowderRange CCM F firmy Carpenter Additive. Jak podaje producent, stanowi on odpowiednik niskowęglowej kutej wersji stopu odlewniczego ASTM F75. Proszek PowderRange CCM jest wytwarzany przez próżniowe topienie indukcyjne (VIM), po którym następuje rozpylanie z użyciem gazu obojętnego, w tym przypadku azotu [177]. Proszek ten zawiera kobalt stopowy z chromem o udziale masowym do 30% i molibdenem do 7%. W tabelicy 3.1 przedstawiono skład chemiczny stopu PowderRange CCM podany przez producenta Carpenter Additive. Dużą zaletą tego stopu jest możliwość wprowadzania go w pole magnetyczne i elektromagnetyczne rezonansu magnetycznego (NMR) bez uszczerbku na zdrowiu pacjenta, co w dzisiejszych czasach jest niezwykle istotne ze względu na coraz większą dostępność tego badania i coraz częstsze przypadki jego zlecenia przez lekarzy. Jego główne przeznaczenie medyczne to zastosowanie w implantach ortopedycznych i dentystrycznych oraz medycznych elementach stabilizujących złamania ze względu na satysfakcjonującą biotolerancję w środowisku tkankowym, dużą odporność na korozję i na zużycie [23, 112, 138, 144, 225, 226].

**Tablica 3.1.** Skład chemiczny zastosowanego w badaniach proszku Co-Cr-Mo PowderRange CCM F producenta Carpenter Additive – dane pozyskane na podstawie certyfikatu produktu.

Skład		Zawartość minimalna [%mas.]	Zawartość maksymalna [%mas.]	Rzeczywista zawartość [%mas.]
<i>Węgiel</i>	C	0	0,05	0,02
<i>Mangan</i>	Mn	0	1,00	0,77
<i>Krzem</i>	Si	0	1,00	0,79
<i>Chrom</i>	Cr	27,00	30,00	28,36
<i>Nikiel</i>	Ni	0	0,50	0,04
<i>Molibden</i>	Mo	5,00	7,00	5,94
<i>Żelazo</i>	Fe	0	0,75	0,11
<i>Kobalt</i>	Co	Reszta	-	Reszta
<i>Siarka</i>	S	0	0,01	0,002
<i>Fosfor</i>	P	0	0,02	0,003
<i>Aluminium</i>	Al	0	0,10	0,01
<i>Tytan</i>	Ti	0	0,10	<0,01
<i>Wolfram</i>	W	0	0,20	0,02
<i>Tlen</i>	O	0	0,10	0,03
<i>Azot</i>	N	0	0,25	0,11
<i>Bor</i>	B	0	0,01	<0,001

Próbki do badań wytwarzane były w kształcie walca, prostopadłościanu lub wiosełka, aby umożliwiły wykonanie badań własności fizycznych, mechanicznych i strukturalnych, po odpowiednim przygotowaniu. Wytwarzanie materiałów do badań było procesem wieloetapowym. W szczególności proszki do prasowania oraz formowania wtryskowego należało wcześniej odpowiednio przygotować. W przypadku technologii przyrostowej, proszek należało jedynie załadować do zasobnika urządzenia. Proces technologiczny wytwarzania biomateriałów metalowych ze stopu na osnowie kobaltu wraz z poszczególnymi etapami przygotowania materiału do badań zamieszczono na schemacie (tablica 3.2).

**Tablica 3.2.** Etapy wytwarzania próbek przeznaczonych do badań z podziałem na technologie wytwarzania.

<b>PROCES TECHNOLOGICZNY PRZYGOTOWANIA BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH</b>		
<b>PM</b>	<b>MIM</b>	<b>SLM</b>
<b>PRZYGOTOWANIE PROSZKU DO WYTWORZENIA PRÓBEK BADAWCZYCH*</b>		
nie przesiewany	dobór frakcji drobnoziarnistej poniżej 25µm, przeznaczonej dla technologii MIM;	nie przesiewany
<b>PRZYGOTOWANIE MIESZANIN PRZEZNACZONYCH DO PRASOWANIA I FORMOWANIA WTRYSKOWEGO</b>		<b>PROJEKTOWANIE MODELI PRÓBEK BADAWCZYCH</b>
topienie parafiny i mieszanie jej z proszkiem w moździerzu, w celu wytworzenia jednorodnej mieszaniny proszku i parafiny przy różnym jej udziale;	wytworzenie gęstw polimerowo-proszkowych z dodatkiem PW, SA, HDPE, EVA, PP jako składników lepiszczy;	<ul style="list-style-type: none"> <li>wykonanie modeli próbek w programie Solidworks do zginania, rozciągania, wałków o średnicy 4 i wysokości 10 mm, dysków o średnicy 20 i wysokości 2 mm,</li> <li>zaprojektowanie modelu próbek badawczych za pomocą oprogramowania CAD/CAM</li> </ul>
<b>FORMOWANIE PRÓBEK BADAWCZYCH (KSZTAŁTEK)</b>		<b>DOBÓR PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH DO PRZEPROWADZENIA PROCESU</b>
wykonanie wyprasek w formie walców o średnicy 11 i 30 mm oraz prostopadłościanów o wymiarach 10x55x4 mm;	formowanie wtryskowe próbek w postaci belek o wymiarach 10x61x5 (lub 2) mm do zginania oraz wiosełek do rozciągania;	ustawienie parametrów technologicznych procesu w urządzeniu Renishaw AM125 (szczegółowe informacje dotyczące parametrów procesu SLM zamieszczono w tablicy 3.4).
<b>PRZEPROWADZENIE DEGRADACJI CIEPLNEJ I ROZPUSZCZALNIKOWEJ NA WŁASNOŚCI KSZTAŁTEK</b>		
usuwanie parafiny w temperaturze 225°C i wstępne spiekanie w temperaturze 900°C w atmosferze Ar-10%H <sub>2</sub> w czasie 30 min.	wykonanie degradacji cieplnej lub rozpuszczalnikowej w heptanie w temperaturze 20-40°C w czasie 24 h i degradacji cieplnej w atmosferze Ar-10%H <sub>2</sub> w temperaturze 200-500°C w czasie 1 h;	
<b>SPIEKANIE</b>		
spiekanie w piecu rurowym w temperaturze 1300-1400°C w atmosferze Ar-10%H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub> i próżni 5x10 <sup>-5</sup> barów w czasie 30 min.	końcowa degradacja lepiszcza i bezpośrednie spiekanie w piecu rurowym w atmosferze Ar-10%H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub> i próżni 5x10 <sup>-5</sup> barów w czasie 30 min.	wytworzenie kompletu próbek z zastosowaniem atmosfery Ar lub N <sub>2</sub> .



### 3.2.1. Proces wytwarzania materiału przez prasowanie jednoosiowe i spiekanie.

Zastosowany proszek nie jest proszkiem dedykowanym do tej technologii. Jego kulista morfologia i słabo rozwinięta powierzchnia powodują, że otrzymanie zwartej wypraski podczas prasowania samego proszku jest niemożliwe, co zostało udowodnione podczas badań własnych i wyników eksperymentalnych podanych w literaturze [25]. Natomiast zakres wielkości cząstek proszku zastosowanego w niniejszej pracy, odpowiada frakcji cząstek z powodzeniem wykorzystywanych podczas badań eksperymentalnych z zakresu prasowania proszków Co-Cr-Mo przedstawionych w literaturze [21, 25, 32, 90, 146]. Aby uzyskać materiał do badań, wymieszano proszek z parafiną (PW). Parafina miała za zadanie działać jak spoiwo sferycznych cząstek stopu oraz zmniejszyć tarcie między nimi i ściankami matrycy podczas prasowania. W tym celu, po odważeniu obu składników, umieszczono je w piecu komorowym aż do momentu roztopienia parafiny. Następnie wymieszano ręcznie w moździerzu proszek i parafinę aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Kolejno na wadze analitycznej odważono mieszaninę (6 i 12 g) przeznaczoną odpowiednio do matrycy cylindrycznej małej oraz dużej lub prostopadłościennej, a następnie przeprowadzono proces prasowania za pomocą prasy hydraulicznej. Udział parafiny jaki zastosowano celem uzyskania materiału do dalszych badań to 20%. Warunki prasowania przestawiono w tablicy 3.3.

**Tablica 3.3.** Warunki prasowania jednoosiowego przy zastosowaniu dwóch rodzajów matryc.

Rodzaj matrycy	Ciśnienie [MPa]	Czas wytrzymania [s]
<i>cylindryczna</i> średnica tłoka [mm]: 11	516	5
<i>cylindryczna</i> średnica tłoka [mm]: 30	69	5
<i>prostopadłościan</i> długość [mm]: 55 szerokość [mm]: 10	89	5

Wypraski poddawano odparafinowaniu i wstępnemu spiekaniu, co zapobiegło ich uszkodzeniu podczas przenoszenia do kolejnego pieca i spiekania końcowego. Zastosowano do tego celu piec o rurowym reaktorze stalowym, co umożliwiło jego łatwiejsze czyszczenie po procesie odparafinowania. Temperatura maksymalna tego urządzenia wynosi 1100°C. Proces odparafinowania odbywał się w temperaturze 225° w ciągu 4h, po czym materiał nagrzewano do temperatury 900°C i wygrzewano przez pół godziny w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub>, co zapewniło wstępne spiekanie. Chłodzenie do temperatury otoczenia odbywało się w czasie ok. 2 godzin. Następnie próbki przekładano do pieca wysokotemperaturowego, rurowego PRC 50x220/160M o maksymalnej temperaturze wynoszącej 1600°C firmy Czyłok, który nagrzewano bezpośrednio do temperatury końcowego spiekania w atmosferze argon-wodór, azot-wodór lub w próżni. Czas spiekania wynosił 30min. Reaktory zastosowanych pieców rurowych po każdym procesie były czyszczone, aby osadzony na nich węgiel nie wpływał na kolejny proces spiekania.

### **3.2.2. Proces wytwarzania materiału technologią MIM**

Technologia formowania wtryskowego proszków wykorzystuje proszki o kształcie sferycznym, zapewniające wysoką gęstość ich upakowania, natomiast relatywnie mała powierzchnia właściwa cząstek proszku w stosunku do cząstek o tej samej wielkości, ale innym kształcie gwarantuje gęste upakowanie, dobrą zwilżalność i niską lepkość [115]. Parametry te, są kluczowe dla poprawnego przeprowadzenia wtrysku, ponieważ to między innymi od niego zależne są końcowe własności spieku. Zdolność do formowania wtryskowego mieszaniny określają jej własności reologiczne, które z uwagi na dużą szybkość ścinania wykonywane są najczęściej w reometrach kapilarnych. Niska lepkość mieszaniny oprócz zapewnienia odpowiedniej jakości elementów formowanych obniża zużycie powierzchni roboczych wtryskarek [5, 69, 106]. Rozmiar cząstek wpływa na lepkość mieszaniny oraz jakość powierzchni i w szczególności krawędzi spieków. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że optymalnym rozmiarem kulistych cząstek zapewniającym dobre efekty podczas wtrysku i jednocześnie wysoką jakość powierzchni po spiekaniu jest średnica ok. 20 μm [4, 69]. W tym celu proszek zastosowany w badaniach, został poddany przesianiu na sicie o wielkości oczka wynoszącym 25 μm.

W celu przygotowania próbek badawczych technologią MIM, należało:

- przesiać proszek w celu zastosowania cząstek o wielkości poniżej 25 $\mu$ m,
- dobrać składniki lepiszcza oraz ich udział,
- przygotować homogeniczną gęstwę polimerowo-proszkową,
- wykonać badania reologiczne potwierdzające możliwość formowania wtryskowego proszku,
- wykonać proces formowania wtryskowego,
- wykonać proces degradacji rozpuszczalnikowej i cieplnej lub jedynie cieplnej lepiszcza,
- poddać kształtkę spiekaniu w różnych atmosferach i temperaturze.

W pierwszym etapie przygotowania materiału do badań było wytworzenie mieszanin polimerowo-proszkowych różniących się procentowym udziałem proszku. Eksperymentalnie oraz na podstawie literatury [5, 69, 106] dobrano udział składników gęstwy polimerowo-proszkowej, do której zastosowano najpopularniejsze polimery termoplastyczne, stosowane w tej technologii. Proszek Co-Cr-Mo mieszany był z lepiszczem składającym się z:

- polimeru szkieletowego PP, HDPE lub EVA,
- wypełniacza - parafiny (PW),
- środka powierzchniowo-czynnego (SA).

W ramach wykonanych badań przygotowano cztery mieszaniny polimerowo-proszkowe różniące się zastosowanym polimerem szkieletowym oraz udziałem objętościowym poszczególnych składników lepiszcza.

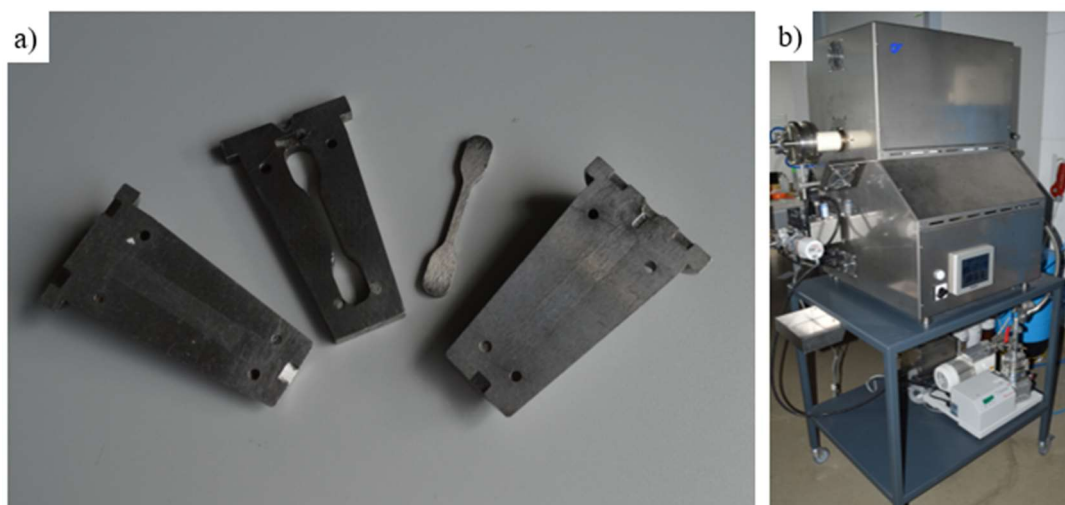
Skład gęstwy polimerowo-proszkowej dobrany był na podstawie literatury, która donosi, że w technologii MIM najlepiej sprawdza się lepiszcze złożone z co najmniej dwóch składników. Należą do nich: polimer szkieletowy i wypełniacz. Często dodawany jest środek powierzchniowo-czynny. Taki skład ma wiele korzyści, ponieważ zadanie wypełniacza, którym często jest parafina polega na obniżaniu lepkości gęstwy, a jego degradacja powinna być relatywnie łatwa i szybka np. w jakimś rozpuszczalniku. To powoduje otwieranie porów w całej objętości i dalsza degradacja cieplna polimeru szkieletowego jest łatwiejsza. Jednocześnie polimer szkieletowy powinien utrzymywać kształt wyrobu do relatywnie wysokiej temperatury, w której może dochodzić do wstępnego spiekania [24, 35, 52, 55,

105]. Wymagane jest, aby lepiszcze dobrze zwilżało powierzchnię proszku, co wspomaga homogenizację oraz formowanie wtryskowe. Szkielet polimerowy stanowił polipropylen, polietylen o dużej gęstości, kopolimer etylenu i octanu winylu lub ich mieszaniny. Parafina została zastosowana w celu obniżenia lepkości mieszaniny polimerowo-proszkowej [37]. W mieszaninie zastosowano również surfaktant w postaci kwasu stearynowego w celu poprawienia zwilżalności proszku, co pozwala na tworzenie międzyfazowych mostów pomiędzy proszkiem i lepiszczem, czyli polarnych grup SA (-COOH) absorbowanych na powierzchni cząstek metalu. Jego użyteczność wzrasta wraz powierzchnią cząstek proszku. Ma on strukturę cząsteczkową  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , a jego gęstość wynosi  $0,85\text{g/cm}^3$  oraz cechuje się niską temperaturą topnienia od  $65\text{-}75^\circ\text{C}$  w zależności od czystości. Zmniejsza on kąt zwilżania poprzez obniżenie energii powierzchniowej styku lepiszcza z proszkiem [52, 55, 207]. Ponadto, stanowi on środek poślizgowy między cząsteczkami proszku a ścianami wtryskarki i jej formy, obniża lepkość lepiszcza oraz zwiększa jednorodność zagęszczenia gęstwy polimerowo-proszkowej [125, 156]. Udział proszku był dobierany eksperymentalnie i ostatecznie wynosił 64%. Mieszania proszku z lepiszczem wytworzona została w temperaturze wynoszącej  $170^\circ\text{C}$  oraz prędkości obrotowej łopatek 40 obr./min. Czas homogenizacji dobierano eksperymentalnie w zależności od zastosowanych składników lepiszcza. Ogólnie nie powinien on przekraczać 30 min, a w niektórych przypadkach 20 min.

Mieszaniny polimerowo-proszkowe formowano wtryskowo z wykorzystaniem miniaturowej wtryskarki tłokowej firmy Zamak Mercator do formy o kształcie prostokątnej belki, wioselka i cylindrycznym. Proces formowania wtryskowego został dobrany eksperymentalnie i był zależny od rodzaju oraz udziału składników składu gęstwy. Ocenie poddano jakość powierzchni formowanych kształtek i stopień wypełnienia gniazda wtryskarki. Do wyznaczonych w wyniku eksperymentu parametrów formowania wtryskowego należą temperatura cylindra i matrycy, ciśnienie wtrysku oraz czas wtrysku. Temperatura formowania (jak również mieszania gęstwy polimerowo-proszkowej) powinna być wyższa od temperatury topnienia głównego składnika wiążącego oraz jednocześnie niższa od temperatury rozkładu niskotopliwego składnika lepiszcza co zweryfikowano na podstawie krzywych TGA. Mieszaniny formowano pod ciśnieniem w zakresie od 2 do 4 barów. Jest to ciśnienie mierzone na wejściu siłownika wtryskarki. Urządzenie nie posiada możliwości kontroli ciśnienia w cylindrze wtryskarki. Czas wtrysku wynosił od 2 do 5

sekund a temperatura matrycy od 25 do 40°C. Są to parametry, które umożliwiły otrzymanie kształtek wolnych od wad, przeznaczonych dalej do procesu degradacji oraz spiekania. Do wtrysku zastosowano formy trójdzielne, co było konieczne ze względu na trudność związaną z usunięciem materiału z matrycy, spowodowaną bardzo niskim skurczem formowanych mieszanin oraz ich kruchością (rysunek 3.2). W celu łatwego wyjmowania kształtek z gniazda matrycy użyto również środka antyadhezyjnego. Mimo braku widocznych wad materiałowych, próbki mogą posiadać gazowe pęcherze wewnętrzne. W celu wykrycia ewentualnych wad próbki obliczono, ile powinna wynosić ich masa i każdą próbkę ważono. Następnie metodą degradacji rozpuszczalnikowej i termicznej, usunięto lepiszcze. Stosowanie dwuetapowego sposobu degradacji lepiszcza pozwala na skuteczniejsze jego usuwanie i eliminację wad materiałowych w postaci pęcherzy gazowych. Parafinę usuwano stosując degradację rozpuszczalnikową, pozwala to na otwarcie kanałów i łatwiejszą degradację cieplną pozostałych składników. Tak przeprowadzony proces degradacji pozwala na utrzymanie kształtu oraz zapewnia odpowiednią wytrzymałość aż do momentu usunięcia polimeru szkieletowego i spiekania próbki [24, 35, 105]. Na podstawie publikacji [44, 53, 63, 67, 84, 150, 187, 188, 197], jako rozpuszczalnik wybrano heptan, będący organicznym związkiem chemicznym o wzorze sumarycznym  $C_7H_{16}$ . Proces rozpuszczalnikowego usuwania lepiszcza odbywał się w temperaturze 20-40°C w czasie 24 godzin. Przebieg cyklu degradacji cieplnej oparto o krzywą termogravimetryczną (TGA) i przeprowadzono w piecu rurowym firmy CZYLOK w atmosferze ochronnej Ar-10%H<sub>2</sub> z szybkością przepływu mieszaniny gazów wynoszącą 0,1 l/min. Ciepłne usuwanie lepiszcza odbywało się etapowo, z kilkoma przystankami izotermicznymi osiągając maksymalną temperaturę wynoszącą 500°C niezależnie od składu lepiszcza [115]. Przystanki izotermiczne dobrano na podstawie krzywych termogravimetrycznych, w szczególności temperatury początku degradacji poszczególnych składników lepiszcza. Szybkość nagrzewania dobrano metodą eksperymentalną obserwując kształt próbki, a także wady powierzchniowe w postaci dystorsji, pęcherzy oraz pęknięć. Maksymalna szybkość nagrzewania nie przekraczała 5°C/min, a po podgrzaniu do temperatury początku rozkładu termicznego zastosowanego lepiszcza, została zmniejszona do 1°C/min. Degradacji cieplnej polimerów towarzyszy intensywne wydzielanie się gazów, które dzięki połączonym porom otwartym powstałym podczas degradacji rozpuszczalnikowej wydostają się z próbki i są usuwane przez przepływający gaz osłonowy. Badania naukowe wykazują, że usunięcie

łańcucha głównego polimeru następuje w zakresie temperatur 200-600°C, a stosowanie niewłaściwego cyklu cieplnego w trakcie degradacji termicznej lepiszcza zwiększa udział pozostałego w kształtce węgla, co z kolei zmienia warunki spiekania i przyczynia się do pogorszenia jej odporności na korozję i właściwości mechanicznych. Produkt rozkładu lepiszcza w postaci węgla reszkowego powinien być całkowicie usunięty. W przeciwnym razie może zmienić skład chemiczny stopu i obniżyć optymalną temperaturę spiekania. Dzieje się tak niestety, jeśli degradacja cieplna jest zbyt krótka lub ilość wsadu w komorze pieca zbyt duża [31, 88, 100]. Stąd wstępną, niekompletną degradację cieplną lepiszcza prowadzono w piecu rurowym z reaktorem metalowym, który łatwo można wyczyścić. Następnie próbki przekładano do pieca wysokotemperaturowego, w którym wykonano całkowitą degradację lepiszcza i bezpośrednie spiekanie. Spiekanie kształtek formowanych wtryskowo odbywało się w takich samych warunkach jak w przypadku wyprasek. Chłodzenie spieków trwało średnio około dwóch godzin, aż do osiągnięcia temperatury otoczenia.

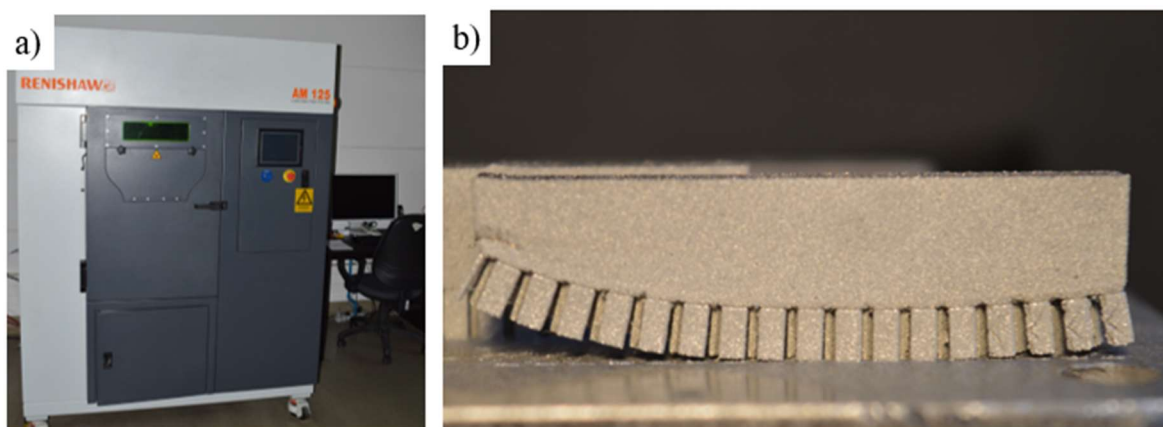


**Rysunek 3.2.** a) forma trójdzielna do wytwarzania wiosłek z podkładką, b) piec wysokotemperaturowy, rurowy PRC 50x220/160M.

### 3.2.3. Proces wytwarzania materiału technologią SLM

Materiał badawczy wykonano z użyciem urządzenia firmy Renishaw AM 125 metodą selektywnego stapiania laserowego (SLM), w którym źródłem promieniowania jest laser iterbowy (rysunek 3.3). Urządzenie AM 125 wyposażone jest w szczelną komorę próżniową, co umożliwia przeprowadzenie procesu SLM w warunkach kontrolowanej atmosfery ochronnej. W pierwszym etapie, komora procesowa opróżniana jest z powietrza,

w miejsce którego następuje przedmuchiwanie gazem obojętnym, co ma znaczenie dla własności uzyskanego elementu. Tempo zużycia gazu jest wyjątkowo niskie - nieprzekraczające 50 l/godzinę. Standardowo, wartość tlenu w komorze wynosi 1000 ppm ( $<0,1\%$ ), którego poziom stężenia można zmniejszyć do wartości ultraniskich nie przekraczających 10 - 50 ppm dla materiałów reaktywnych. Urządzenie zapewnia zmienną szybkość podawania proszku oraz wyposażona jest w system wymiany filtrów, minimalizujący kontakt użytkownika z materiałami.



**Rysunek 3.3.** a) urządzenie AM125 firmy Renishaw, b) belka do zginania z oderwanymi od podłoża podporami.

Proszek Co-Cr-Mo firmy PowderRange CCM F firmy Carpenter Additive zastosowany w badaniach jest proszkiem dedykowanym do tej technologii zarówno pod względem składu chemicznego, własności stopu, z którego został wytworzony, kształtu oraz wielkości cząstek. Literatura wskazuje, że do technologii SLM zaleca się stosowanie proszków sferycznych o drobnej ziarnistości w zakresie 15-45 lub 10-63  $\mu\text{m}$  średnicy [34, 38, 120, 138, 160], chociaż proszki metali stosowane do procesu spiekania mogą występować w różnych gradacjach wynoszących od kilku do 100  $\mu\text{m}$  [120]. Pojemnik na proszek w AM125 wyposażony jest w automatyczne zawory dostarczające porcje proszku podczas całego procesu wytwarzania elementu. Nadmiar proszku po rozproszaniu jego kolejnej warstwy w komorze roboczej usuwany jest do pojemnika co pozwala na jego ponowne wykorzystanie. Główne parametry urządzenia zostały zestawione w tablicy 3.4 na podstawie specyfikacji producenta Renishaw [33, 111].

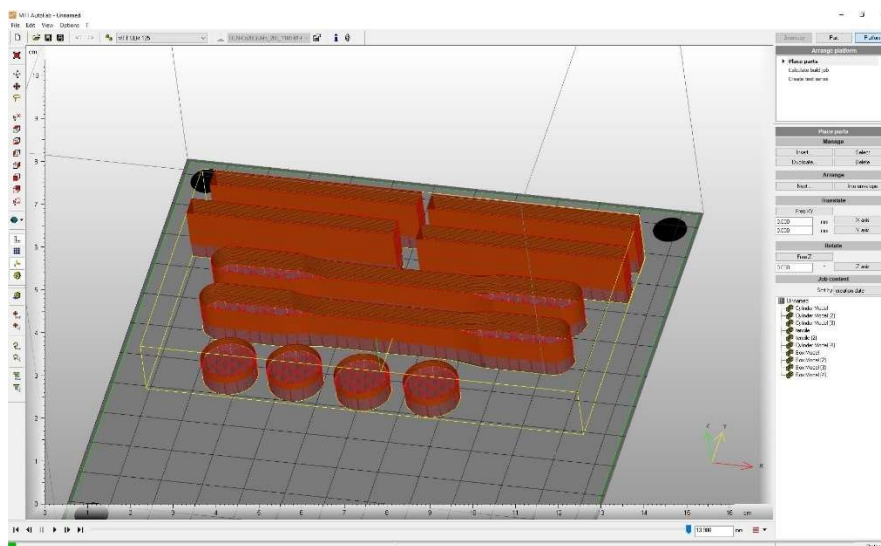
Tablica 3.4. Główne cechy i parametry urządzenia Renishaw AM125.

Parametr/cecha	Wartość	Uwagi [120]
<i>Rodzaj lasera</i>	włóknowy laser o materiale czynnym domieszkowanym iterbem	<i>Wpływa na konsolidację proszku oraz możliwość uzyskania dwóch odmiennych procesów wytwarzania przyrostowego – SLS lub SLM.</i>
<i>Maksymalna moc lasera</i>	200 [W]	<i>Od zastosowanej mocy lasera zależy również dokładność wytwarzania detali, która wynosi <math>\pm 20 \mu\text{m}</math> w płaszczyźnie XY dla niskiej mocy lasera (50 W), natomiast <math>\pm 100 \mu\text{m}</math> w płaszczyźnie XY dla wysokiej mocy 200 W, przy grubości warstwy wynoszącej od 20 do 50 <math>\mu\text{m}</math>.</i>
<i>Długość fali światła laserowego</i>	1070 nm ( $\pm 10$ nm)	
<i>Szybkość skanowania laserowego</i>	max. 2000 [mm/s]	<i>Wpływa na konsolidację proszku oraz możliwość uzyskania dwóch odmiennych procesów wytwarzania przyrostowego – SLS lub SLM.</i>
<i>Średnica plamki lasera</i>	35 - 200 [ $\mu\text{m}$ ]	
<i>Maksymalna przestrzeń robocza</i>	120 x 120 x 125 [mm]	
<i>Temperatura stołu roboczego</i>	Max. 200°C	
<i>Szybkość budowania elementu*</i>	5 – 20 [ $\text{cm}^3/\text{godzinę}$ ]	
<i>Grubość warstwy stapianego materiału</i>	20 – 100 [ $\mu\text{m}$ ]	
<i>Odległość pomiędzy liniami skanowania</i>	do 200 [ $\mu\text{m}$ ]	<i>Wpływa na jednolitość wytworzonego elementu. Chcąc uzyskać materiał lity o wysokiej gęstości, wartość tego parametru powinna być równa lub mniejsza niż średnica ciekłego jeziora.</i>
<i>Czas ekspozycji proszku na działanie lasera</i>	do 400 [ $\mu\text{s}$ ]	
<i>Minimalna grubość wytworzonej ścianki</i>	150 [ $\mu\text{m}$ ]	<i>Grubość wytwarzanej warstwy jest ściśle związana z frakcją zastosowanego proszku, a jej wartość dobierana jest zgodnie z zasadą: im drobniejszy proszek tym cieńsza warstwa możliwa do uzyskania. Parametr ten jest ściśle określony przez producenta proszku i wpływa na cechy użytkowe produktu, czas oraz koszty produkcji.</i>
<i>Rozdzielczość przesuwu platformy roboczej</i>	2 [ $\mu\text{m}$ ]	
<i>Poziom tlenu w komorze roboczej</i>	od 10 ppm	
<i>Środowisko pracy</i>	atmosfera gazu ochronnego: argon, azot	
<i>Charakterystyka proszku</i>	frakcja: do 45 [ $\mu\text{m}$ ], morfologia: kulisty, zatomizowany	

\*szybkość budowania elementu zależy od zastosowanego proszku metalicznego, gęstości i geometrii elementu.



Aby proces SLM został efektywnie wykorzystany do produkcji dobrej jakości o określonych własnościach fizycznych i mechanicznych elementów z proszków metali, należy dobrać optymalne parametry tej technologii. W technologii selektywnego topienia laserowe, można wyróżnić dwa zasadnicze etapy: etap projektowania elementu oraz etap procesu budowania warstwa po warstwie zaprojektowanego elementu. W wyniku projektowania otrzymuje się model CAD 3D w formacie STL. Format ten umożliwia przedstawienie powierzchni elementu za pomocą siatki trójkątów, gdzie im mniejsze trójkąty tym dokładniejsze jest odwzorowanie powierzchni, warstw oraz pozostałych parametrów procesu wytwarzania. Następnie, po zdefiniowaniu wszystkich warunków produkcji następuje transfer zaprojektowanego modelu do oprogramowania urządzenia [111]. Model CAD próbek badawczych został zaprojektowany poprzez narzędzie komputerowego wspomagania projektowania. Urządzenie AM125 zintegrowane jest z oprogramowaniem 3D MTT AutoFab do celów CAD/CAM w technologii SLM, dzięki któremu można określić rozmiar, konstrukcję oraz wypełnienie (model szkieletowy/lity) modelu [33]. Oprogramowanie to daje również możliwość doboru parametrów procesu SLM omówionych wyżej (rysunek 3.4).

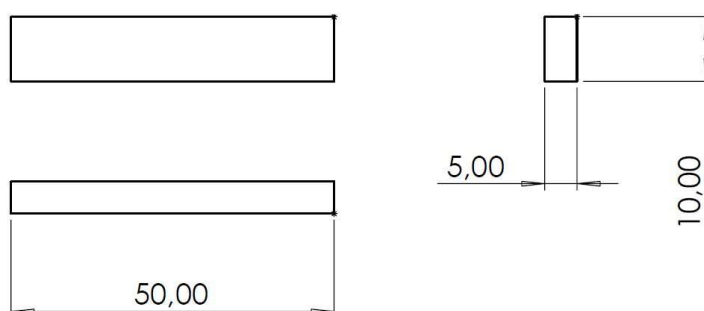


**Rysunek 3.4.** Środowisko pracy oprogramowania AutoFab wraz z platformą roboczą zawierającą trójwymiarowe modele próbek.

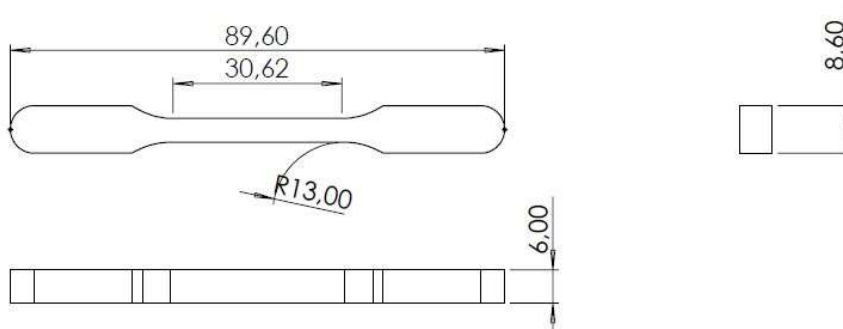
Parametry technologiczne procesu wytwarzania próbek przedstawiono w tabelicy 3.5. Wymiary oraz kształt próbek został zaprojektowany zgodnie z MPIF Standard 10/ISO 3928 tak, aby można było przeprowadzić badania wytrzymałościowe (rysunek 3.5 i 3.6).

**Tablica 3.5.** Parametry technologiczne wytwarzania przyrostowego próbek wykonanych ze stopu Co-Cr-Mo w urządzeniu Renishaw AM125.

Parametr	Wartość
<i>Moc lasera</i>	180 [W]
<i>Prędkość skanowania</i>	150 [mm/s]
<i>Temperatura platformy</i>	100°C
<i>Strategia skanowania</i>	meandry
<i>Wielkość plamki lasera</i>	70 [μm]
<i>Odstęp pomiędzy liniami skanowania</i>	70 [μm]
<i>Odstęp między plamkami lasera</i>	70 [μm]
<i>Grubość warstwy</i>	30 [μm]

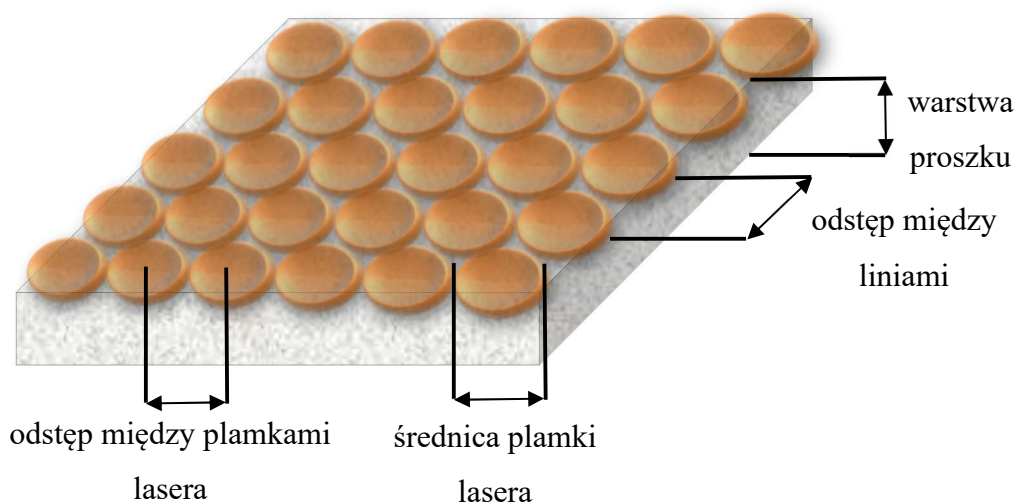


**Rysunek 3.5.** Wymiary próbek w kształcie belek przeznaczonych do przeprowadzenia statycznej próby zginania.



**Rysunek 3.6.** Wymiary próbek w kształcie wioseł przeznaczonych do przeprowadzenia statycznej próby rozciągania.

Warunki wytwarzania SLM zostały tak dobrane, aby otrzymać elementy lite. Wartość mocy lasera została ustawiona blisko górnej granicy jego mocy maksymalnej co wg. literatury jest zalecane w tej metodzie produkcji [120]. Natomiast, wartość odległości pomiędzy plamkami lasera i ścieżkami przetopień lasera przyjęto o takiej samej wartości jak średnica plamki lasera, co wpływa na minimalizowanie porowatości otrzymanego materiału. Taką charakterystykę pracy wiązki lasera, gdy plamka wiązki laserowej jest równa lub większa niż odległość między plamkami przedstawia rysunek 3.7.

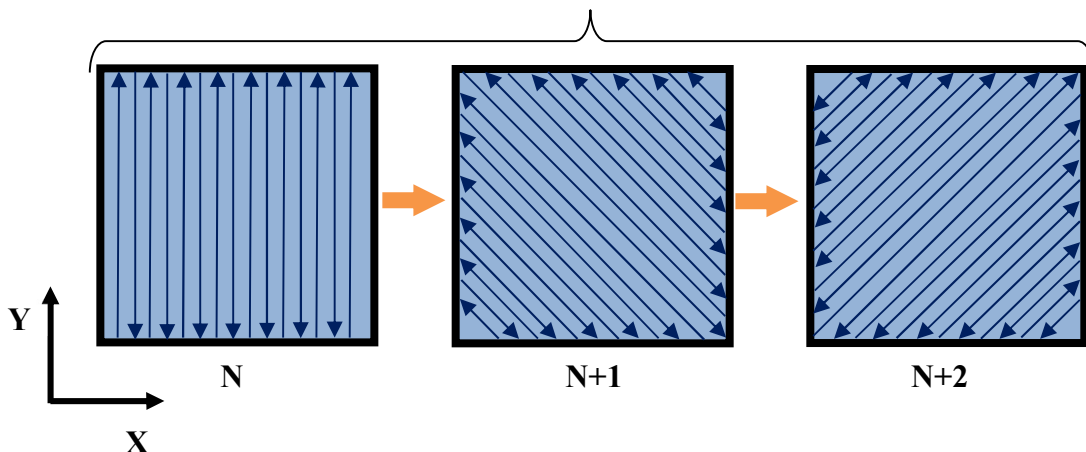


**Rysunek 3.7.** Charakterystyka pracy lasera ze średnicą plamki równą odstępowi między plamkami lasera, umożliwiającą otrzymanie materiału litego w procesie SLM.

Próbki były wytwarzane w pozycji równoległej do stołu urządzenia (kąt  $0^\circ$ ). Strategia skanowania zastosowana do wytworzenia materiału to meandry (rysunek 3.8), gdzie najpierw skanowany jest zarys płaskiego przekroju, a następnie linia po linii pola wewnątrz konturu. Jest to ścieżka po jakiej wiązka lasera oddziałuje na luźno zasypany proszek, stanowiąc jedną z trzech podstawowych strategii skanowania (meandry, skrawki, szachownica), dostępnych w urządzeniu AM125. Rodzaj strategii skanowania może być dobierany odpowiednio dla różnych części wytwarzanego elementu, w zależności od tego czy wytwarzany komponent wymaga produkcji większych płaskich powierzchni czy też elementów cienkościennych. Na potrzeby niniejszej pracy, wybór strategii skanowania oraz sposobu pozycjonowania próbki względem stołu, wynikał z braku wystarczającej ilości materiału proszkowego do wytworzenia próbek pod innymi kątami oraz z faktu, że

płaszczyzny warstw przetapianych w kierunku równoległym do płaszczyzny stołu charakteryzują się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi.

### SEKWENCJA TRZECH WARSTW



**Rysunek 3.8.** Wybrana, do wytworzenia próbki badawczej, strategia skanowania dostępna w urządzeniu Renishaw AM125 – meandry [104, 167].

Wytwarzane elementy posiadały, wygenerowany przez oprogramowanie, system podpór. System ten utrzymuje próbki w miejscu na platformie roboczej oraz zabezpieczają przed opadaniem i nadmiernym przetopem wiszących warstw [120]. Ostateczne wykończenie próbki wymagało odcięcia jej od podpór, a następnie poddaniu obróbce ubytkowej w celu kształtowania jej powierzchni.

### 3.3. Metodyka badań

Zastosowany w pracy stop, jest stopem stosowanym w aplikacjach medycznych, dlatego wytworzone próbki powinny wykazywać własności odpowiadające wymaganiom stawianym elementom wykorzystywanym w materiałach wszczepialnych. Mając ten fakt na uwadze oraz w celu zweryfikowania sformowanej tezy, próbki zostały poddane licznym badaniom. Badania własne podzielono na cztery główne części, w ramach których można wyróżnić liczne zadania cząstkowe, co zostało przedstawione w tabelicy 3.6.

**Tablica 3.6.** Zadania cząstkowe wykonane w ramach zastosowanej metodologii badawczej.

<b>WYKAZ REALIZOWANYCH BADAŃ</b>	
	<b>Badanie:</b>
BADANIA PROSZKU Co-Cr-Mo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• morfologii i składu chemicznego proszku metodą SEM i EDS;</li> <li>• rozkładu wielkości cząstek;</li> <li>• przesiewanie proszku dla technologii MIM i ponowna analiza wielkości cząstek;</li> <li>• składu fazowego proszku metodą XRD;</li> <li>• sypkości proszku;</li> <li>• gęstości nasypowej proszku;</li> <li>• gęstości nasypowej proszku z usadem;</li> <li>• mikrotwardość proszku;</li> </ul>
BADANIE MIESZANIN PRZEZNACZONYCH DO PRASOWANIA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wpływu udziału PW na formowalność proszku;</li> <li>• wpływu udziału PW na zgęszczalność proszku;</li> <li>• wpływu udziału PW na gęstość wypraski;</li> <li>• wpływu udziału PW na dystorsję podczas nagrzewania, warunków degradacji parafiny (cieplna i knotowa).</li> </ul>
BADANIE MIESZANIN PRZEZNACZONYCH DO FORMOWANIA WTRYSKOWEGO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• badanie momentu skręcającego podczas homogenizacji;</li> <li>• badanie własności reologicznych;</li> <li>• efektów cieplnych i zmian masy metodą TGA;</li> <li>• badanie temperatury mięknięcia metodą DSC;</li> <li>• wpływu rodzaju i udziału lepiszcza oraz warunków formowania trysskowego na własności kształtek (ciśnienie, temperatura, kształt formy);</li> <li>• wpływu warunków degradacji rozpuszczalnikowej na własności kształtek,</li> <li>• wpływu warunków degradacji cieplnej na własności kształtek;</li> <li>• wpływu rodzaju i udziału lepiszcza, kształtu próbki na warunki jego degradacji, zachowanie kształtu próbki oraz udział węgla resztkowego;</li> <li>• doboru temperatury i atmosfery degradacji na oraz warunków spiekania na własności spieku gęstość, porowatość, struktura.</li> </ul>
BADANIA WPŁYWU TECHNOLOGII WYTWARZANIA I WARUNKÓW SPIEKANIA NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI WYTWORZONYCH MATERIAŁÓW	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gęstości;</li> <li>• porowatości;</li> <li>• wytrzymałości na rozciąganie;</li> <li>• wytrzymałości na zginanie;</li> <li>• twardości;</li> <li>• odporności na zużycie ściernie;</li> <li>• odporności korozyjnej;</li> <li>• mikrostruktury (TEM, SEM);</li> <li>• rentgenowskiej analizy fazowej.</li> </ul>

Zastosowany proszek, przeznaczony do technologii SLM charakteryzuje się dobrą sypkością, jednak z uwagi na inne zastosowane technologie wytwarzania niż dedykowana, konieczne było wykonanie szerszego zakresu badań do których można zaliczyć: gęstość nasypową, gęstość nasypową z usadem, gęstość teoretyczną, sypkość oraz rozkład wielkości i morfologię cząstek proszku.

- *Gęstość nasypową proszku* ( $\rho_{nas}$ ) wyrazić można jako wartość ilorazu masy swobodnie zasypanego proszku, która wyrażona jest w gramach, do objętości tego proszku [146]:

$$\rho_{nas} = \frac{m_{ps}}{V_{pl}} \quad (3.1)$$

gdzie:

$\rho_{nas}$ - gęstość nasypowa [ $\frac{g}{cm^3}$ ],

$m_{ps}$  – masa proszku swobodnie zasypanego do formy [g],

$V_{pl}$ - objętość proszku swobodnie zasypanego do formy (objętość naczynia) [ $cm^3$ ].

Do wyznaczenia *gęstości nasypowej proszku* wykorzystano przyrząd służący do pomiaru metodą Halla.

- *Gęstość nasypową z usadem* ( $\rho_u$ ) wyrazić można jako wartość ilorazu masy proszku do najmniejszej jego objętości, którą uzyskuje się poprzez utrząsanie [146] i obliczyć można ze wzoru:

$$\rho_u = \frac{M}{V_{pw}} \quad (3.2)$$

gdzie:

$\rho_u$  – gęstość nasypowa z usadem [ $\frac{g}{cm^3}$ ],

$M$  – masa proszku [g],

$V_{pw}$  - objętość masy  $m_p$  proszku zagęszczonego przez utrząsanie [ $cm^3$ ].

- *Gęstość rzeczywistą proszku* wyznaczono (wg. normy PN-EN ISO 18753:2017-10) przy pomocy piknometru helowego Micromeritics, AccuPyc II 1340. Urządzenie pozwala na analizę próbek litych, porowatych oraz proszków. Zasada działania piknometru oparta jest na wykorzystaniu gazu do precyzyjnego wyznaczenia

objętości próbki, natomiast masa próbki wyznaczana jest poprzez ważenie na wadze analitycznej i wprowadzenie do programu. Pomiar przeprowadzać można w atmosferze helu, dwutlenku węgla, suchego powietrza oraz azotu [176]. Niewielkie rozmiary cząsteczek helu, świetnie nadaje się do penetracji znajdujących się w badanym materiale porów, jak również do badania granulatów lub proszków oraz ze względu na swoją obojętność, gaz ten nie ulega reakcjom z proszkiem [175]. Pomiar piknometrem helowym polegał na przedmuchiwanie znanej masy proszku umieszczonego w pojemniku również o znanej objętości, który z kolei wkładany jest do wnętrza urządzenia. Ilość wsypanego proszku wynosiła co najmniej 2/3 zawartości pojemnika.

Analizę rozkładu wielkości cząstek proszku przeprowadzono na urządzeniu ANALYSETTE 22 MICROTEC PLUS firmy FRITSCH, wyposażonego w dwa półprzewodnikowe źródła laserowe: zielony ( $\lambda=532$  nm, 7 mW) i podczerwony ( $\lambda=940$  nm, 9 mW). Urządzenie wykorzystuje do pomiaru metodę dyfrakcji laserowej. Pomiar zrealizowano w wodzie destylowanej przy użyciu jednostki do dyspergowania na mokro, wykorzystującej wzbudnik ultradźwiękowy.

Zarówno proszek Co-Cr-Mo, spieki i próbki wytworzone technologią SLM oraz materiały po obróbce cieplnej zostały poddane badaniom mikrostruktury, analizy jakościowej składu fazowego oraz analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego. Badania mikrostruktury wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) SUPRA 35 firmy ZEISS wyposażony jest w kolumnę elektrono-optyczną GEMINI oraz spektrometr energii rozproszonej promieniowania rentgenowskiego (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) firmy EDAX. Do uzyskania obrazów badanych próbek wykorzystano detekcję elektronów wtórnych (SE) i detekcję elektronów wstecznie rozproszonych (QBSD). Badania wykonano na próbkach uprzednio zainkludowanych na gorąco w żywicy termoutwardzalnej w temperaturze 180°C w urządzeniu firmy Struers CitoPress-20. Urządzeniem wykorzystanym do przygotowania zglądów była automatyczna szlifierko-polerka LaboPOL-5 firmy Struers. Szlifowanie zostało przeprowadzone z zastosowaniem papierów ściernych o różnym stopniu ziarnistości wynoszącej od 120 do 2000  $\mu\text{m}/\text{mm}^2$ . Następnie próbki poddano polerowaniu mechanicznemu z dodatkiem zawiesziny diamentowej o wielkości 9, 6, 3 i 1  $\mu\text{m}$ . Badania strukturalne, w tym analizę fazową i orientację krystalograficzną ziarn wykonano metodą dyfrakcji elektronów

wstecznie rozproszonych z wykorzystaniem wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego Supra 35 firmy Zeiss i kamery EBSD (Electron BackScatter Diffraction) oraz oprogramowania OIM Analysis firmy EDAX. Obraz linii dyfrakcyjnych Kikuchi'ego z badanych mikroobszarów jest uzależniony od orientacji krystalograficznej przypisanej fazie. Dyfrakcję przeanalizowano za pomocą programu, który wykorzystuje zaawansowane algorytmy uwzględniające różnorodne cechy linii Kikuchi'ego, takie jak szerokość, długość, kontrast z tłem oraz jasność. W celu zbadania morfologii wydzieleni i identyfikacji fazowej dokonano analizy za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) S/STEM TITAN 80-300 firmy FEI. Mikroskop ten wyposażony jest w system skanowania STEM (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy), detektory skaningowo-transmisyjne do obrazowania w polu jasnym BF (ang. Bright Field), ciemnym DF (ang. Dark Field), z wykorzystaniem pierścieniowego detektora ciemnego pola HAADF (ang. High Angle Annular Dark Field), korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, filtr energii elektronów, spektrometr strat energii EELS (ang. Electron Energy-Loss Spectroscopy) oraz spektrometr energii rozproszonej promieniowania rentgenowskiego (EDS). Podczas badań wykorzystano techniki badawcze takie jak:

- obrazowanie w systemie transmisyjnym z wykorzystaniem detektorów BF, DF, HRTEM (ang. High-resolution Transmission Electron Microscopy) oraz HAADF
- badania dyfrakcyjne z wykorzystaniem przesłony selekcyjnej SAED (ang. Selected Area Electron Diffraction),
- mikroanaliza składu chemicznego oraz mapowanie rozkładu pierwiastków z wykorzystaniem spektrometru dyspersji energii EDS.

W celu określenia wpływu zastosowanej technologii i obróbki cieplnej na skład fazowy jakościowy i ilościowy wytworzonych materiałów, wykonano badania z zastosowaniem rentgenowskiej analizy fazowej materiałów. Wyniki uzyskano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (XRD) X'PERT PANALITYCAL firmy MALVERN PANALYTICAL wyposażonego w geometrię refleksyjną Bragga-Brentano i źródłem promieniowania rentgenowskiego, które stanowi lampa rentgenowska z anodą  $K\alpha$  Co ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) oraz zakresem skanowania  $2\theta$  wynoszącym  $40\text{-}120^\circ$ . Zakres ten umożliwia dokładną analizę dyfrakcyjną materiału o różnorodnych strukturach krystalicznych. Skanowanie w takim zakresie pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji o pozycjach pików dyfrakcyjnych, co przekłada się na identyfikację faz oraz badanie krystalograficznych własności próbek.



Pomiary momentu obrotowego polimerów, ich mieszaniny oraz gęstw polimerowo-proszkowych i stopnia homogenizacji gęstw wykonano w pierwszym etapie za pomocą gniotownika Rheomex CTW100p firmy Haake. Podobnym działaniem charakteryzuje się gniotownik firmy Zamak-Mercator, przy czym jego możliwości odczytu parametrów homogenizacji są ograniczone. Badania gęstw polimerowo-proszkowych polegały na rejestracji zmian momentu obrotowego w funkcji czasu, a tym samym umożliwiły wyznaczenie podczas mieszania proszku z lepiszczem krzywej homogenizacji mieszaniny polimerowo-proszkowej.

Aby ocenić lepkość użytych w lepiszczach polimerów, ich mieszanin oraz gęstw polimerowo-proszkowych oraz udowodnić ich zasadność użycia w technologii formowania wtryskowego przeprowadzono badania reologiczne przy użyciu reometru kapilarnego HAAKE RHEOCAP S20. Zastosowany do badań reometr kapilarny umożliwia badanie lepkości przy wysokich szybkościach ścinania, typowych dla formowania wtryskowego. Długość dyszy z kanałem kapilarnym wynosiła 30 a jej średnica 1mm. Szybkość ścinania była badana w zakresie od 100 do 10 000 s<sup>-1</sup>. Wyniki testów umożliwiły określić czy lepkość gęstwy jest na tyle niska, aby móc ją zastosować do formowania wtryskowego nie stwarzając przy tym niebezpieczeństwa uszkodzenia wtryskarki. Własności reologiczne badano w zakresie temperatury wytwarzania gęstw polimerowo-proszkowych, który jednocześnie powinien stanowić zakres temperatury wtrysku tj. od 160 do 190°C.

W celu oceny ubytku masy związanego z cieplnym rozkładem poszczególnych składników środka wiążącego i aby dobrać prawidłowo warunki degradacji termicznej lepiszcza przeprowadzono badania termogravimetryczne z wykorzystaniem analizatora termogravimetrycznego PYRIS 1 firmy PERKIN ELMER. Zakres temperatur w jakich wykonano analizę to 50–600°C z szybkością nagrzewania 10°C/min w atmosferze azotu lub powietrza, którego przepływ wynosił 20 ml/min. Ustalenie początku termicznej degradacji poszczególnych składników spoiwa jest niezwykle ważne w kontekście zarówno warunków mieszania, wytłaczania i wtrysku gęstwy polimerowo-proszkowej jak i samej warunków degradacji termicznej lepiszcza tj. czasu, szybkości nagrzewania, temperatury i zastosowanej atmosfery.

Aby określić temperaturę mięknięcia czystych polimerów oraz ich mieszanin poddano je badaniu metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Eksperymenty przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru PERKIN ELMER DIAMOND w

atmosferze azotu lub powietrza. Ogrzewanie odbywało się w temperaturze od 20 do 250°C z szybkością ogrzewania 10°C/min. Chłodzenie zachodziło z tą samo szybkością.

Próbki formowane przez prasowanie oraz technologią MIM były poddawane procesowi degradacji lepiscza, zarówno rozpuszczalnikowej jak i cieplnej. Pierwszym etapem usuwania lepiscza było przeprowadzenie degradacji rozpuszczalnikowej. Do tego celu jako rozpuszczalnik dobrano heptan. Proces prowadzono w temperaturze od 20 do 40°C. Wyższa temperatura zwiększa szybkość rozpuszczania ale powoduje większe parowanie rozpuszczalnika. Całkowity czas rozpuszczania wynosił 24h. Próbki po degradacji ważono w celu określenia spadku ich masy. W tym celu po wyjęciu z rozpuszczalnika próbki suszono w suszarce, w temperaturze 60°C. Znając udział masowy parafiny w formowanych próbkach oraz ich spadek masy po degradacji rozpuszczalnikowej można określić ile parafiny zostało rozpuszczonej.

Gęstość badanych materiałów wyznaczono metodą hydrostatyczną, wykorzystującą prawo Archimedesesa (wg. normy PN-EN 623-2:2001). Pomiar polega na zważeniu próbki w powietrzu, a następnie w cieczy o znanej gęstości (najczęściej w wodzie destylowanej). Pomiar przeprowadzono na wadze analitycznej RADWAG AS 110/C/2 z zastosowaniem specjalnego układu szalek wagi umożliwiającym przeprowadzenie badania w cieczy. Gęstość badanych materiałów wyliczono na podstawie wzoru [146]:

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_p - m_c} \cdot \rho_c \quad (3.3)$$

gdzie:

- $\rho_p$  - gęstość próbki [ $\frac{g}{cm^3}$ ],
- $m_p$  - masa w powietrzu [g],
- $m_c$  - masa w cieczy [g],
- $\rho_c$  - gęstość cieczy [ $\frac{g}{cm^3}$ ], gęstość wody w temperaturze pokojowej [ $0,998 \frac{g}{cm^3}$ ].

Skurcz materiału po spiekaniu określa się jako zmniejszenie wymiarów wypraski po spiekaniu w stosunku do wymiarów początkowych. Próbki zmierzono suwmiarką, a następnie obliczono skurcz liniowy materiału ze wzoru [81].

$$S = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\% \quad (3.4)$$

gdzie:

$S$ - skurcz liniowy [%];

$L_1$ - wymiar próbki po prasowaniu [mm];

$L_2$ - wymiar próbki  $L_1$  po spiekaniu [mm].

Spiekane elementy prasowane, formowane wtryskowo, wytworzone metodą SLM poddano badaniom wytrzymałościowym stosując uniwersalną maszynę wytrzymałościową ZWICK/ROELL 020 według norm PN-EN ISO 6892-1 i ISO PN-EN 7438:2016-03. Otrzymane wyniki opracowano za pomocą oprogramowania testXpert II firmy ZWICK. Wymiary próbek były zależne od stopnia skurczu podczas spiekania. Próbki wytwarzane technologią SLM szlifowano z uwagi na ich dużą chropowatość. Stąd przed przystąpieniem do badania była mierzona szerokość i wysokość każdej próbek. W przypadku wiosełek do rozciągania, mierzono również długość części pomiarowej. Do wykonania trójpunktowej próby zginania z rejestracją siły zginającej w funkcji strzałki ugięcia zastosowano próbki o przekroju prostokątnym. Do badań zastosowano przystawkę do trójpunktowego zginania z ruchomym trzpieniem i podporami w kształcie walców. Dystans pomiędzy podporami wynosił 25mm.

Twardość badano na próbkach szlifowanych wg metody Rockwella wg normy PN-EN ISO 6508-1:2016-10. Pomiar twardości sposobem Rockwella. Część 1: Metoda badań (skale A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T). Do badań zastosowano automatyczny twardościomierz Rockwella ZWICK ZHR 4150 TK oraz obciążenie i penetrator dla skali HRA. Wyniki badań twardości opracowano statystycznie obliczając średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.

Badanie odporności na ścieranie przeprowadzono przy wykorzystaniu trybotestera CSM Instruments zgodnie z normą ASTM G99 - 95a (*Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*). Przed przeprowadzeniem pomiaru, powierzchnie badanych próbek oraz przeciwpróbkę czyszczono etanolem. Badanie zrealizowano ruchem cyrkulacyjnym. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę  $Al_2O_3$  o średnicy 6 mm i twardości HV1300. Badanie przeprowadzono w warunkach normalnych w temperaturze 22°C i wilgotności 60%. Profilometr Surtronic 25 (Taylor-Hubson) został użyty do pomiaru objętości zużycia końcowego śladu zużycia, wykorzystując program TaylorProfile. Wykonano trzy pomiary dla każdego toru zużycia. Do oceny odporności na zużycie próbek

określono współczynnik zużycia  $W_r$  zgodnie z równaniem 3.5. Dodatkowo, do oceny śladu zużycia, w tym cech morfologicznych powierzchni i mechanizmu zużycia badanych próbek wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy SEM, Supra 35 (Zeiss).

$$W_r = \frac{W}{F \cdot t} \quad (3.5)$$

gdzie:

$W_r$  – współczynnik zużycia  $[\frac{mm^2}{N \cdot min}]$

$W$  – objętość zużycia  $[mm^3]$

$F$  – obciążenie nominalne  $[N]$

$t$  – całkowity czas  $[min]$ .

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono metodą potencjodynamiczną poprzez rejestrację krzywych polaryzacji anodowej zgodnie z normą PN-EN ISO 17475:2010 (Korozja metali i stopów - Elektrochemiczne metody badań - Wytyczne wykonania potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych). W tym celu wykorzystano stanowisko pomiarowe wyposażone w potencjostat Atlas 0531 EI&IA (ATLAS-SOLLICH), komputer z oprogramowaniem AtlasCorr i AtlasLab do zapisu i analizy zarejestrowanych krzywych oraz celę elektrochemiczną z trójelektrodowym układem pomiarowym. Elektrode referencyjną RE (katodę) stanowiła nasycona elektroda chlorosrebrowa o schemacie elektrochemicznym Ag/AgCl, elektrodą pracującą WE (anodę) był badany materiał, a jako elektrodę pomocniczą (CE) wykorzystano drut platynowy. Badanie wykonano w środowisku wodnego roztworu Ringera. Badanie rozpoczęto od wyznaczenia wartości potencjału obwodu otwartego ( $E_{ocp}$ ) w czasie 60 min, a następnie rozpoczęto polaryzację badanego materiału w kierunku anodowym z szybkością 1 mV/s począwszy od wartości potencjału początkowego ( $E_{start}$ ), wyznaczonego zgodnie z równaniem 3.6.

$$E_{start} = E_{ocp} - 100 \text{ mV} \quad (3.6)$$

Polaryzację prowadzono do zaistnienia jednego z warunków: maksymalnej wartości potencjału 1V lub gęstości prądu 1 mA/cm<sup>2</sup>, a następnie odwrócono kierunek polaryzacji i

rejestrowano przebiegi krzywych powrotnych (katodowych). Na podstawie zarejestrowanych krzywych, wyznaczono charakterystyczne parametry odporności korozyjnej: potencjał korozyjny  $E_{kor}$  [mV], potencjał przebicia  $E_b$  [mV], opór polaryzacyjny  $R_p$  [ $k\Omega \cdot cm^2$ ] oraz gęstość prądu korozyjnego  $j_{kor}$  [ $nA/cm^2$ ]. Wartość oporu polaryzacyjnego wyznaczono metodą Tafela, natomiast do wyznaczenia wartości gęstości prądu korozyjnego wykorzystano równanie 3.7.

$$j_{kor} = b_a \cdot b_k 2,3(b_a + b_k) \cdot R_p \quad (3.7)$$

gdzie:

$j_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego [ $\frac{A}{cm^2}$ ],

$b_a/b_k$  – składowa anodowa/katodowa Tafela [mV],

$R_p$  – opór polaryzacyjny [ $\Omega \cdot cm^2$ ]

## 4. Omówienie wyników badań

### 4.1. Wyniki badań własności proszku, składników lepiszczy, ich blend oraz gotowych gęstw polimerowo-proszkowych

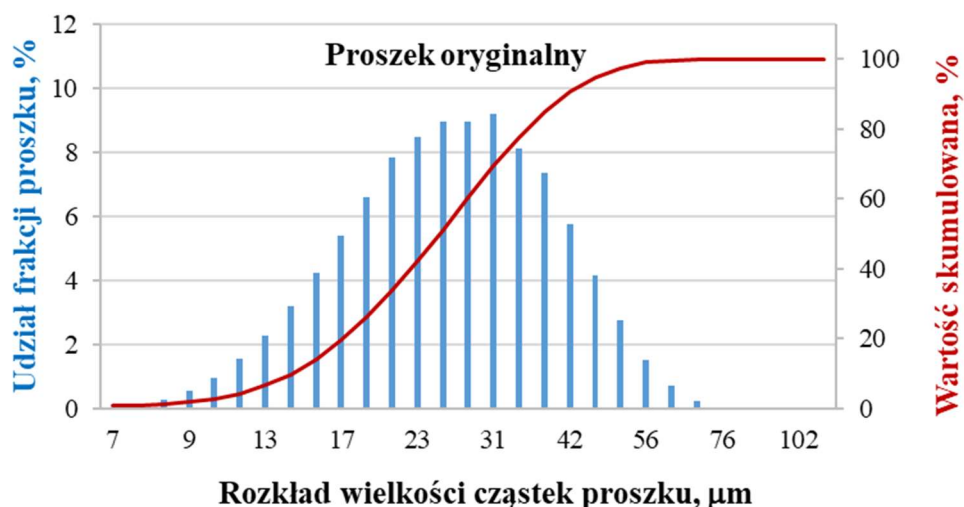
Niezależnie od zastosowanej technologii do wytworzenia biomateriałów zastosowano ten sam proszek stopu Co-Cr-Mo firmy Carpenter Additive. Na wstępie zbadano podstawowe własności fizyczne i technologiczne proszku. Przykładowo sypkość jest szczególnie istotna w technologii SLM. Informacja o gęstości nasypowej jest natomiast bardziej przydatna w technologii prasowania i spiekania proszków. Gęstość proszku jest natomiast niezbędna do obliczenia udziału procentowego lepiszcza w gęstwie polimerowo-proszkowej przeznaczonej do formowania wtryskowego lub plastyfikatora podczas prasowania proszku. Zbadane własności przedstawiono w tabelicy 4.1.1.

*Tablica 4.1.1.* Własności technologiczne proszku Co-Cr-Mo.

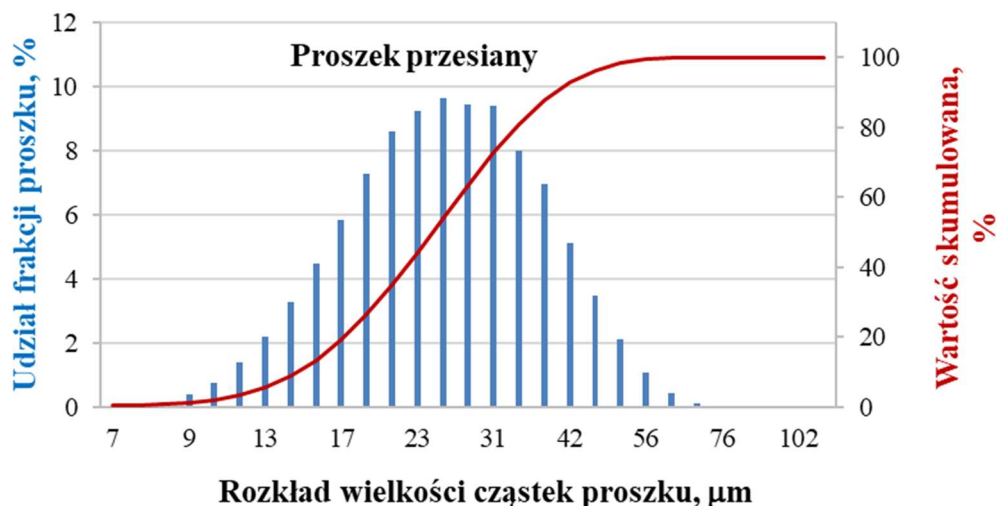
Gęstość mierzona w piknometrze, g/cm <sup>3</sup>	Sypkość, s	Gęstość nasypowa, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość nasypową z usadem, g/cm <sup>3</sup>
8,33	22	4,32	4,94

Do technologii SLM oraz PM zastosowano oryginalny proszek dostarczony przez producenta, natomiast do formowania wtryskowego, proszek przesiano przez sito o wielkości oczka 25 µm. Poniżej przedstawiono rozkłady wielkości cząstek proszku oryginalnego, przesianego oraz proszku, który pozostał na sicie na rysunkach odpowiednio 4.1.1., 4.1.2. i 4.1.3. Producent proszku tj. firma Carpenter Additive podaje że wielość cząstek wynosi od 15 do 45 µm. Wyniki badań ujawniły, że rozkład wielkości cząstek jest szerszy i wynosi od 9,5 do 55 µm. Analizując przedstawione wykresy można ponadto stwierdzić, że proszek przesiany i oryginalny posiadają bardzo podobny rozkład wielkości cząstek oraz parametry przedstawione w tabelicy 4.2. Proszek który pozostał na sicie o wielkości oczka 25 µm, teoretycznie powinien charakteryzować się rozkładem wielkości cząstek powyżej 25 µm, jednak jak można zaobserwować na wykresie proszek ten zawiera niewielką ilość cząstek o wielkości ok. 17µm. Jest to najprawdopodobniej związane z krótkim czasem przesiewania na stole wibracyjnym, co spowodowało, że nie wszystkie cząstki o wielkości poniżej 25 µm przesypały się przez sito. Można też zauważyć, że górny zakres jest szerszy i największe

cząstki posiadają rozmiar 84 $\mu$ m. Frakcja ta stanowi 2%. Należy mieć na uwadze, że udział masowy proszku pozostającego na sicie to ok. 10% oryginalnego proszku przesiewanego. Zatem udział tej frakcji stanowi 0,2% w proszku oryginalnym, jest pomijalnie mały i nie widać jej na rysunku 4.1.1. Analizując wykres 4.1.2., można zauważyć, że sporo cząstek o wielkości powyżej 25  $\mu$ m przesyłało się przez sito. Szczegółowe badania zastosowanego sita wykazały, że niektóre oczka posiadają wielkość ok. 30  $\mu$ m lub więcej. Ponadto cząstki mogły ulec aglomeracji podczas badania, stąd rozkład jest bardzo podobny do proszku oryginalnego.



**Rysunek 4.1.1.** Rozkład wielkości cząstek proszku Co-Cr-Mo oryginalnego



**Rysunek 4.1.2.** Rozkład wielkości cząstek proszku Co-Cr-Mo przesianego



**Rysunek 4.1.3.** Rozkład wielkości cząstek proszku Co-Cr-Mo który pozostał na sicie

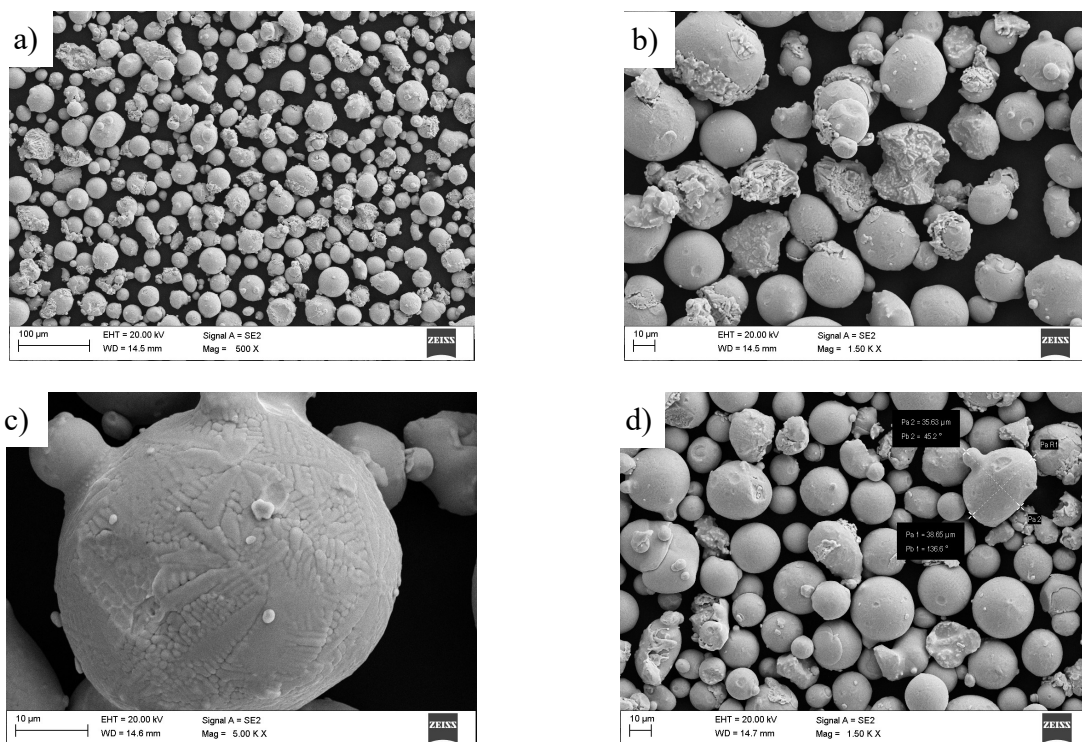
**Tablica 4.1.2.** Wyniki analizy wielkości cząstek proszku Co-Cr-Mo metodą dyfrakcji laserowej wraz z obliczonym współczynnikiem nachylenia krzywej rozkładu wielkości cząstek  $S_w$ .

Proszek Co-Cr-Mo	Oryginalny, $\mu\text{m}$	Przesiany, $\mu\text{m}$	Pozostały na sicie, $\mu\text{m}$
Przepad $D_{10}$	14,04	15,60	24,28
Mediana $D_{50}$	24,99	23,60	39,52
Przepad $D_{90}$	41,28	39,2	64,25
Współczynnik $S_w$	5,46	6,39	6,05

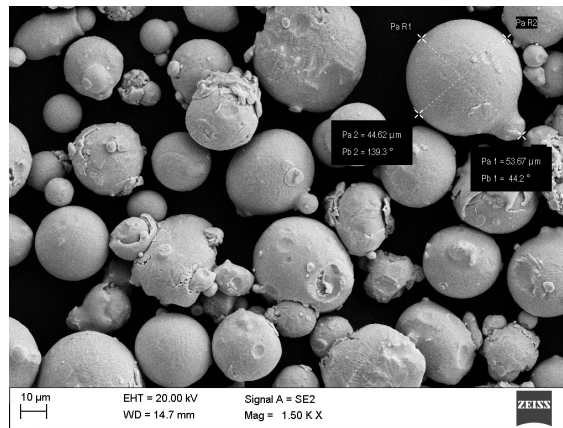
Niestety cząstki o wielkości ponad 25  $\mu\text{m}$  widoczne są również podczas obserwacji w mikroskopie skaningowym, zatem należy przyjąć, że pomiar wielkości cząstek w laserowym mierniku ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy FRITSCH wykonano prawidłowo. Badania w mikroskopie ujawniły ponadto, że proszki nie wykazują tendencji do aglomeracji, co sugeruje analiza wykresu rozkładu wielkości cząstek przesianych. Wyniki analizy wielkości i kształtu cząstek w mikroskopie skaningowym ujawniły, że wiele cząstek ma kształt różny od sferycznego, którego należało się spodziewać po rozpylaniu gazem obojętnym. Niektóre cząstki są wydłużone w jednym kierunku tj. globularne lub nieregularne przypominające raczej cząstki rozpylane wodą. Zatem przy odpowiednim ustawieniu mogą one przejść przez oczko sita. Szczegółowe wyniki badań morfologii proszku przedstawiono na rysunkach od 4.1.4 do 4.1.6. Generalnie przeważają cząstki sferyczne. Można zauważyć też wiele fragmentów cząstek sferycznych. Możliwe, że producent poddał proszek



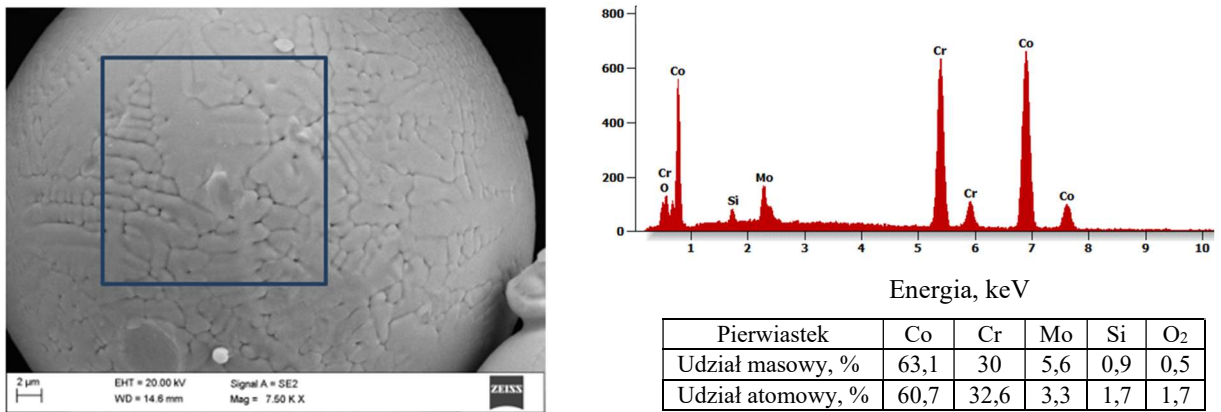
gruboziarnisty mechanicznemu mieleniu w celu rozdrobnienia go (rys. 4.1.4. a i b). Widoczne są również cząstki sferyczne posiadające tzw. satelity, tj. dołączone do nich mniejsze cząstki, również o kształcie sferycznym (rys. 4.1.4.c). Na powierzchni cząstek można zaobserwować strukturę dendrytyczną, utworzoną podczas szybkiej krystalizacji z fazy ciekłej. Porównując rysunek 4.1.4 i 4.1.5 można zauważyć, że cząstki przesiane są mniejsze od cząstek pozostających na sicie. Największa cząstka proszku przesianego na rys. 4.1.4 d) ma wymiar 35 i 38  $\mu\text{m}$  mierzony w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach. Trudno jest wyjaśnić w jaki sposób tak duża cząstka przeszła przez oczko sita zwłaszcza, że pomiar ten powtórzono dwukrotnie. Wskazuje to raczej na wadę sita, a nie błąd pomiarowy. Na rysunku 4.1.5 można zauważyć cząstki małe cząstki, które powinny przejść przez oczko sita. Największa cząstka na tym rysunku ma wymiar 44 i 53  $\mu\text{m}$  mierzony w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach. Wykonane badania składu chemicznego powierzchni cząstki przedstawionej na rysunku 4.1.6. metodą EDS, z zaznaczonym obszarem potwierdziły, że w materiale występują głównie takie pierwiastki jak kobalt, chrom i molibden oraz dodatkowo krzem i niestety tlen, co wskazuje że powierzchnia proszku jest utleniona. Udział masowy tego pierwiastka wynosi 0,5%. Analizę ilościową poszczególnych pierwiastków przedstawiono w tabelicy pod rysunkiem 4.1.6.



**Rysunek 4.1.4.** Morfologia proszku przesianego przez sito.



**Rysunek 4.1.5.** Morfologia proszku pozostałego na sicie.



**Rysunek 4.1.6.** Powierzchnia cząstki badanego proszku wraz z zaznaczonym obszarem do badania EDS. Wynik badania składu chemicznego metodą EDS w mikroskopie skaningowym z obszaru zaznaczonego na obrazie.

Niezależnie od zastosowanej technologii wytwarzania, istotnym jest aby rozkład wielkości cząstek był relatywnie szeroki, tzn. aby w wyniku formowania lub rozgarniania rełą drobne cząstki wypełniały pory pomiędzy dużymi. Zwiększa to gęstość końcowego wyrobu. Dodatkowo w technologii MIM, oprócz odpowiedniego rozkładu wielkości cząstek o którym świadczy współczynnik nachylenia krzywej  $S_w$  według zależności przedstawionej we wzorze 4.1 [115], istotna jest maksymalna wielkość cząstek:

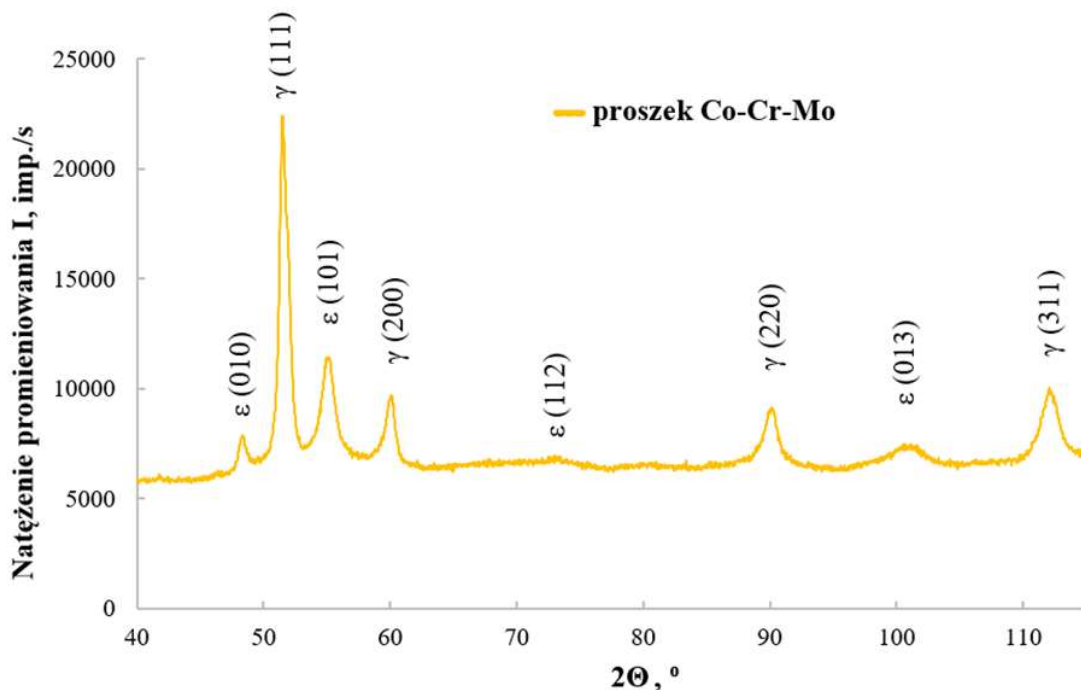
$$S_w = \frac{2,56}{\log \frac{D_{90}}{D_{10}}} \quad (4.1)$$

Dane literaturowe sugerują, że wielkość proszku przeznaczonego do technologii MIM nie powinna przekraczać 20 $\mu$ m. Zapewnia to wysoką jakość powierzchni i krawędzi spieków, a w szczególności niską chropowatość powierzchni oraz proste krawędzie o małym promieniu [52]. W przypadku przesianego proszku, udział cząstek o wielkości poniżej 20  $\mu$ m wynosi jedynie 35%, a 90% cząstek jest mniejszych od 39,2 $\mu$ m. Niestety w wyniku przesiewania rośnie współczynnik  $S_w$  który dla proszku oryginalnego wynosi 5,46 i po przesianiu wzrasta do wartości 6,39, co jest wartością niebezpiecznie wysoką, ponieważ dla  $S_w$  równego 7 formowanie wtryskowe proszku nie jest zalecane. Porównując rozkład wielkości cząstek proszku oryginalnego oraz po przesianiu, które są bardzo podobne, a także biorąc pod uwagę rosnący współczynnik krzywej  $S_w$ , co jest zjawiskiem niekorzystnym stwierdzono, że przesiewanie proszku firmy Carpenter Additive nie ma większego uzasadnienia, szczególnie w przypadku zastosowania tej technologii w przemyśle, co zwiększyłoby koszty produkcji. Z tego powodu, w dalszych badaniach stosowano dla wszystkich technologii wytwarzania taki sam, oryginalny proszek firmy Carpenter Additive.

Wyniki rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej proszku otrzymane przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego przedstawiono na rysunku 4.1.7. Rozwiązany dyfraktogram rentgenowski wskazuje na strukturę dwufazową w analizowanym materiale, ponieważ linie dyfrakcyjne pochodzą od płaszczyzn krystalograficznych, których odległości międzypłaszczyznowe są charakterystyczne dla fazy ( $\gamma$ ) oraz ( $\epsilon$ ). W próbkach stwierdzono występowanie kubicznej fazy Co, oznaczanej jako  $\gamma$  (COD ID: 96-900-8466, space group Fm-3m) [208, 221] oraz heksagonalnej fazy Co, oznaczanej jako  $\epsilon$  (COD ID: 96-900-8492, space group P63/mmc) [208, 221]. Są one o porównywalnym udziale procentowym, ponieważ analiza ilościowa wykazała, że udział fazy  $\gamma$  do  $\epsilon$  wynosi ok. 65%. Nie zidentyfikowano innych faz mogących wystąpić w badanym materiale, np. tlenków, co ze względu na ograniczoną czułość urządzenia pomiarowego nie wyklucza ich obecności. Dyfraktogramy zostały unormowane względem refleksu (200)  $\gamma$ . Względny udział fazy gamma wyznaczono na podstawie analizy intensywności głównych refleksów wg wzoru 4.2. [87]:

$$\% \gamma \text{ phase} = \frac{I_{(200)\gamma}}{I_{(200)\gamma} + 0.45 I_{(101)\epsilon}} \times 100 \quad (4.2)$$

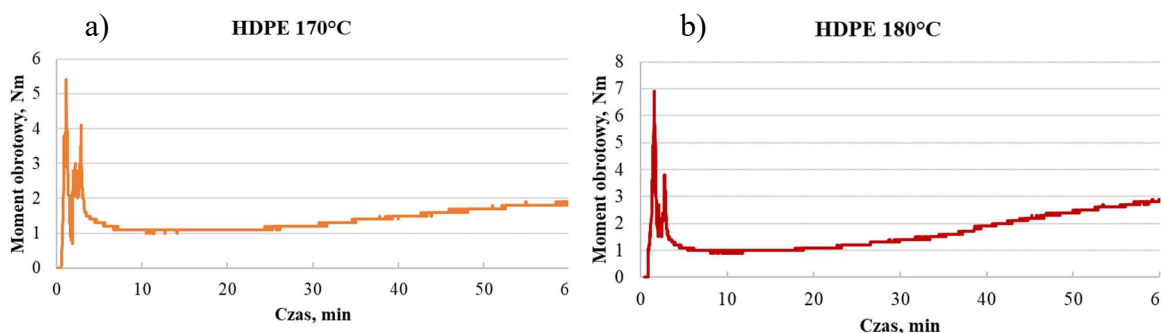
gdzie  $I_{(200)\gamma}$  i  $I_{(101)\epsilon}$  to intensywności refleksów (200) $\gamma$  i (101) $\epsilon$ . Udział fazy gamma został potwierdzony obliczeniami dokonanymi na podstawie zaproponowanych sposobów w innych publikacjach naukowych [8].



**Rysunek 4.1.7.** Dyfraktogram rentgenowski proszku Co-Cr-Mo.

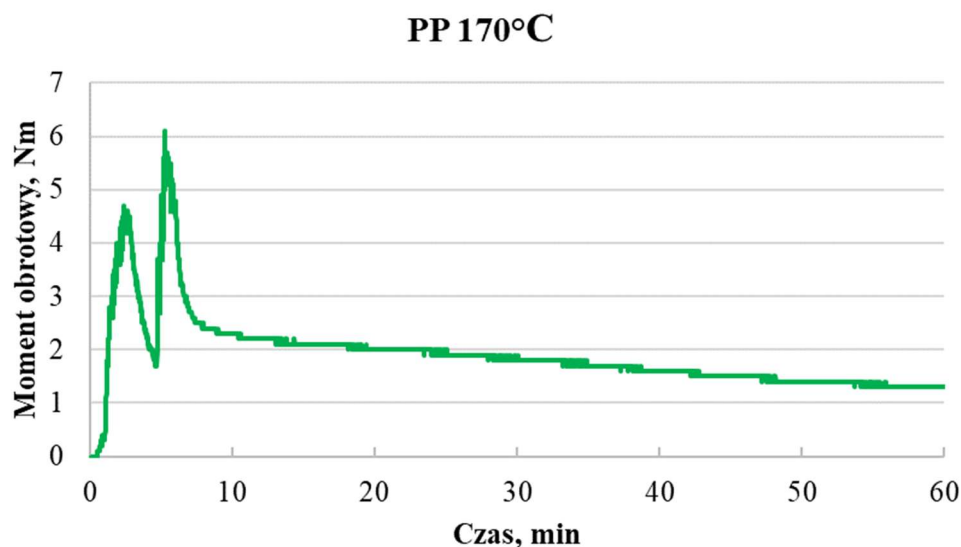
Dla technologii MIM konieczny jest odpowiedni dobór polimeru szkieletowego, który powinien utrzymywać kształtkę do wysokiej temperatury, bliskiej temperaturze spiekania. W praktyce duża ilość polimeru o niskiej temperaturze mięknięcia powoduje dystorsję kształtki jeszcze przed osiągnięciem temperatury degradacji termicznej. Na podstawie wyników badań własnych oraz danych literaturowych dobrano dwa podstawowe składniki jakimi są polipropylen i polietylen jako polimery szkieletowe. Dodatkowo stosowano kopolimer EVA w celu obniżenia lepkości gęstwy polimerowo-proszkowej. W każdym przypadku parafina stanowiła 50% udziału objętościowego lepiszcza, co pozwoliło na zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej i ułatwiało dalszą degradację cieplną. W celu zbadania zachowania się poszczególnych składników lepiszcza wykonano osobno badanie momentu obrotowego łopatek gniotownika podczas uplastyczniania zastosowanych polimerów oraz ich blend, a w dalszej kolejności gotowych mieszanin polimerowo-proszkowych. Wyniki badań czystego HDPE wykazały, że po upływie ok. 23 minut uplastyczniania moment skręcający łopatek gniotownika zaczyna rosnać (rys. 4.1.8a). Mimo niskiej temperatury wynoszącej jedynie 170°C

najprawdopodobniej struktura łańcuchów polimerowych ulega przemianie strukturalnej aktywowanej temperaturą i mechanicznym przetwarzaniem. Takie zachowanie podstawowego polimeru szkieletowego stawia pytanie czy należy go stosować, zwłaszcza gdy często gęstwa polimerowo-proszkowa wymaga dłuższego czasu homogenizacji. Ponadto podwyższenie temperatury do 180°C powoduje szybszy i bardziej dynamiczny wzrost momentu skręcającego łopatek gniotownika co przedstawiono na rysunku 4.1.8b. Moment skręcający rośnie po 18-tu minutach uplastyczniania i osiąga wartość maksymalną ponad 3Nm w czasie 70 minut uplastyczniania. Maksymalny moment skręcający dla temperatury uplastyczniania 170°C i czasu 70 minut wynosił 2Nm.

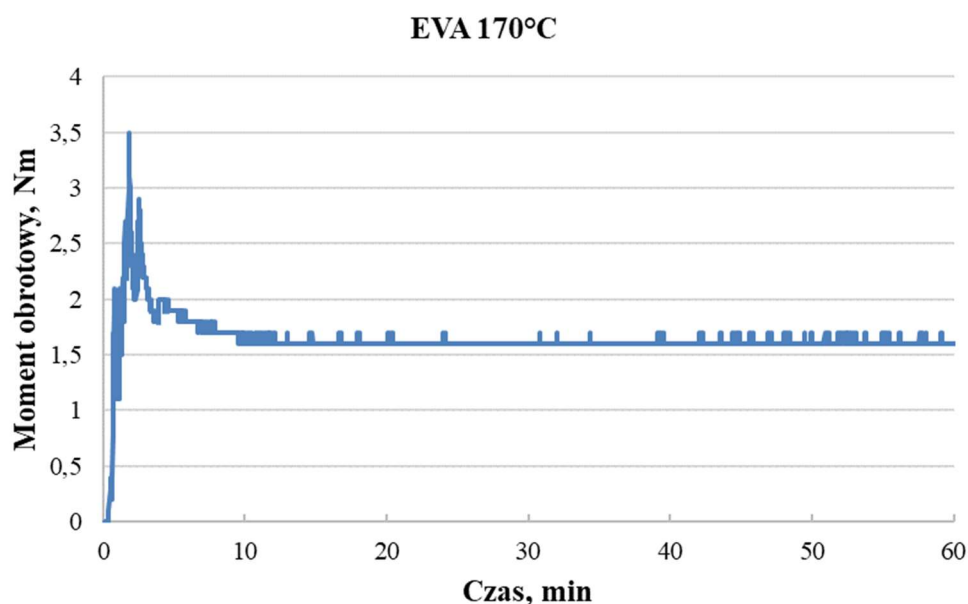


**Rysunek 4.1.8.** Wpływ uplastyczniania HDPE w temperaturze a) 170°C i b) 180°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.

Wyniki badań momentu obrotowego podczas uplastyczniania czystego PP ujawniły opadający charakter krzywej, która nie ulega stabilizacji w całym zakresie czasu badania (rys. 4.1.9) Najprawdopodobniej łańcuchy polimerowe PP ulegają rozerwaniu w tych warunkach przetwarzania, co obniża moment skręcający łopatek gniotownika. Niestety niski moment skręcający nie koresponduje z niską lepkością gęstwy polimerowo-proszkowej co ujawniono w dalszej części badań. Najlepiej zachowuje się kopolimer EVA podczas uplastyczniania w gniotowniku. Na rys. 4.1.10 przedstawiono charakterystykę momentu obrotowego podczas uplastyczniania tego składnika. Po 10-ciu minutach przetwarzania moment skręcający ślimaków osiąga minimum o wartości ok. 1,6 Nm i jest stabilny przez cały czas badania tj. przez następne 50 minut. Stabilna charakterystyka krzywej uplastyczniania kopolimeru EVA jest niewątpliwie zaletą tego składnika podczas mieszania gęstw polimerowo-proszkowych wymagających dłuższego czasu homogenizacji.



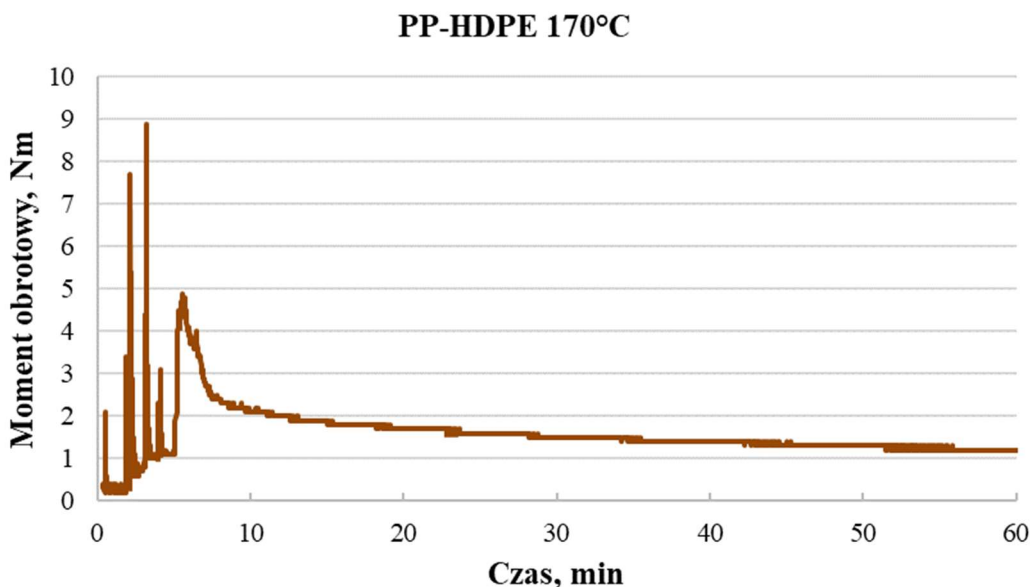
**Rysunek 4.1.9.** Wpływ uplastyczniania PP w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.



**Rysunek 4.1.10.** Wpływ uplastyczniania EVA w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.

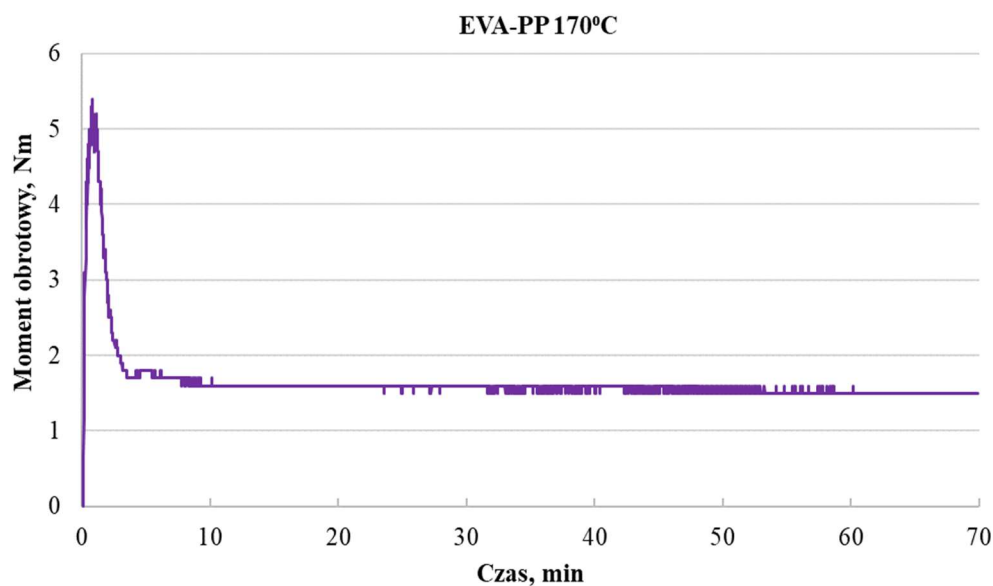
W dalszej części wykonano badania blend polimerowych zakładając przykładowo, że zmieszanie HDPE, którego moment obrotowy ślimaków rośnie podczas badania z PP o opadającym charakterze krzywej momentu obrotowego powinno skompensować i ustabilizować charakterystykę krzywej. Wyniki tego badania przedstawiono na rys. 4.1.11.

Udział objętościowy PP w stosunku do HDPE wynosił 50/50. Mimo równego udziału polimerów charakterystyka krzywej nie ulega stabilizacji podczas badania ale jest nadal opadająca, zatem najprawdopodobniej mechanizmem decydującym o ciągle obniżającym się momencie obrotowym łopatek jest proces rozrywania łańcuchów polimerowych PP.

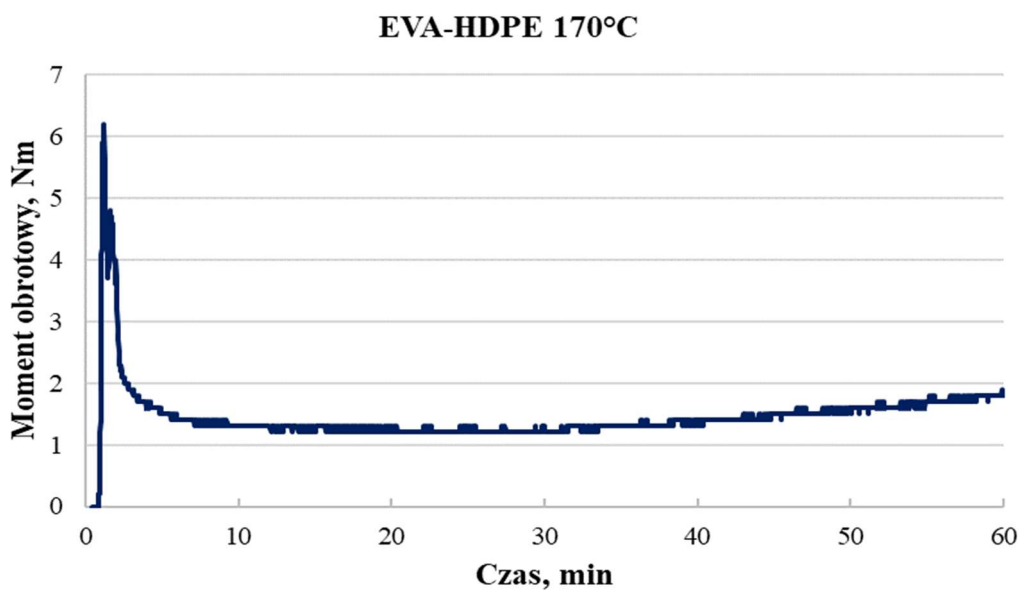


**Rysunek 4.1.11.** Wpływ uplastyczniania blendy PP-HDPE w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.

Dopiero dodanie do PP kopolimeru EVA również o udziale 50% powoduje stabilizację krzywej w całym zakresie badania już po ok. 10 minutach uplastyczniania, co przedstawiono na rys. 4.1.12. Wartość momentu obrotowego po homogenizacji wynosi 1,5 Nm. Wyniki badań kolejnej blendy HDPE-EVA przedstawione na rysu 4.1.13. wykazują, że w tym wypadku decydujący jest mechanizm degradacji polimeru HDPE, co powoduje po ok. 30 minutach uplastyczniania wzrost momentu obrotowego ślimaków. Podobnie zachowuje się blendą powstająca po zmieszaniu wszystkich podstawowych składników polimerowych tj. PP-HDPE-EVA. Charakterystyka momentu obrotowego ślimaków osiąga minimum po czasie ok. 30 min i zaczyna rosnąć po czasie ok. 40min (rys. 4.1.14).



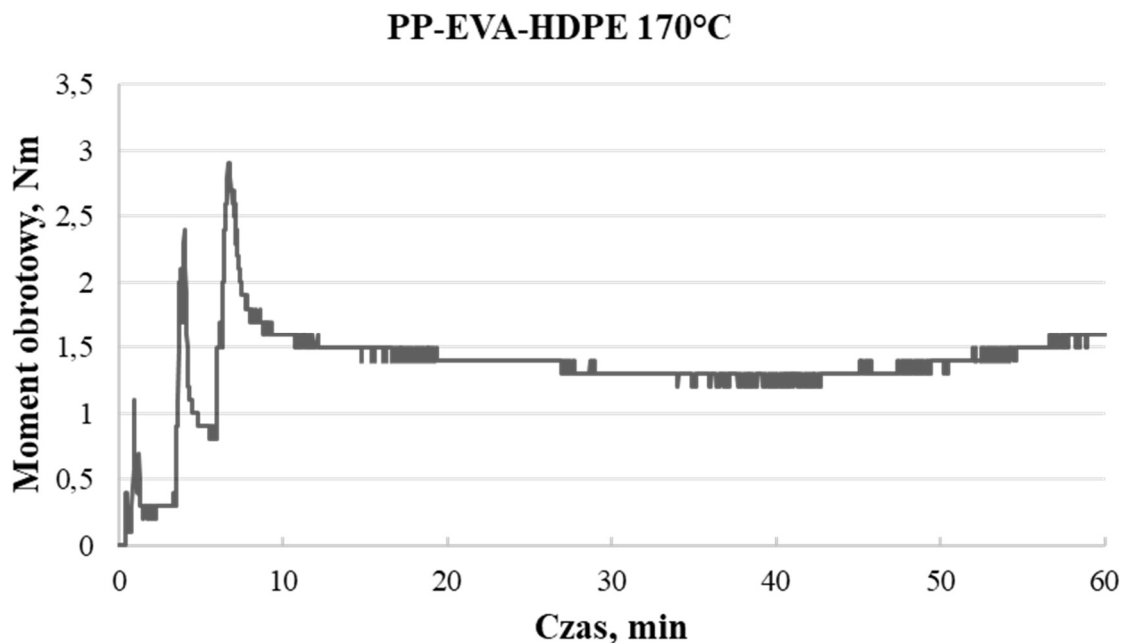
**Rysunek 4.1.12.** Wpływ uplastyczniania blendy EVA-PP w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.



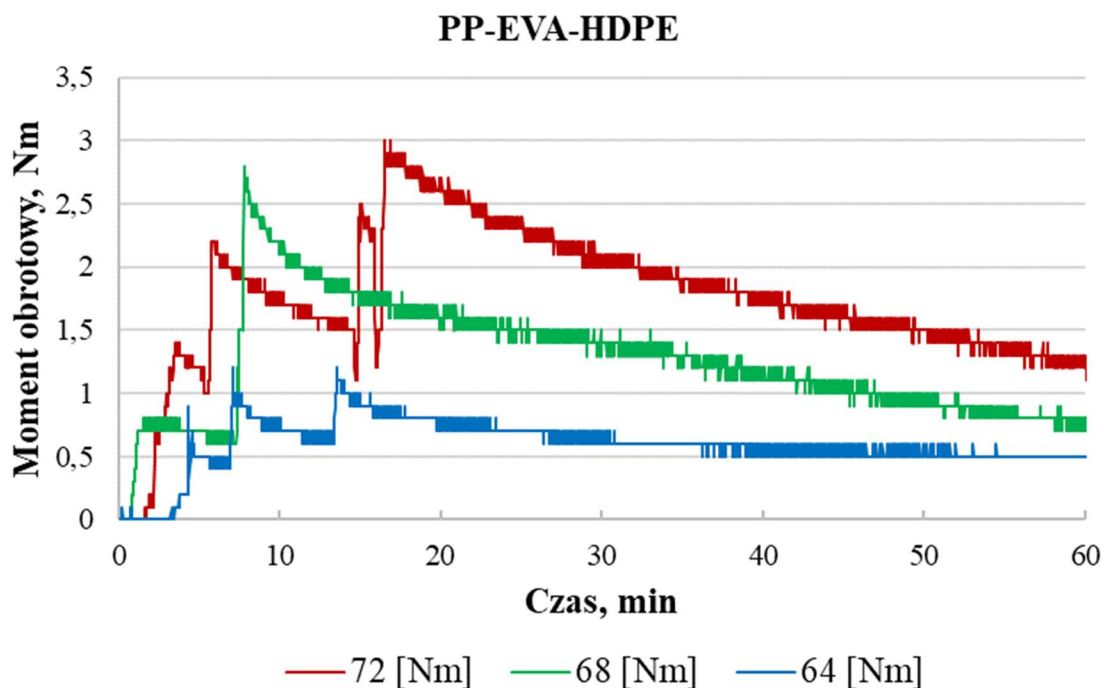
**Rysunek 4.1.13.** Wpływ uplastyczniania blendy EVA-HDPE w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.

W celu dobrania udziału proszku w gęstwach polimerowo-proszkowych wytworzono trzy gęstwy zawierające 72, 68 i 64% udziału objętościowego proszku Co-Cr-Mo. Wykres przedstawiający krzywe momentu obrotowego podczas ich homogenizacji przedstawiono na rys. 4.1.15.





*Rysunek 4.1.14.* Wpływ uplastyczniania blendy PP-EVA-HDPE w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.



*Rysunek 4.1.15.* Wpływ uplastyczniania blendy PP-EVA-HDPE w temperaturze 170°C na charakterystykę momentu obrotowego ślimaków gniotownika.

Należy zauważyć, że zbyt duży udział proszku tj. 72 i 68%, mimo tendencji do spadku momentu obrotowego czystego PP podczas uplastyczniania, powoduje, że gęstwa nie jest homogeniczna nawet po 60-ciu minutach mieszania. Dopiero gęstwa o niskim udziale proszku wynoszącym 64% ulega stabilizacji po ok. 35 minutach, a moment obrotowy jest stały podczas dalszego badania. Zgodnie z danymi literaturowymi przyjmuje się, że mieszanina jest homogeniczna, jeśli charakterystyka momentu obrotowego ślimaków jest pozioma i stabilna [10, 52, 115]. Można zatem przypuszczać, że tak przygotowana gęstwa polimerowo-proszkowa jest homogeniczna.

Na podstawie tych badań ostatecznie wytworzono cztery gęstwy polimerowo-proszkowe w których oprócz parafiny zastosowano PP, HDPE, PP/HDPE oraz PP/EVA. Udział poszczególnych składników przedstawiono w tabelicy 4.1.3. Dodatkowo stosowano środek powierzchniowoczynny w postaci SA, który poprawia zwilżalność cząstek stałych przez pozostałe polimery i obniża lepkość gęstwy. Aby przedstawić skuteczność obniżania lepkości gęstw dzięki zastosowaniu SA jego udział do celów badawczych wynosił czasami 4%. Do wytworzenia gęstw przeznaczonych do formowania wtryskowego i dalszego spiekania stosowano jedynie 2% udziału SA, ponieważ może on powodować wzrost udziału węgla resztkowego po degradacji i wpływać na wzrost stężenia węgla w spieku [115].

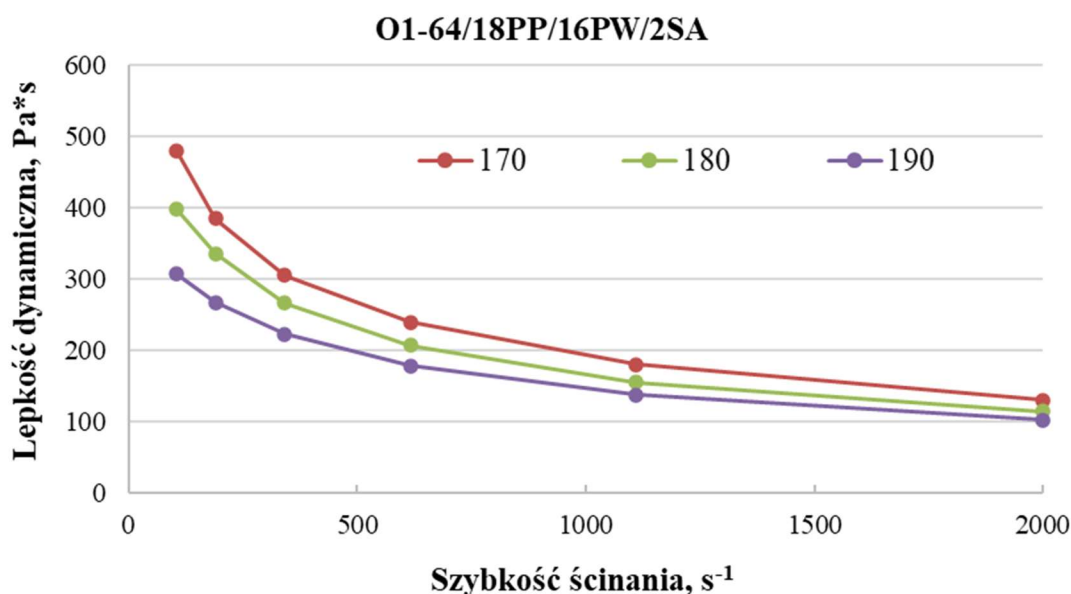
**Tablica 4.1.3.** Dobrane składniki gęstw polimerowo-proszkowych.

Oznaczenie	Proszek	EVA	HDPE	PP	PW	SA
O1	64	0	0	18	16	2
O2	64	0	18	0	16	2
O3	64	0	9	9	16	2
O4	64	9	0	9	16	2

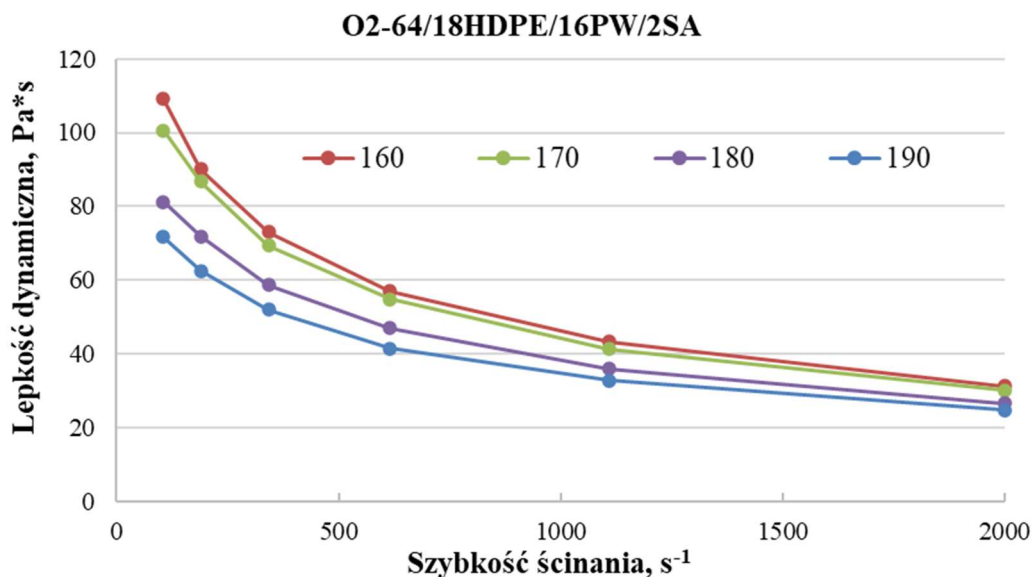
Wszystkie gęstwy polimerowo-proszkowe charakteryzują się poziomą charakterystyką krzywej momentu obrotowego w końcowym etapie homogenizacji. Przykładowo dla mieszaniny zawierającej PP, EVA, PW i 2%SA, minimalna wartość momentu obrotowego wynosi jedynie 0,4Nm, a krzywa stabilizuje się po czasie ok pół godziny.

Bardziej przydatne informacje na temat własności technologicznych przygotowanych gęstw polimerowo-proszkowych, a w szczególności informacje o lepkości, można uzyskać za pomocą badań stosując reometr kapilarny. Na podstawie informacji o lepkości można określić czy gęstwa nadaje się do formowania wtryskowego. Zbyt wysoka lepkość, zwłaszcza przy dużych

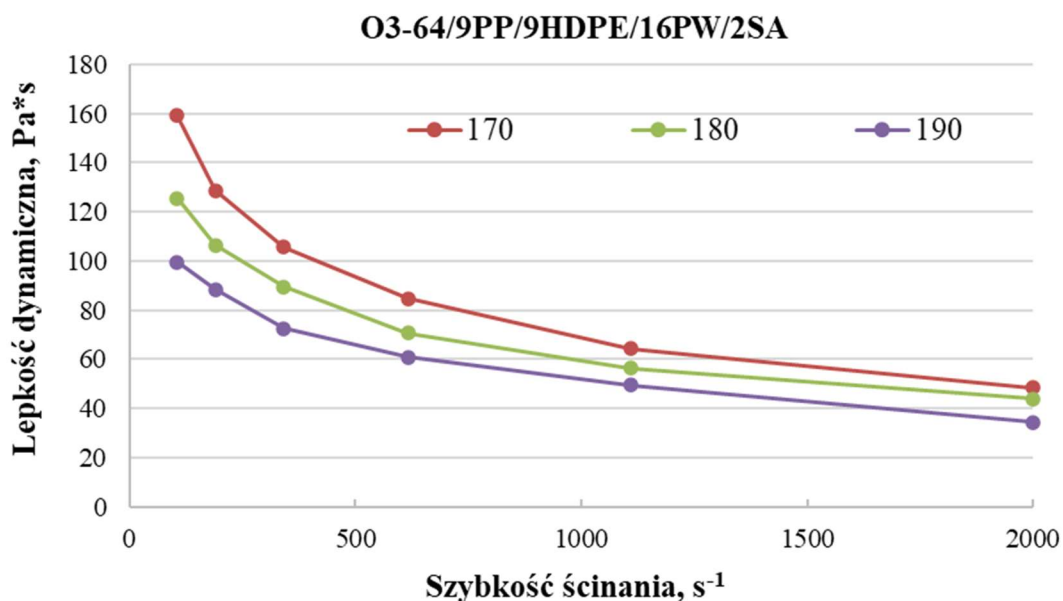
szybkościach ścinania wyklucza możliwość formowania wtryskowego gęstwy. Podobnie jak w przypadku badania momentu obrotowego, wykonano również badanie czystych składników polimerowych w celu sprawdzenia czy lepkość wytworzonych gęstw nie przekracza lepkości typowych termoplastów formowanych wtryskowo jak PP czy HDPE. Lepkość badanych mieszanin w reometrze kapilarnym w całym zakresie badania nie powinna przekraczać wartości 1000 Pa·s, co jest szczególnie zalecane podczas formowania wtryskowego proszku [73]. Badania wykonano w temperaturze 170, 180 oraz 190°C. Tak dobrana temperatura wynika z temperatury homogenizacji w gniotowniku i nie przekracza jednocześnie wartości 200°C tj. początku degradacji cieplnej parafiny. Na rysunkach od 4.1.16 do 4.1.19 przedstawiono lepkość w funkcji szybkości ścinania i temperatury dla wszystkich podstawowych gęstw polimerowo-proszkowych przeznaczonych do formowania wtryskowego. Niezależnie od temperatury badania, wraz ze wzrostem szybkości ścinania spada lepkość gęstwy. Dodatkowo na rysunku 4.1.20. przedstawiono porównanie lepkości wszystkich wytworzonych gęstw a na rysunku 4.1.21 porównanie gęstwy O1 o najwyższej lepkości z czystym polimerem PP i gęstwą o obniżonym udziale proszku do 60% i podwyższonym udziale SA do 4%.



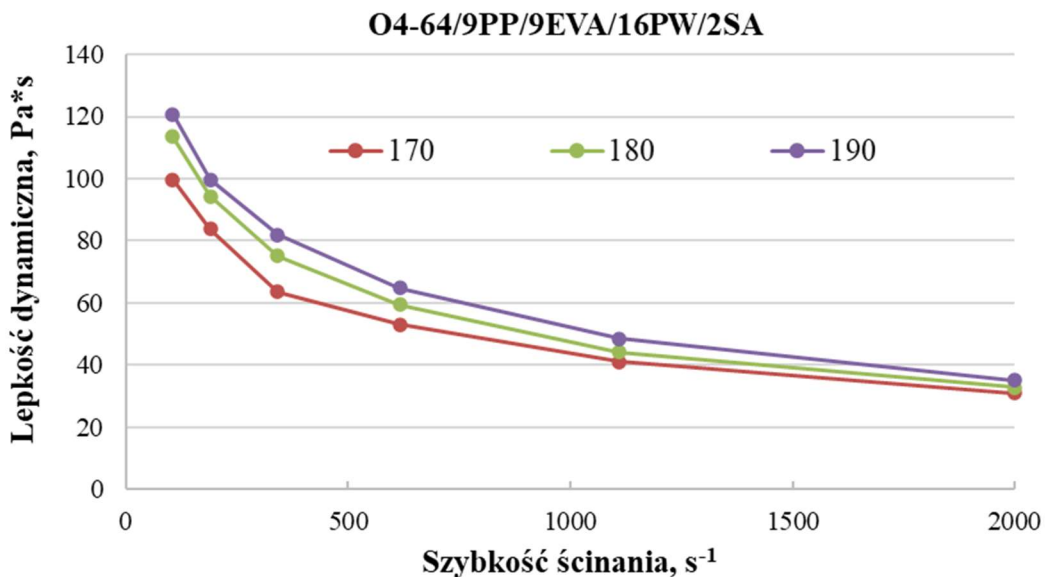
**Rysunek 4.1.16.** Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, w której podstawowym składnikiem lepiszcza był PP.



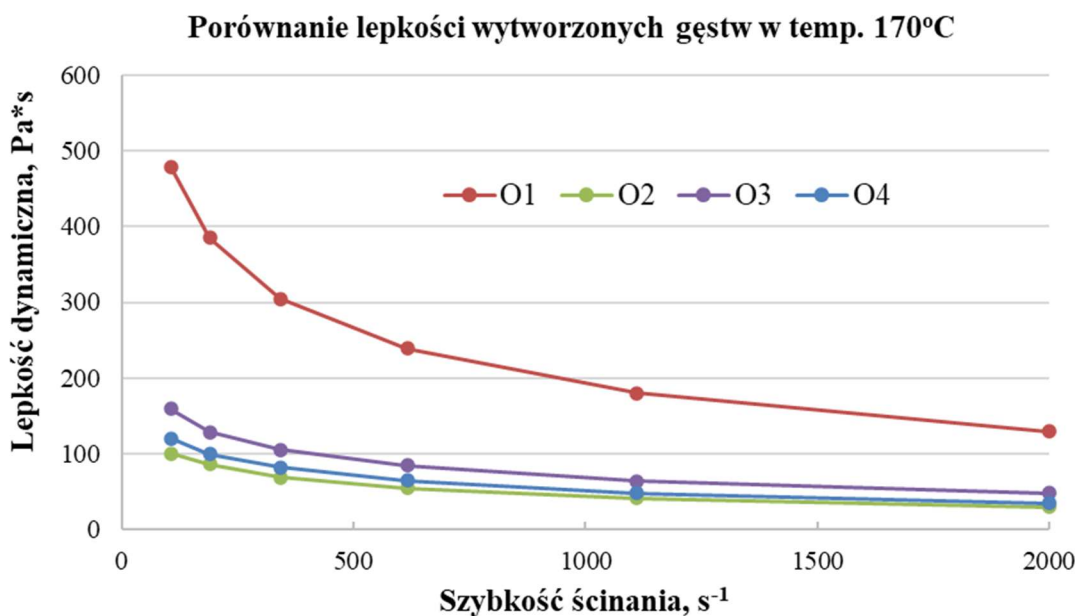
**Rysunek 4.1.17.** Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, w której podstawowym składnikiem lepszczu był HDPE.



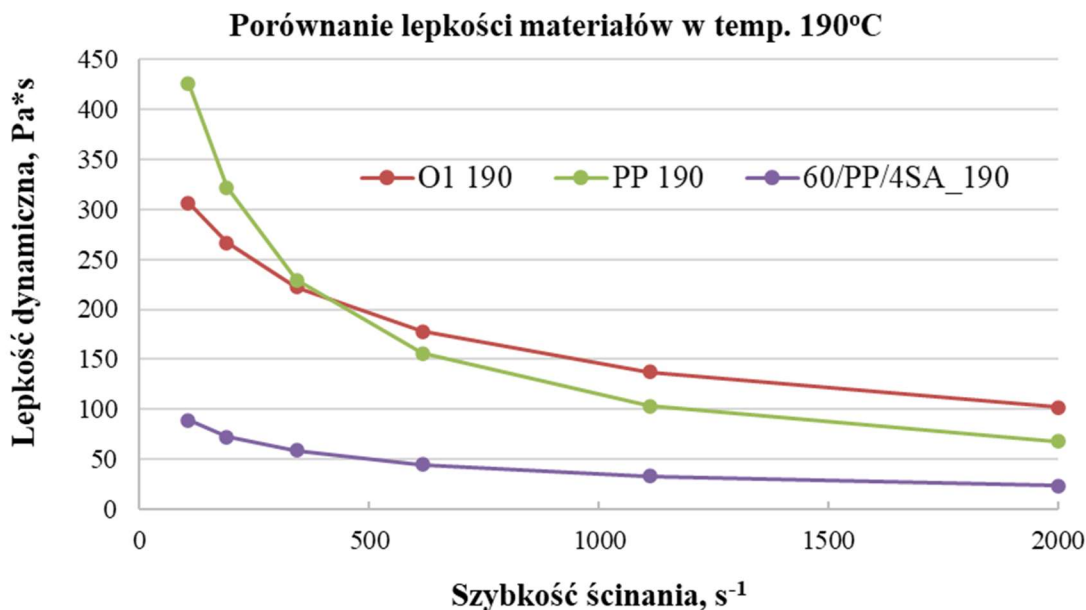
**Rysunek 4.1.18.** Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, w której podstawowym składnikiem lepszczu była blendu PP-HDPE.



**Rysunek 4.1.19.** Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, w której podstawowym składnikiem lepiszcza była blenda PP-EVA.



**Rysunek 4.1.20.** Porównanie lepkości w zależności od prędkości ścinania wszystkich wytworzonych gęstw polimerowo-proszkowych badanych w temp. 170°C.

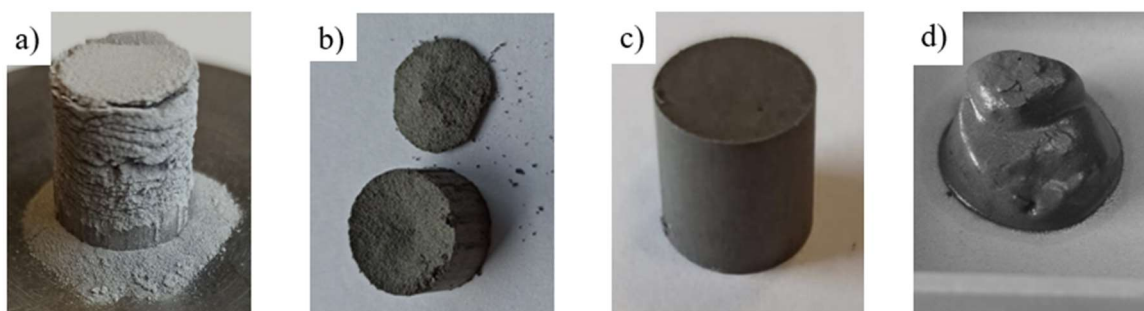


**Rysunek 4.1.21.** Porównanie lepkości w zależności od prędkości ścinania gęstwy O1 z czystym polimerem PP oraz gęstwą o obniżonym udziale proszku w temp. 190°C.

Przedstawione na rysunkach 4.1.16 - 4.1.21 wyniki badań lepkości w zakresie od 100 do 2000 s<sup>-1</sup>, dla blend oraz gotowych gęstw polimerowo-proszkowych, dowodzą, że lepkość jest niższa niż 1000 Pa·s co wskazuje, że nadają się one do formowania wtryskowego. Ponadto lepkość spada wraz z prędkością ścinania zatem są rozrzedzane przez ścinanie. Zmieszanie podstawowych polimerów np. PP/EVA pozwala otrzymać mieszaninę o lepkości pośredniej pomiędzy lepkością czystych polimerów. Przykładowo lepkość PP i EVA dla szybkości ścinania 1000s<sup>-1</sup> wynosi odpowiednio 78 i 119 Pa·s natomiast lepkość mieszaniny dla tej samej szybkości ścinania i temperatury wynosi 85 Pa·s. Oczywiście temperatura ma znaczący wpływ na lepkość badanych czystych polimerów jak również ich mieszanin.

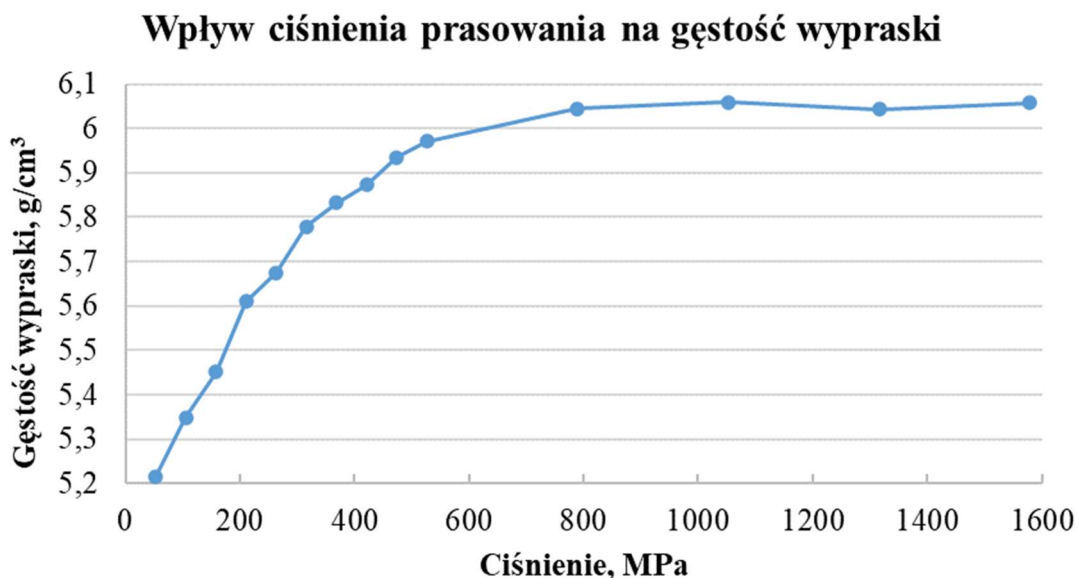
## 4.2. Wyniki badań materiałów prasowanych i spiekanych

Wstępne formowanie materiału badawczego poprzez prasowanie proszku odbywało się przy różnym udziale parafiny wynoszącym od 0 do 40% ze stopniowaniem co 10%. Brak środka poślizgowego w postaci parafiny wyklucza możliwość prasowania proszku. Na podstawie obserwacji wytworzonych wyprasek zauważono, że zbyt duży udział parafiny prowadzi do dystorsji próbek podczas nagrzewania do temperatury degradacji jaką dobrano tj. 225°C, w której zachodzi proces odparafinowania cieplnego. Natomiast zbyt niski udział parafiny powoduje, że próbki pękają podczas wyjmowania ich z matrycy. Dlatego ostatecznie, udział parafiny jaki pozwalał formować próbki przeznaczone do dalszych badań wynosił 20%. Wypraski z różnym udziałem parafiny zostały przedstawione na rysunku 4.2.1.



**Rysunek 4.2.1.** Wypraski w kształcie walca a) bez udziału parafiny, b) z udziałem 10% parafiny c) z udziałem 20% parafiny, d) z udziałem 40% parafiny.

W celu wykonania wyprasek pozbawionych wad i o odpowiedniej gęstości w technologii klasycznego prasowania proszku przeprowadzono badania zgęszczalności proszku. Dla dobranego, optymalnego udziału parafiny w ilości 20%, wykonano prasowanie proszku pod różnym ciśnieniem, co umożliwiło wyznaczenie tzw. krzywej prasowania przedstawionej na rys. 4.2.2., przedstawiającej wpływ ciśnienia prasowania na gęstość wypraski. Analiza wykresu wskazuje, że maksymalne ciśnienie prasowania nie powinno przekraczać 500 MPa. Przykładowo dla ciśnienia 526 MPa gęstość wynosi 5,97 g/cm<sup>3</sup>. Wzrost ciśnienia do wartości 790 MPa powoduje zagęszczenie materiału jedynie do wartości 6,04 g/cm<sup>3</sup>. Ponadto biorąc pod uwagę dane literaturowe które wskazują, że proszek metalowy powinien być zagęszczony do wartości wynoszącej powyżej 60% gęstości teoretycznej, to cały przedstawiony zakres ciśnienia zastosowanego podczas prasowania spełnia ten warunek [146].



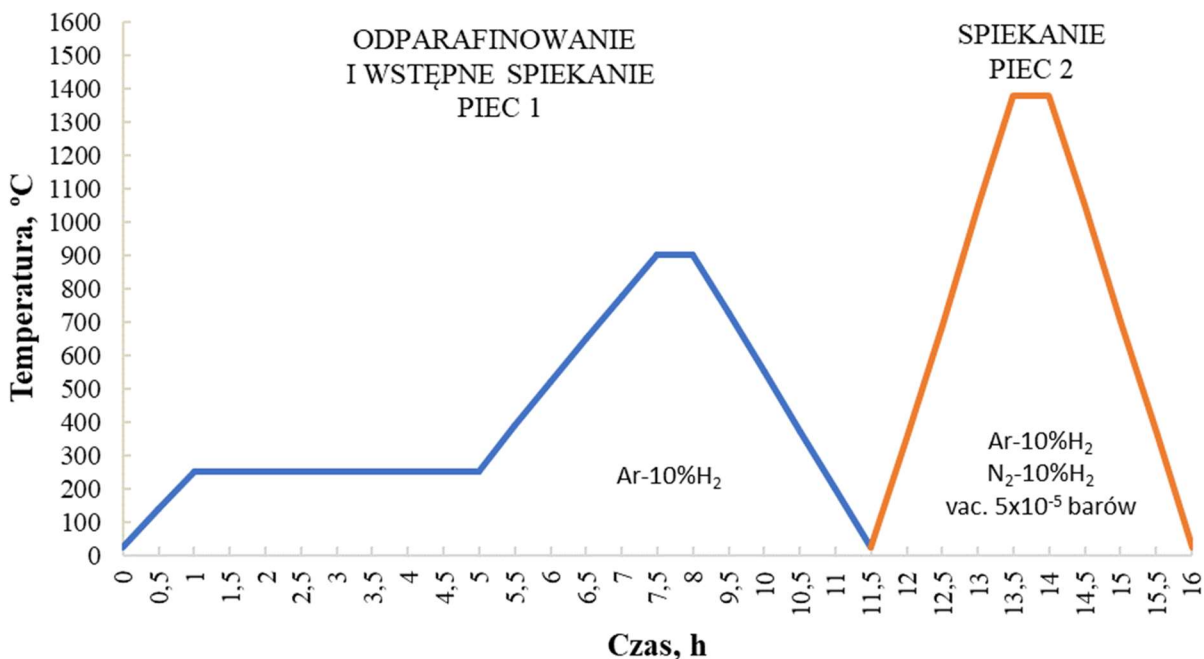
**Rysunek 4.2.2.** Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość wypraski.

Najmniejsze ciśnienie prasowania wynoszące 52MPa pozwala zagęścić wypraskę do wartości 5,2g/cm<sup>3</sup>, tj. 62% gęstości litego materiału. Należy również zauważyć, że wysokie ciśnienie prasowania obniża żywotność matrycy. W przemyśle ciśnienie to z reguły nie przekracza 300 MPa. Ponadto mimo zastosowania dużej ilości parafiny wynoszącej 20% udziału objętościowego, wypraska może ulec pękaniu w wyniku relaksacji naprężeń, które zachodzą podczas odciążenia stempla roboczego lub wyjmowania z matrycy. Jest to spowodowane wysoką twardością samego proszku wynoszącą 480HV. Proszek ten często ulega odkształceniu sprężystemu, efektem czego jest większy wymiar wypraski wraz ze wzrostem ciśnienia lub niestety jej pękaniem przy wysokim ciśnieniu prasowania.

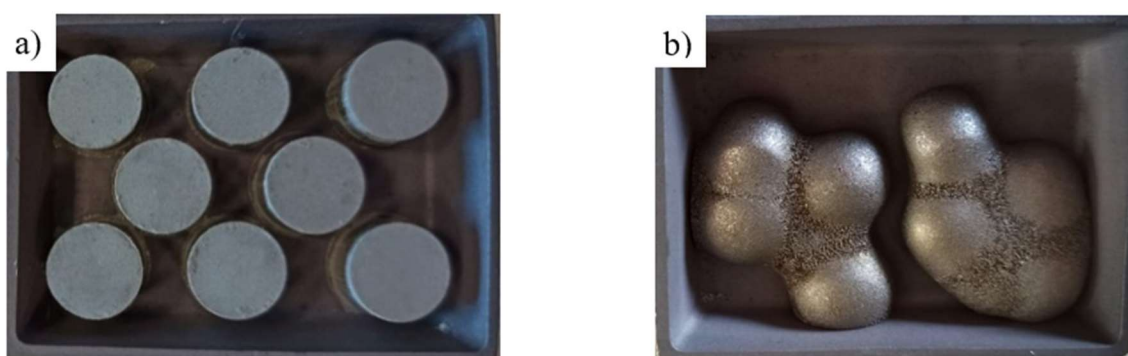
Wytworzone wypraski poddawano odparafinowaniu, wstępnemu spiekaniu a następnie spiekaniu, którego cykl został dobrany eksperymentalnie, a schemat przedstawiony na rysunku 4.2.3. W celu dobrania odpowiedniej temperatury spiekania zapewniającej wysoką gęstość materiału, wypraski w kształcie walców spiekano temperaturach od 1300°C do 1400°C ze stopniowaniem co 10°C, uzyskując optymalną temperaturę spiekania wynoszącą 1380°C. Warunki odparafinowania zostały dobrane na podstawie badań termogravimetrycznych przedstawionych w literaturze [96, 115]. Zbyt wysoka temperatura spiekania prowadzi do lokalnych nadtopień (1390°C) lub całkowitego przetopienia w temperaturze (1400°C - rys. 4.2.4.a). W przypadku zbyt dużego udziału węgla resztkowego w stopie, próbki również mogą ulec przetopieniu w temperaturze niższej niż 1380°C. Brak



wcześniejszego odparafinowania, lub zbyt krótki czas tego procesu powoduje wzrost udziału węgla reszkowego który inicjuje proces spiekania ale również obniża temperaturę topnienia stopu i powoduje nadtopienie a przy dużej ilości węgla, całkowite stopienie próbek. Aby zapewnić całkowite odparafinowanie próbek, ich ilość nie przekraczała 8 (rys. 4.2.4.), a czas wynosił 4h (rys. 4.2.3.).



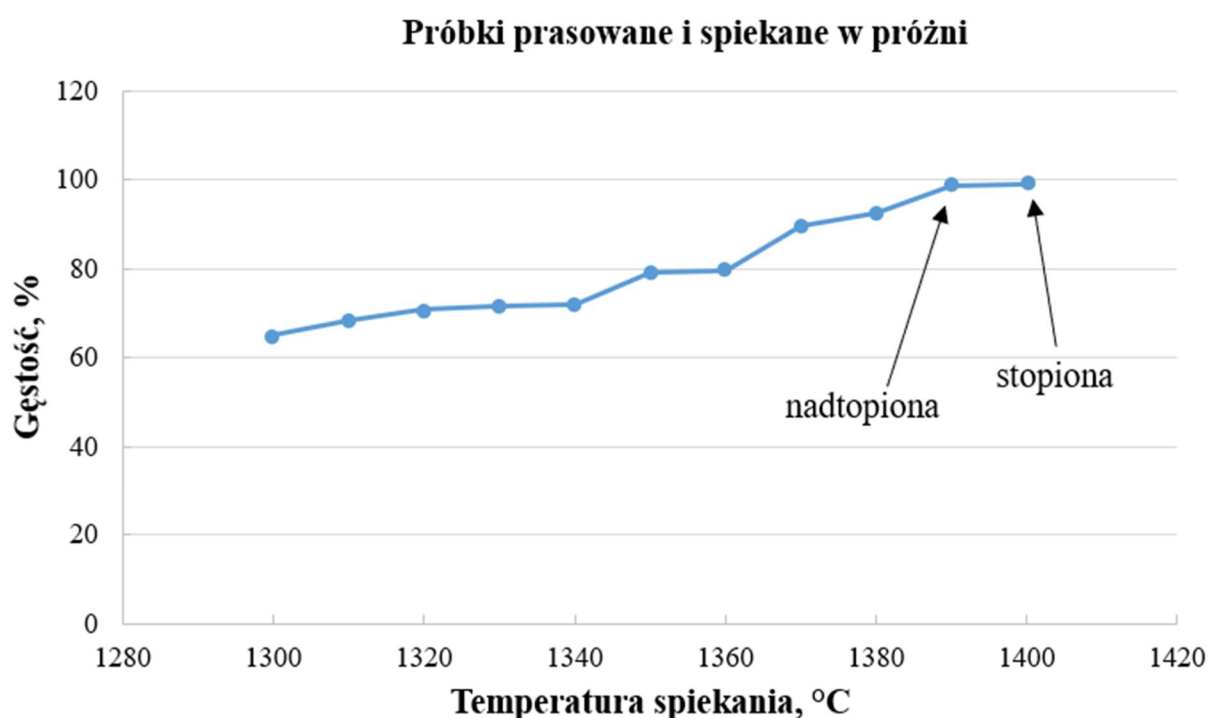
**Rysunek 4.2.3.** Schemat procesu spiekania odparafinowania, spiekania wstępnego i końcowego wyprasek.



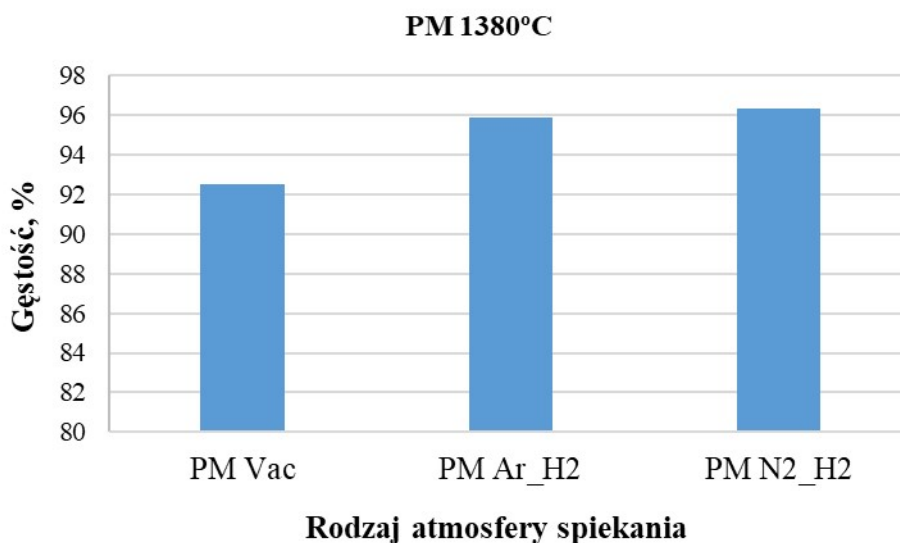
**Rysunek 4.2.4.** Wypraski spiekane w temperaturze: a) 1380°C i b) 1400°C.

Proces odparafinowania wiąże się z koniecznością zastosowania spiekania wstępnego ponieważ próbki po usunięciu parafiny są kruche i przenoszenie ich do komory innego pieca może spowodować uszkodzenia w postaci pęknięć i wyszczerbień. Prawidłowo

przeprowadzony proces odparafinowania i spiekania pozwala uzyskać spieki o wysokiej gęstości zależnej jedynie od temperatury spiekania co przedstawiono na wykresie 4.2.5. Z uwagi na niższe koszty, szeroki zakres prób spiekania w różnej temperaturze wykonano w atmosferze próżni, co eliminuje konieczność stosowania gazów ochronnych. Badania te wykazały, że w zakresie temperatury od 1300 do 1360°C gęstość spieków nie przekracza 80% gęstości litego stopu. Dopiero w temperaturze 1370 i 1380°C, gęstość wzrasta do wartości 89 i 94% litego stopu. Dalszy wzrost temperatury powoduje nadtopienia lub całkowite stopienie wyprasek co jednak skutkuje wzrostem gęstości do wartości maksymalnej wynoszącej 99% gęstości stopu litego lub zastosowanego proszku. Wypraski spiekane w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> lub N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> były spiekane w węższym zakresie temperatury od 1350 do 1380°C. Na rysunku 4.2.6 przedstawiono wyniki badań gęstości dla próbek spiekanych w temperaturze 1380°C, w różnych atmosferach.

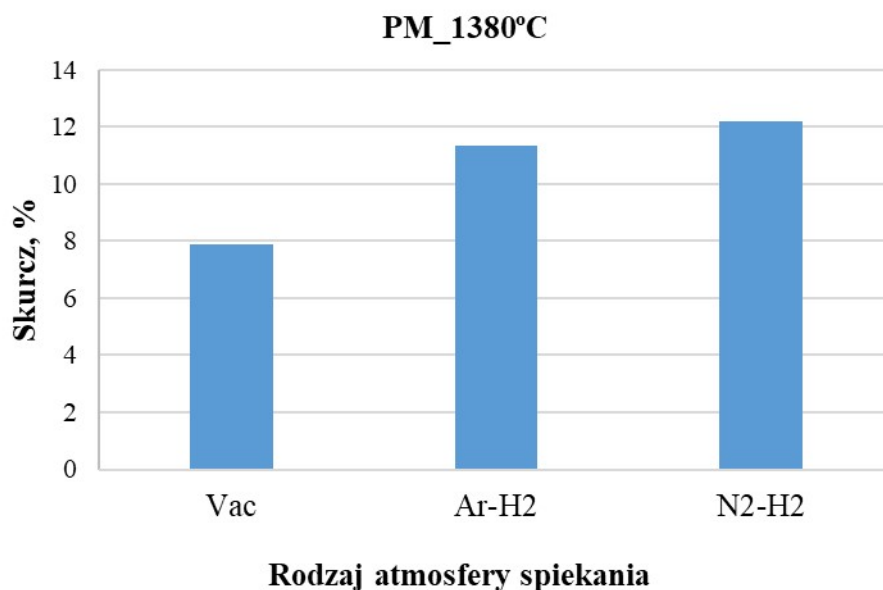


**Rysunek 4.2.5.** Krzywa spiekania wyprasek w próżni w zakresie temperatury od 1300 do 1400°C.



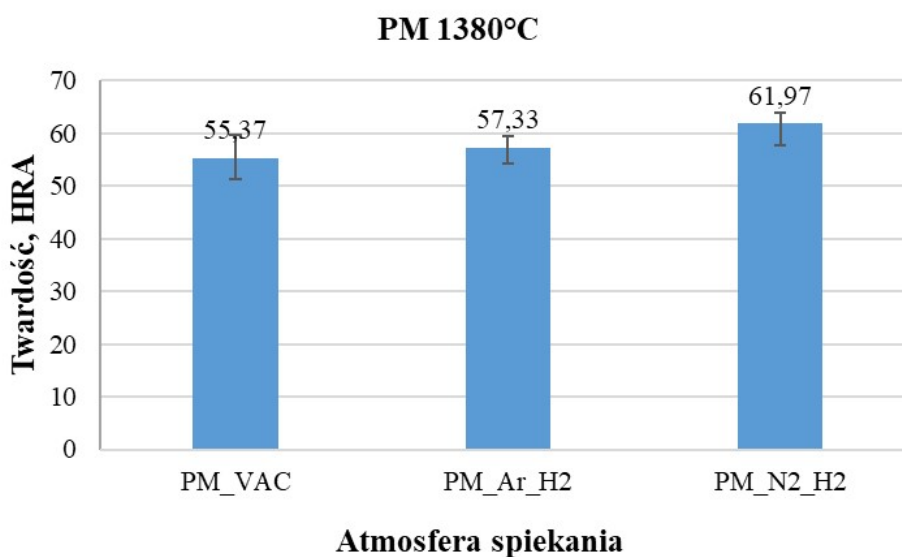
**Rysunek 4.2.6.** Wpływ atmosfery spiekania na gęstość wyprasek spiekanych w temperaturze 1380°C.

Najwyższą gęstość uzyskują próbki spiekane w atmosferze mieszanin gazów ochronnych  $N_2-10\%H_2$  i  $Ar-10\%H_2$ . Jest to spowodowane obecnością wodoru. Atmosfera redukująca najprawdopodobniej częściowo redukuje tlenki i zapewnia lepsze zagęszczenie spieku w stosunku do próżni. Niestety tlenki na granicach ziaren występują we materiałach spiekanych, co ujawniły badania strukturalne z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej w mikroobszarach. Występowanie tlenków wynika z utlenionej powierzchni cząstek dostarczonego proszku (rys. 4.1.6). Zastosowanie mieszanin gazów zawierających wodór nie powoduje redukcji tych tlenków. Oprócz tego w spiekach występują liczne pory co ujawniono w badaniach strukturalnych. Materiały spiekane w atmosferze  $N_2-10\%H_2$  charakteryzują się najwyższą gęstością wynoszącą  $8,05g/cm^3$ . Badanie skurczu liniowego wykonano na belkach przeznaczonych do zginania, mierząc ich długość. Różnice tego wymiaru po spiekaniu w stosunku do początkowego są największe, stąd pomiar był obciążony najmniejszym błędem. Wyniki badania skurczu są zbieżne z pomiarem gęstości. Maksymalna wartość skurczu próbek spiekanych w atmosferze  $N_2-10\%H_2$  wynosi 12,2% a minimalna dla próbek spiekanych w próżni to 7,88% (rys. 4.2.7). Analizując te dane można wnioskować, że niezależnie od kształtu spiekanych próbek atmosfera  $N_2-10\%H_2$  zapewnia największy skurcz i gęstość spieków.



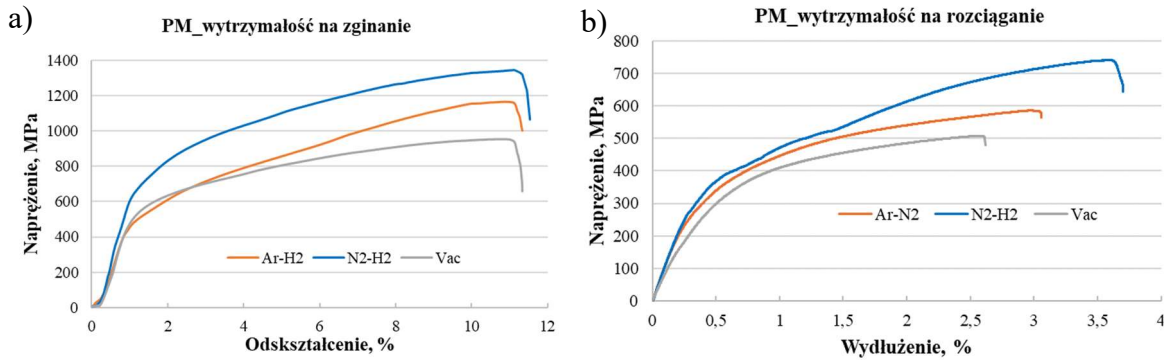
**Rysunek 4.2.7.** Wpływ atmosfery spiekania na skurcz liniowy wyprasek spiekanych w temperaturze 1380°C.

Podobną tendencję wykazują wyniki pomiarów twardości przedstawione na rysunku 4.2.8., przy czym różnica pomiędzy twardością próbek spiekanych w próżni a tych spiekanych w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> jest niewielka i wynosi jedynie 2HRA. Dopiero spiekanie w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> powoduje wzrost twardości o 6HRA w stosunku do próbek spiekanych w próżni.



**Rysunek 4.2.8.** Wpływ atmosfery spiekania na twardość wyprasek spiekanych w temperaturze 1380°C

Analogiczny trend zachowują spieki podczas badania wytrzymałości na trójpunktowe zginanie oraz wytrzymałości na rozciąganie. Parametry odczytane na podstawie krzywych uzyskanych podczas prób wytrzymałościowych przedstawia tablica 4.2.1.



**Rysunek 4.2.9.** Wpływ atmosfery spiekania na wytrzymałość na zginanie a) i rozciąganie b).

**Tablica 4.2.1.** Zestawienie uśrednionych wartości parametrów odczytanych na podstawie krzywych uzyskanych podczas prób wytrzymałościowych próbek prasowanych i spiekanych różnych atmosferach.

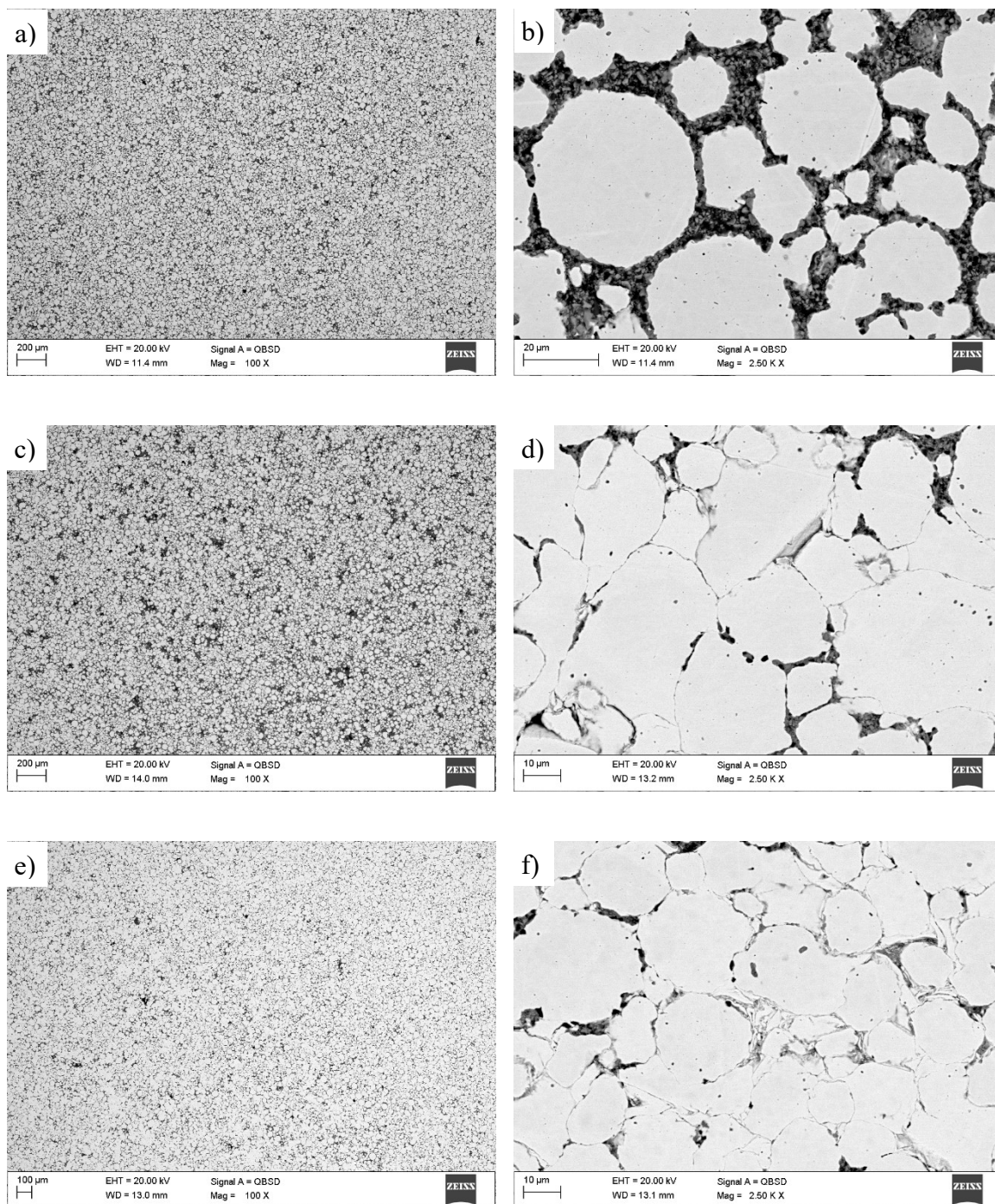
PM_spiekanie		Atmosfera		
Metoda określająca własności wytrzymałościowe materiałów	Parametr	Ar- H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Próżnia
		Próba zginania	Wytrzymałość na zginanie R <sub>g</sub> , MPa	1164
Odkształcenie $\epsilon_{fM}$ , %	10,94		11,22	10,8
Odkształcenie $\epsilon_{fB}$ , %	11,32		11,5	11,36
Próba rozciągania	Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> , MPa	585	740	507
	Wydłużenie A <sub>gt</sub> , %	2,9	3,5	2,58
	Wydłużenie A, %	3,05	3,7	2,6

gdzie:  $\epsilon_{fM}$  – odkształcenie zginające odpowiadające wytrzymałości na zginanie,  $\epsilon_{fB}$  – odkształcenie zginające przy złamaniu, A<sub>gt</sub> – wydłużenie przy maksymalnej sile, A – wydłużenie przy zerwaniu.

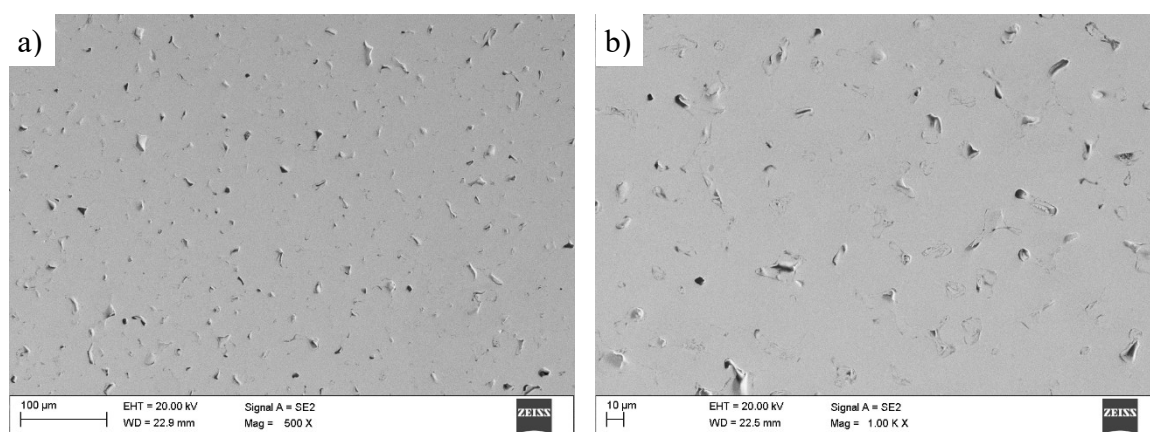
Minimalną wartością  $R_g$  i  $R_m$  wynoszącą odpowiednio 953 i 507 MPa wykazują się belki spiekane w próżni. Spiekanie w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> powoduje wzrost wytrzymałości na trójpunktowe zginanie o około 200 MPa, a w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> o prawie 400 MPa, co przedstawiono na rysunku 4.2.9a. Należy zauważyć, że odkształcenie zginanych belek jest podobne i w każdym przypadku wynosi powyżej 10%. Różnice w wartościach  $R_m$  pomiędzy próbkami spiekanych w różnych atmosferach są mniejsze niż ma to miejsce w próbie zginania. Wartość wytrzymałości na rozciąganie próbek spiekanych w atmosferze argon-wodór jest większa o 80 MPa, natomiast największą różnicę odnotowano dla próbek spiekanych w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> wynoszącą około 200MPa co przedstawiono na rysunku 4.2.9b.

Wyniki badań strukturalnych materiałów prasowanych i spiekanych w próżni w niskiej temperaturze spiekania przedstawiono na rysunku 4.2.10. Na rysunku 4.2.10.b można zaobserwować luźne cząstki proszku, który jest połączony jedynie niewielkimi szyjkami powstającymi w początkowym etapie spiekania, w którym dominuje dyfuzja atomów po powierzchniach cząstek i po granicach ziaren [152]. Generalnie struktura spieku jest jednorodna, co przedstawia rysunek 4.2.10.a. Wzrost temperatury spiekania powoduje rozrost szyjek i spadek porowatości. Zgłady metalograficzne nie były trawione, mimo to widać wyraźne granice ziaren zagęszczonych obszarów. Jak ujawniono w dalszych badaniach metodą analizy rentgenowskiej w mikroobszarach, są to głównie tlenki chromu. W temperaturze 1320 jak również 1340°C nie dochodzi jeszcze do sferoidyzacji porów. Niestety nawet spiekanie w temperaturze 1380°C nie pozwala pozbyć się porów, które są równomiernie rozmieszczone w strukturze spieku lecz nadal nie są sferyczne (rys. 4.2.11). Wyniki badań struktury materiałów prasowanych i spiekanych w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> są podobne do spiekanych w próżni. Materiał spiekany w temperaturze 1360°C charakteryzuje się dużą porowatością, szczególnie w warstwie wierzchniej (rys. 4.2.12.a). Środek próbki jest bardziej zagęszczony z wyraźnymi granicami ziaren w których występują tlenki, co wykazano w dalszych badaniach. Spiekanie tego materiału w temperaturze 1380°C pozwala na lepsze zagęszczenie, szczególnie warstwy wierzchniej (rys. 4.2.12.c). Środkowy obszar spieku nie jest pozbawiony porów, które przyjmują kształt sferyczny. W środku porów znajdują się tlenki, które ujawniono metodą rozproszonego promieniowania rentgenowskiego i które najprawdopodobniej blokują proces anihilacji porów. Wzrost temperatury spiekania do 1390°C (rys. 4.2.12.e, f) powoduje nadtopienie próbki i pojawienie

się w materiale struktury eutektycznej w materiale na granicach ziaren. Mimo tak wysokiej temperatury spiekania w strukturze nadal występują liczne pory co przedstawiono na rysunku 4.2.12.f.



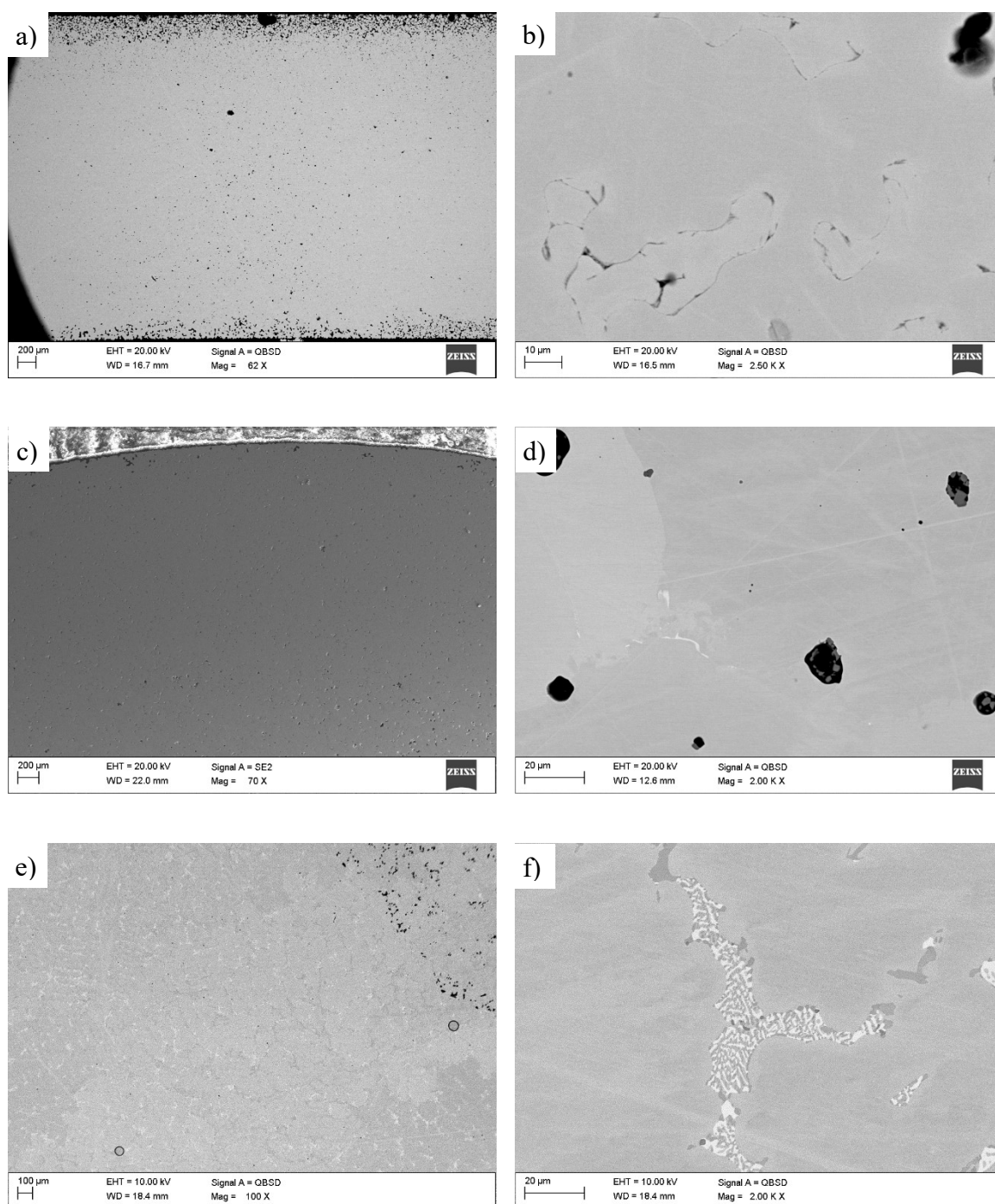
**Rysunek 4.2.10.** Struktura materiałów wytwarzanych przez prasowanie proszków i spiekanie w próżni w temperaturze odpowiednio: a, b) 1300, c, d) 1320, e, f) 1340.



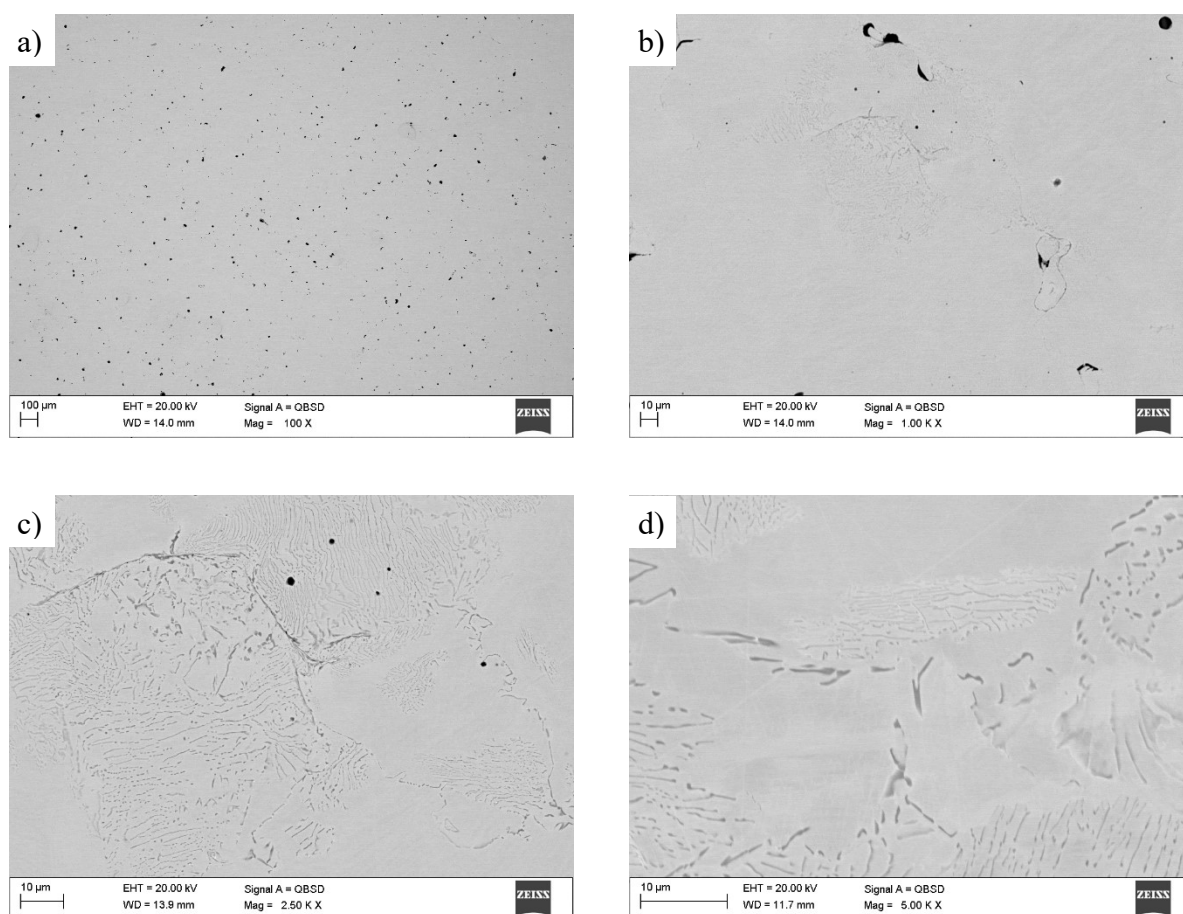
**Rysunek 4.2.11.** Struktura materiałów wytwarzanych przez prasowanie proszków w temperaturze 1380°C a, b) w próżni.

Wyniki badań przedstawiające wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wybranych obszarów na rysunkach 4.2.14 i 4.2.15, potwierdzają występowanie głównych pierwiastków Co, Cr, Mo, których stężenie jest zgodne ze specyfikacją proszku (rys. 4.2.14 - obszar 1). Obszar 2 przedstawia fazę, w której duży udział stanowi krzem. Z uwagi na niską zawartość tego pierwiastka w stopie, może to być węgiel krzemu pochodzący z papierów ściernych, który utknął w porze. Ponadto obszar ten jest bogaty w O<sub>2</sub> Cr i Co, zatem oprócz węgla krzemu w analizowanym porze mogą się znajdować również tlenki. Obszary 3 i 4 to typowe tlenki chromu i kobaltu znajdujące się na granicach ziaren, pochodzące najprawdopodobniej z utlenionej powierzchni proszku, które mimo obecności wodoru nie zostały zredukowane do czystych metali. Zbyt wysoka temperatura spiekania przed pojawieniem się nadtopień i eutektyki, może prowadzić w pierwszym etapie do powstawania wydzielen na granicach ziaren (rys. 4.2.15). Na rys. 4.2.15a widoczne są wąskie wydzielenia jasnej fazy która praktycznie całkowicie otaczają ziarno. Taki kształt wydzielen obniża własności wytrzymałościowe. Niski udział węgla w tych obszarach wskazują raczej na fazy międzymetaliczne typu faza  $\sigma$  lub  $\chi$  [144]. Udział pozostałych pierwiastków w tych wydzieleniach jest podobny.



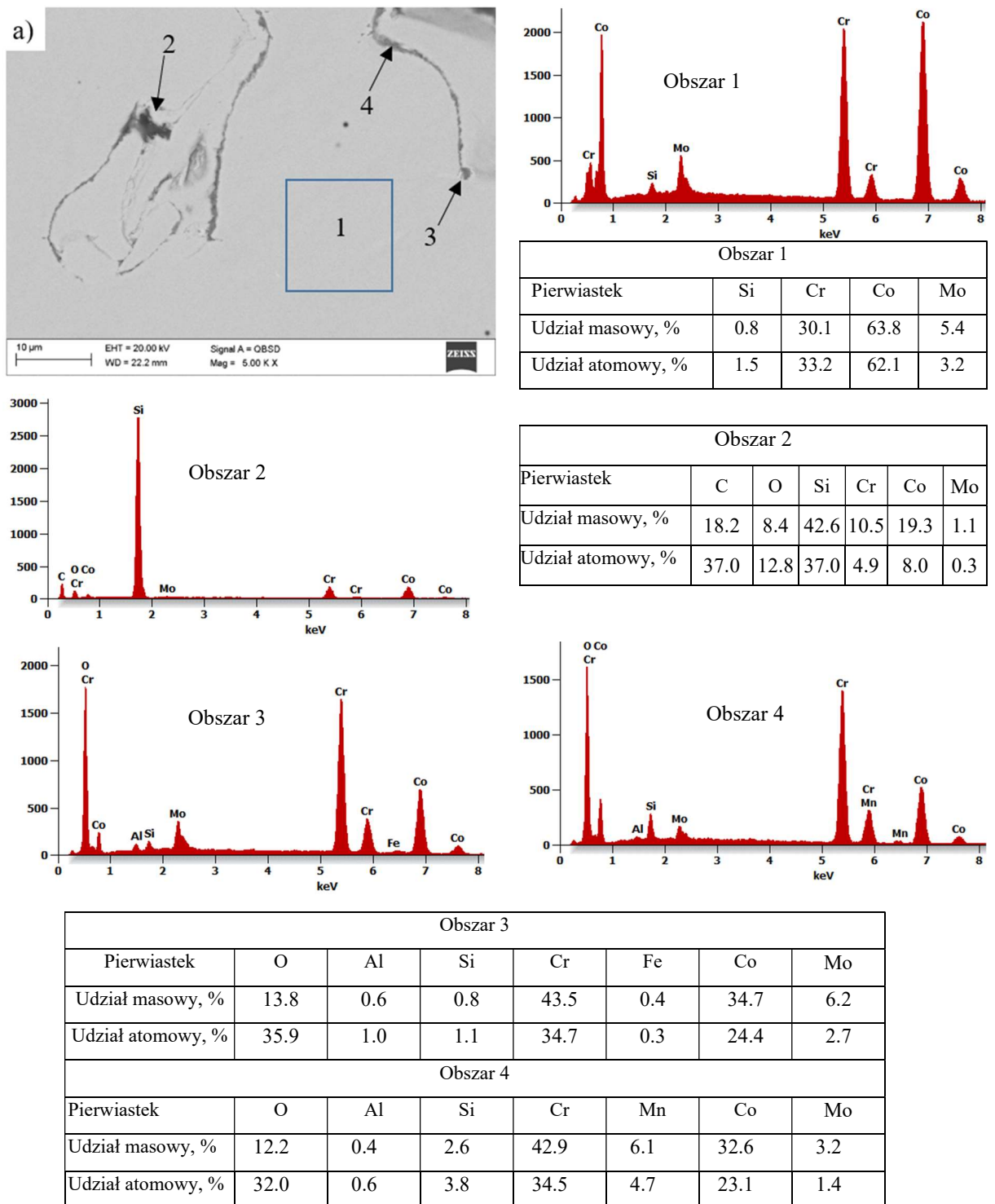


**Rysunek 4.2.12.** Struktura materiałów wytwarzanych przez prasowanie proszków i spiekanie w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> w temperaturze odpowiednio: a, b) 1360, c, d) 1380, e, f) 1390°C.

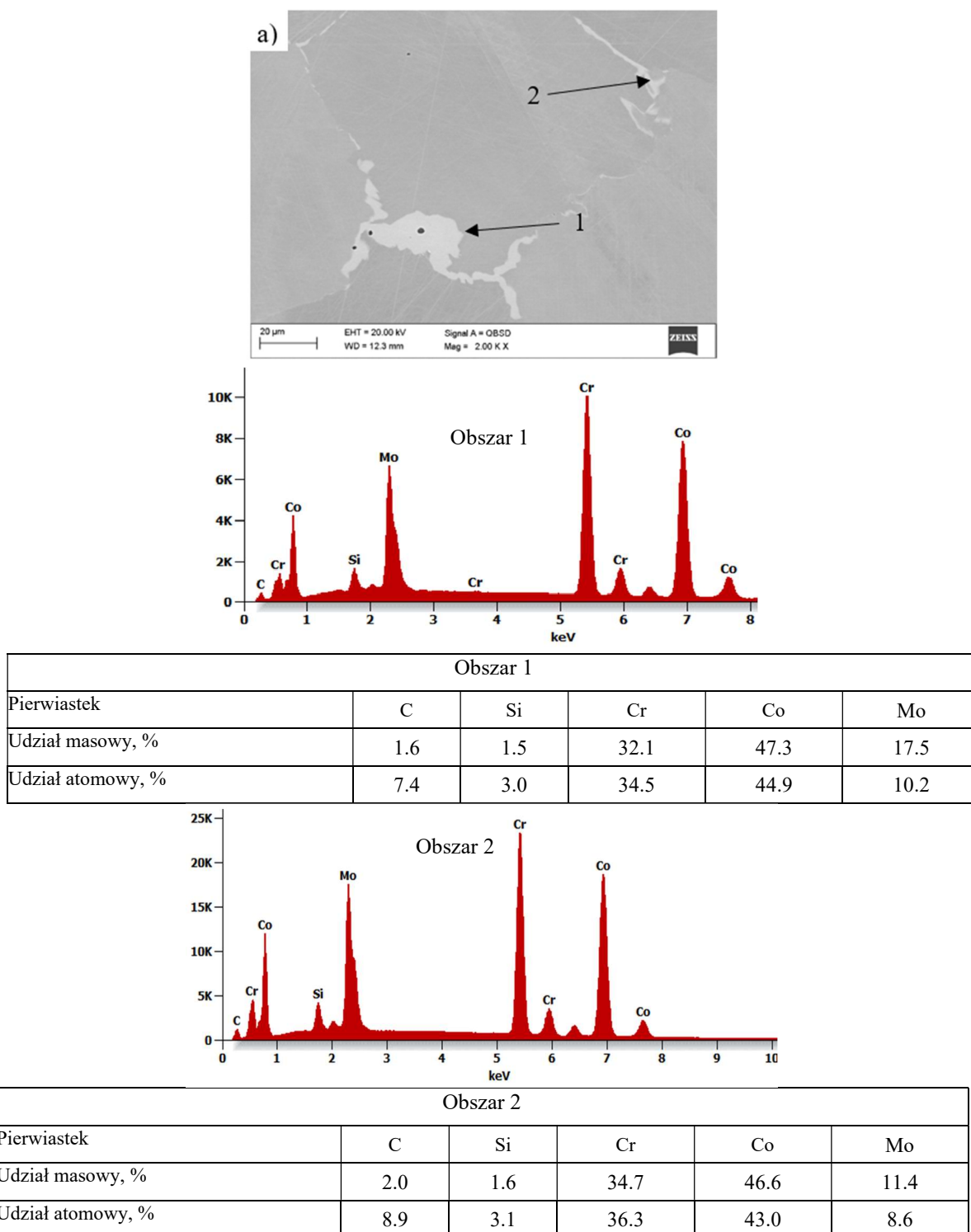


**Rysunek 4.2.13.** Struktura materiałów wytwarzanych przez prasowanie i spiekanie proszków w temperaturze 1380°C w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>.

Zastosowanie atmosfery N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> podczas spiekania w wysokiej temperaturze 1380°C również nie zapewnia anihilacji porów w tym materiale. Są one równomiernie rozmieszczone w całym spieku (rys. 4.2.13. a). Ponadto ulegają częściowo sferoidyzacji (rys. b i c). Wielkość tych porów nie jest tak duża jak w przypadku spieków otrzymanych w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> widocznych na rys. 4.2.12d.

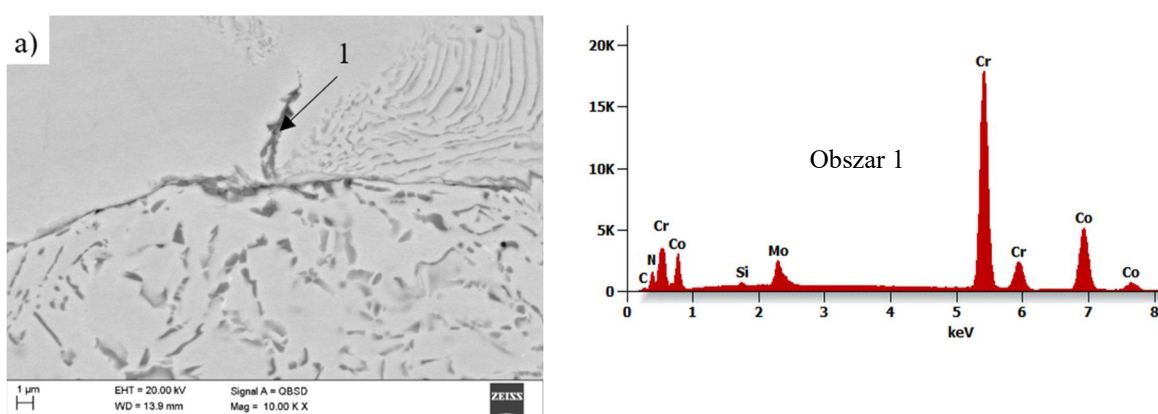


**Rysunek 4.2.14.** a) Struktura materiału wytworzonego przez prasowanie i spiekanie w atmosferze Ar-10%H<sub>2</sub> w temperaturze 1380°C oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a wraz z wynikami analizy ilościowej.



**Rysunek 4.2.15.** a) Struktura materiału wytworzonego przez prasowanie i spiekanie w atmosferze Ar-10% $H_2$  w temperaturze 1390°C oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a wraz z wynikami analizy ilościowej.

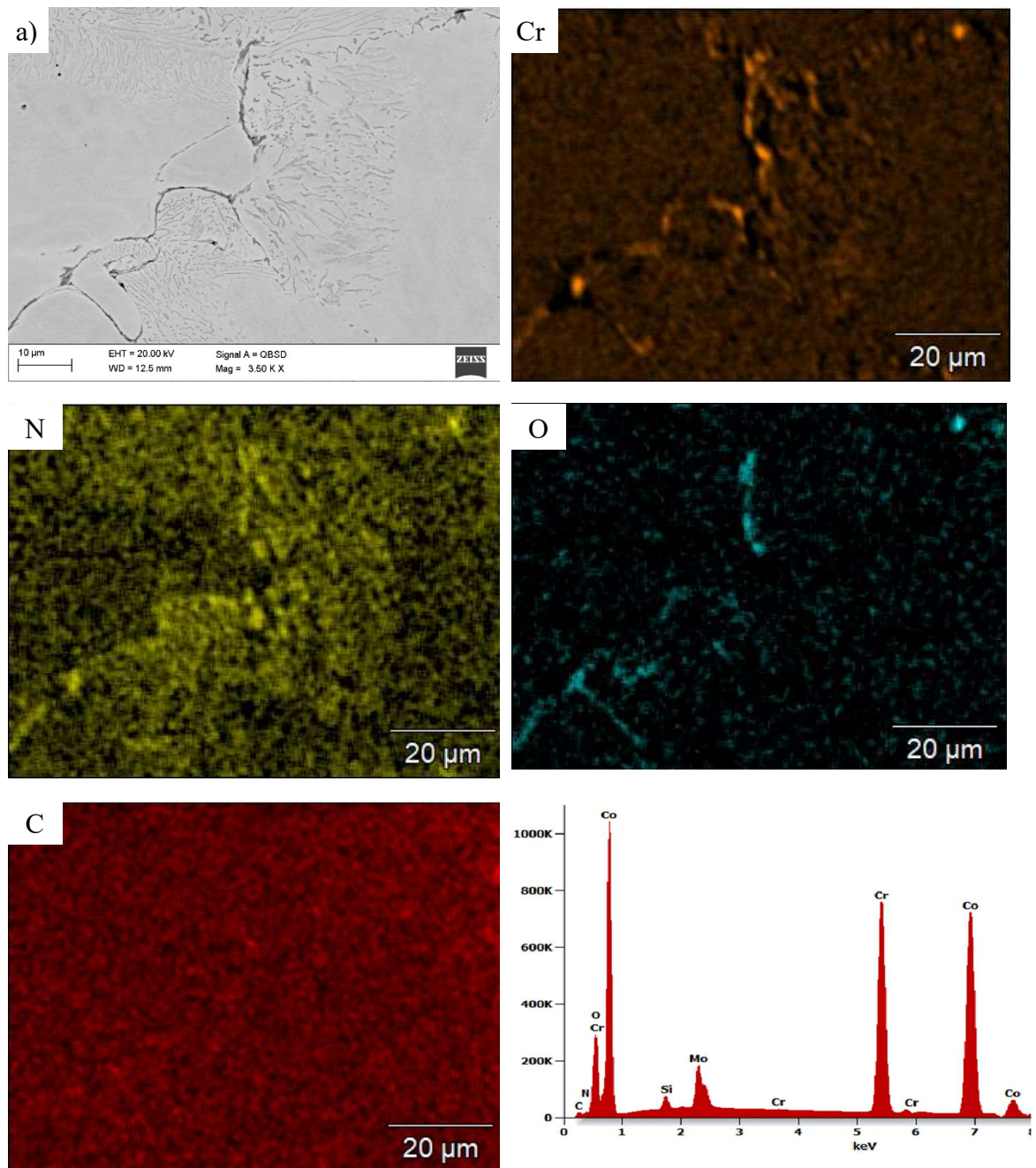
Oprócz granic ziaren podobnych do poprzednich spieków w strukturze występują liczne, drobne i podłużne wydzielania w całej strukturze spieku widoczne na rysunkach b, c i d. Analiza składu chemicznego tych wydzieleni, przedstawiona na rysunku 4.2.16 wskazują, że fazy te są bogate w azot. Również badania rozkładu powierzchniowego pierwiastków potwierdziły występowanie wydzieleni bogatych w azot. Granice ziaren są jak w pozostałych spiekach utlenione. Zarówno tlen jak i azot wiąże się głównie z chromem. Równomierne występowanie węgla w całym analizowanym obszarze dowodzi, że fazy bogate w azot to azotki a nie węglikoazotki.



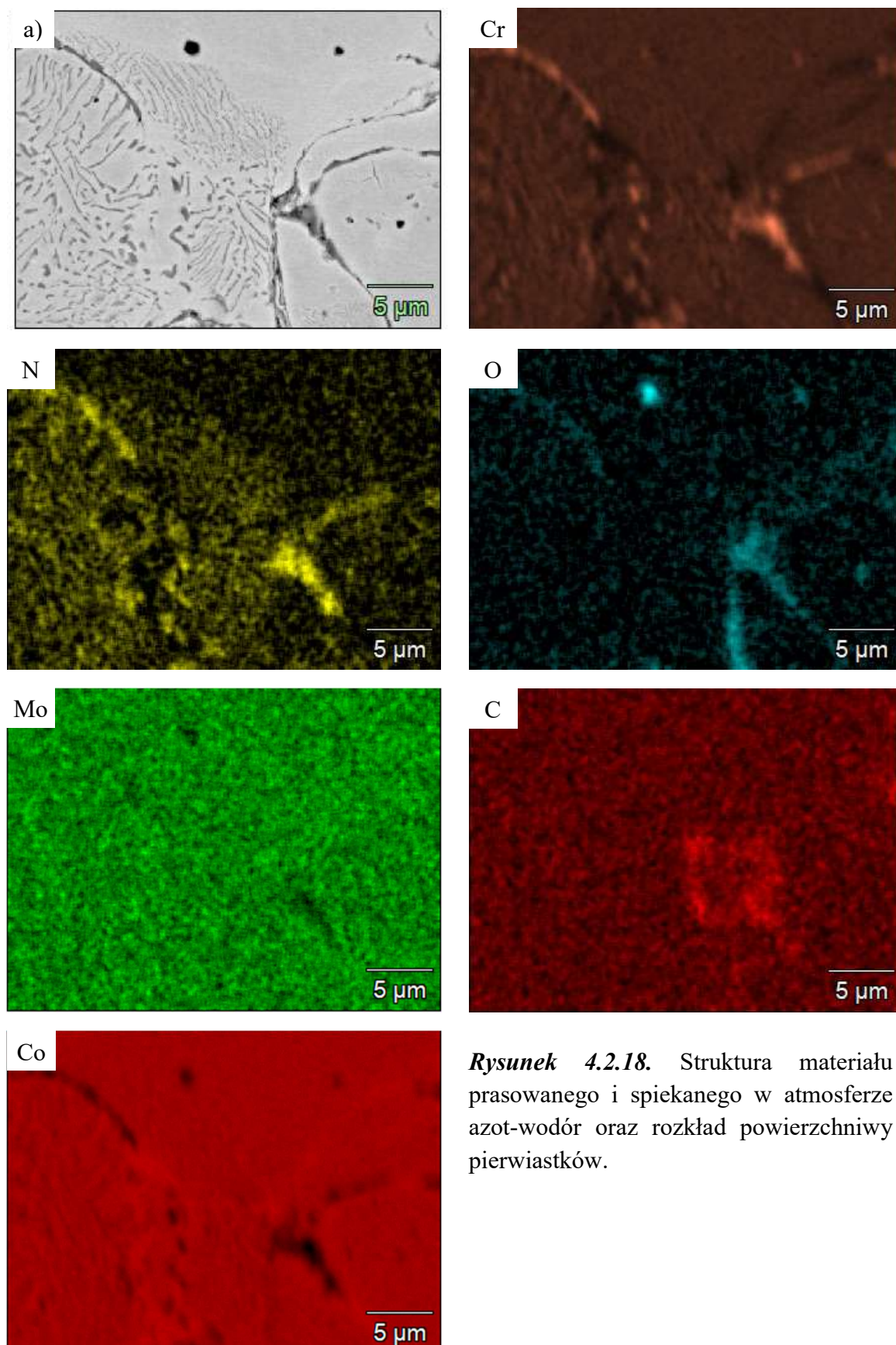
Obszar 1						
Pierwiastek	C	N	Si	Cr	Co	Mo
Udział masowy, %	1.0	5.3	0.3	57.1	30.8	5.5
Udział atomowy, %	3.8	17.5	0.5	51.1	24.4	2.6

**Rysunek 4.2.16.** a) Struktura materiału wytworzonego przez prasowanie i spiekanie w atmosferze  $N_2-10\%H_2$  w temperaturze  $1380^\circ C$  oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a wraz z wynikami analizy ilościowej.

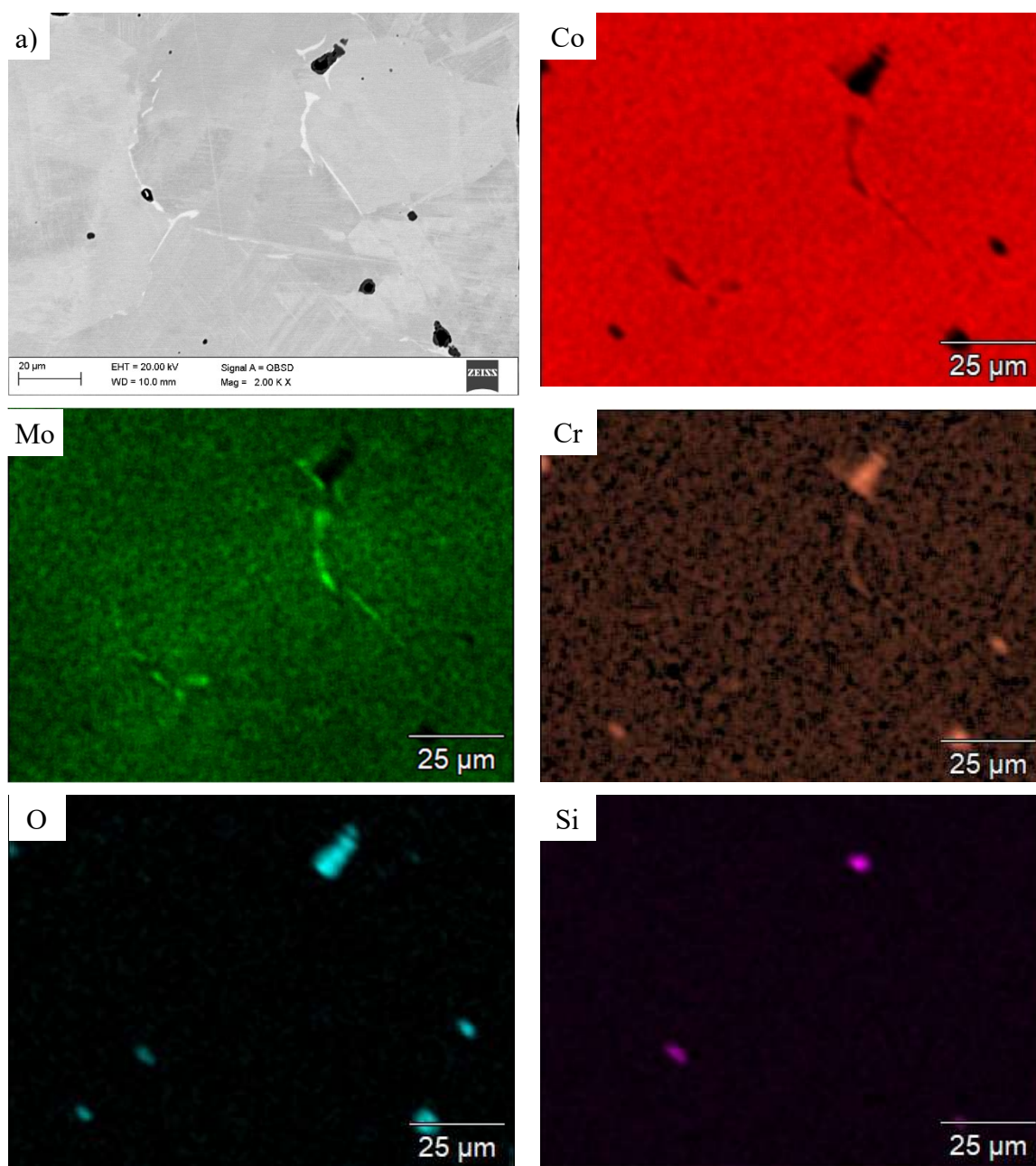
Jedynie na rysunku 4.2.18 w pewnym obszarze na granicach ziarn występuje więcej węgla jednak nie występuje on równocześnie z azotem. Ponadto w miejscach gdzie występują fazy bogate w  $N_2$ ,  $O_2$  i Cr są zubożone w Co. Molibden rozkłada się równomiernie lecz nie w obszarach silnie utlenionych. Na kolejnym rysunku 2.4.19. przedstawiono powierzchniowy rozkład pierwiastków próbki spiekanej w atmosferze azot-wodór. Wydzielenia na granicach ziaren są bogate w Mo i Cr, zaś w środku porów znajdują się tlenki zawierające Cr i lokalnie Si. Obszary te są ubogie w kobalt.



**Rysunek 4.2.17.** a) Struktura materiału prasowanego i spiekanego w atmosferze  $N_2$ - $10\%H_2$ , rozkład powierzchniowy pierwiastków wraz z wykresem energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.



**Rysunek 4.2.18.** Struktura materiału prasowanego i spiekanego w atmosferze azot-wodór oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków.

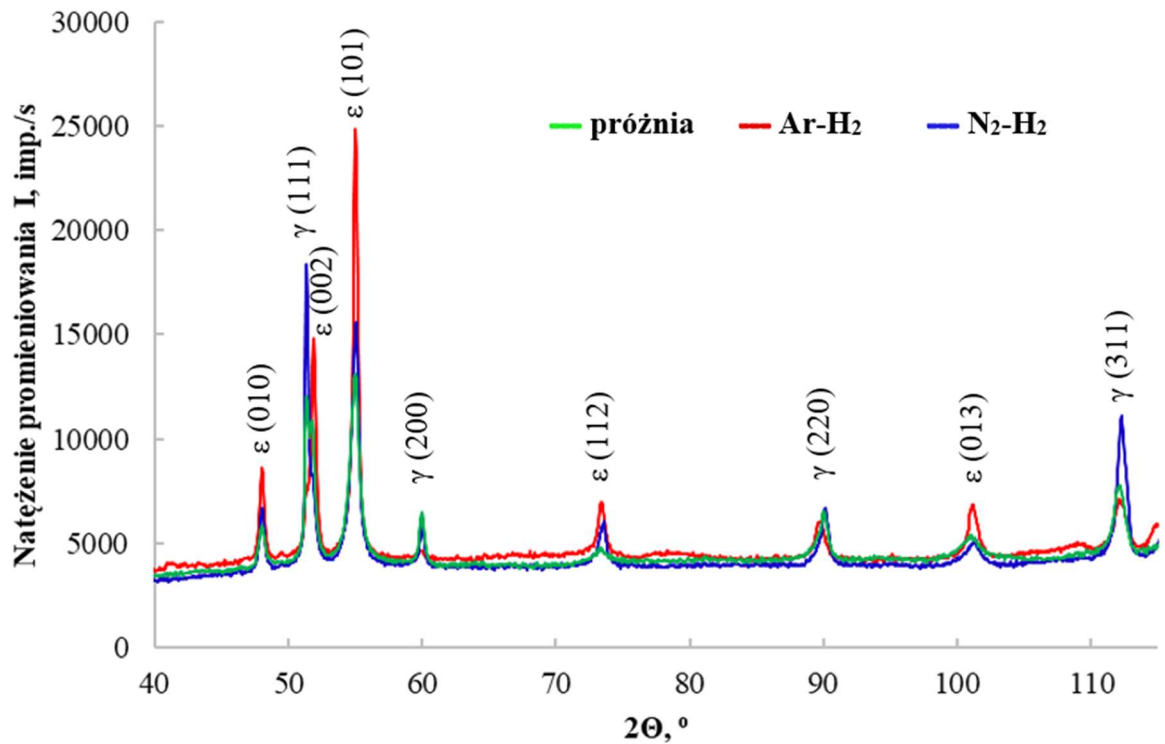


**Rysunek 4.2.19.** a) Struktura materiału prasowanego i spiekane go w atmosferze argonowódór oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków.

Wyniki badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej nie potwierdziły występowania innych faz na dyfraktogramach oprócz  $\gamma$  i  $\epsilon$ . Również w próbce spiekanej w atmosferze azotowódór nie wykazano innych faz bogatych w azot i chrom. Dyfraktogramy przedstawione na rysunku 4.2.12 różnią się natomiast udziałem fazy  $\gamma$  w stosunku do  $\epsilon$ . W szczególności spieki powstające w atmosferze próżni i azotu wykazują zwiększoną ilość fazy



$\gamma$  (43 i 51 %), natomiast materiały spiekane w argonie są bogate w fazę  $\epsilon$  – w tym przypadku udział fazy  $\gamma$  wynosi jedynie 28%. Udział fazy  $\gamma$  wyznaczono na podstawie analizy intensywności głównych refleksów wg wzoru 4.2.



**Rysunek 4.2.20.** Dyfraktogram rentgenowski wypraski spiekanej w temperaturze 1380°C w różnych atmosferach.

### 4.3. Wyniki badań materiałów formowanych wtryskowo

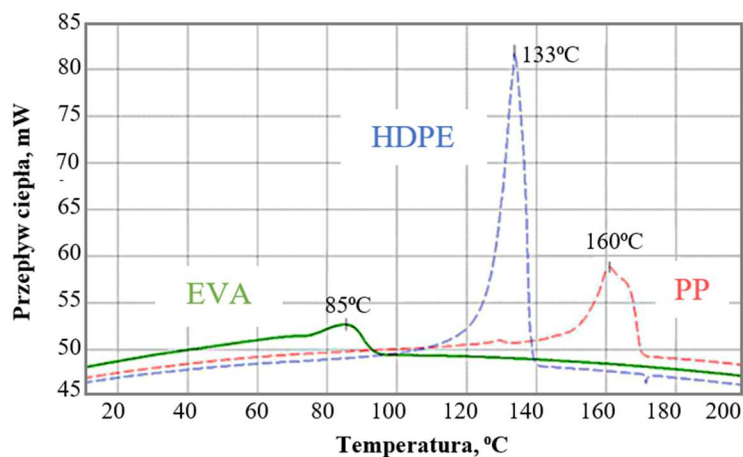
Próbki formowane wtryskowo z gęstw polimerowo-proszkowych przedstawionych w tablicy 4.1.3., charakteryzowały się dobrą jakością powierzchni. Zbadano je również pod względem występowania ewentualnych wad materiałowych w postaci wewnętrznych pęcherzy gazowych. W tym celu na podstawie zważonej masy każdej próbki, zmierzonej geometrii oraz obliczonej objętości, wyznaczono gęstość i porównano z gęstością jaką powinna mieć każda próbka tj. 5,65 dla materiału O1 i 5,66g/cm<sup>3</sup> dla pozostałych materiałów. Gęstość rzeczywista formowanych próbek była porównywalna lub minimalnie wyższa w stosunku do gęstości teoretycznej. Zatem próbki zostały wytworzone poprawnie i nie posiadają wewnętrznych pęcherzy gazowych, które obniżałyby gęstość materiału. Wzrost gęstości w niektórych materiałach w stosunku do teoretycznej wynika z utraty niewielkiej ilości parafiny podczas przygotowywania mieszaniny w gniotowniku. Roztopiona parafina przed jej zmieszaniem z pozostałymi składnikami wycieka minimalnie przez szczeliny gniotownika, którego komora jest składana. Dobór lepiszcza, w którym każdorazowo parafina stanowi 16% był celowy z uwagi na możliwość zastosowania degradacji rozpuszczalnikowej.

**Tablica 4.3.1.** Dobrane składniki gęstw polimerowo-proszkowych.

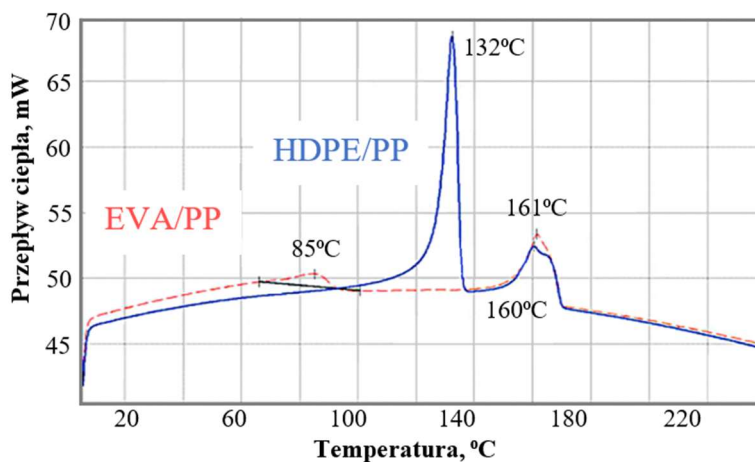
Oznaczenie materiału badawczego	Uwagi
<i>O1</i>	Wysoka lepkość, przy dużych prędkościach ścinania wyższa od czystego PP
<i>O2</i>	Wzrost momentu skręcającego przy dłuższej homogenizacji
<i>O3</i>	<b>Gęstwa polimerowo-proszkowa przeznaczona do dalszych badań</b>
<i>O4</i>	Pęknięcia po degradacji rozpuszczalnikowej w heptanie

Bardzo istotną informacją w przetwórstwie polimerów oraz ich mieszanin jest określenie ich temperatury mięknięcia na co pozwala analiza DSC. Na 4.3.1 przedstawiono wyniki badania czystych polimerów oraz ich temperatury przejścia w stan plastyczny. Najniższą temperaturą mięknięcia wynoszącą 85°C charakteryzuje się EVA, następnie HDPE i PP których wartości wynoszą odpowiednio 133 i 160°C. Zmieszanie dwóch podstawowych polimerów ze sobą tj. HDPE/PP oraz EVA/PP (rys. 4.3.2) nie wpływa znacząco na zmianę

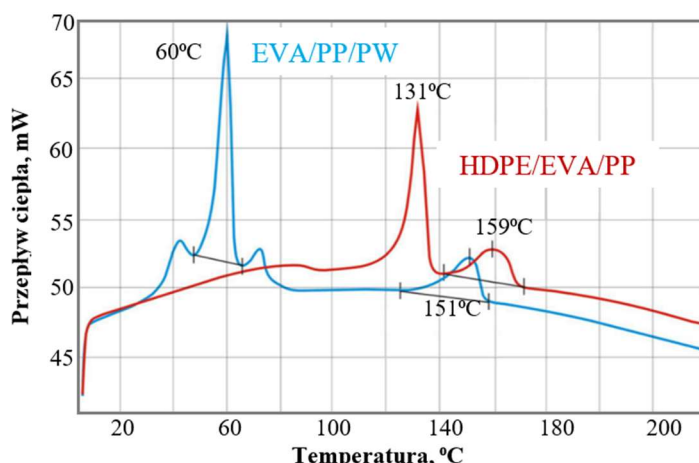
temperatury przejścia w stan plastyczny. Zarówno dla HDPE jaki PP zmiany te są minimalne i wynoszą około 1°C. Podobnie wytworzenie mieszaniny HDPE/EVA/PP (rys. 4.3.3) nie ma większego wpływu, a przykładowo pik od PP, przesuwa się jedynie do temperatury 159,4°C. Mimo niskiej temperatury mięknięcia kopolimeru EVA, nie wpływa to na plastyfikację PP lub HDPE oraz obniżenie ich temperatury mięknięcia. Entalpia reakcji przemiany w stan plastyczny polimeru EVA jest w tym przypadku zbyt mała i trudno jest zinterpretować dokładnie temperaturę mięknięcia tego polimeru w mieszaninie z HDPE i PP. Na tym samym rysunku przedstawiono mieszaninę z EVA/PP/PW gdzie parafina znacznie obniża temperaturę mięknięcia PP do 150,8°C. Jest to efekt plastyfikacji PP przez parafinę [173]. Parafina również obniża temperaturę mięknięcia HDPE co przedstawiono w artykule M.E Sotomayor et al. [173].



**Rysunek 4.3.1.** Termogramy DSC poszczególnych polimerów.

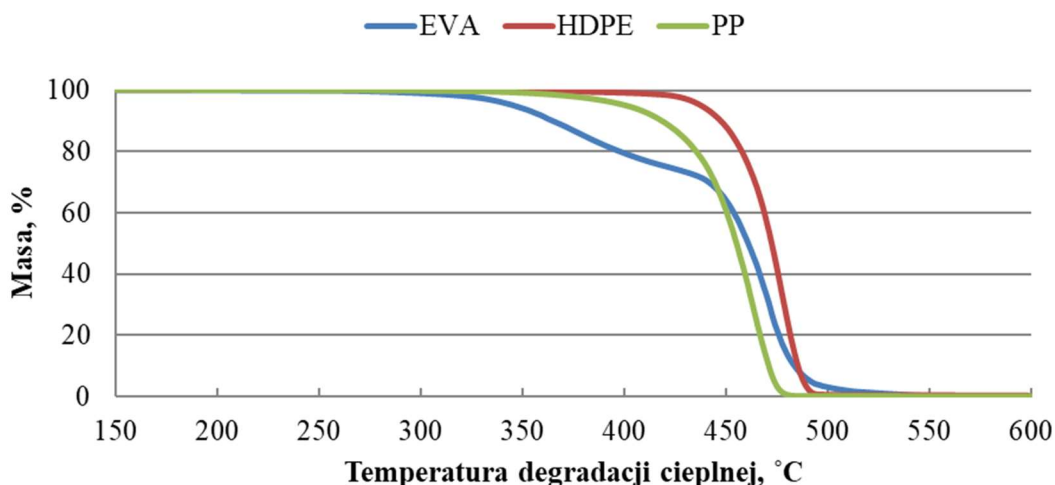


**Rysunek 4.3.2.** Termogramy DSC dwuskładnikowych mieszanin polimerowych HDPE/PP i EVA/PP.



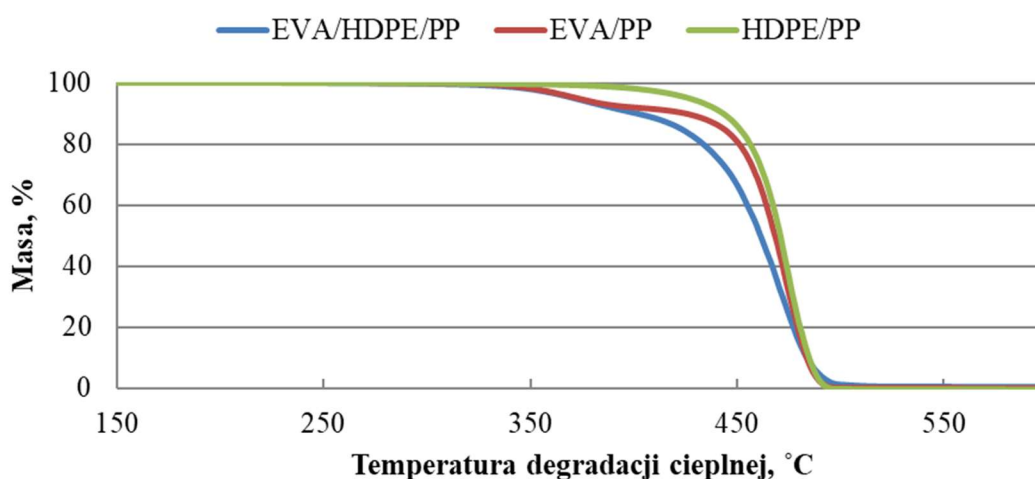
**Rysunek 4.3.3.** Termogramy DSC trójskładnikowych mieszanin polimerowych HDPE/EVA/PP i EVA/PP/PW.

Oprócz temperatury mięknięcia, istotną również jest temperatura początku degradacji termicznej poszczególnych składników lepiszcza, dobierana na podstawie krzywej TGA. Jest to ważne z dwóch powodów. Pierwszy to warunki mieszania, wytłaczania i formowania wtryskowego. Zbyt wysoka temperatura przetwórstwa powoduje degradację lub częściowe sieciowanie, jak najprawdopodobniej się dzieje w przypadku HDPE. Szczególnie istotnym powodem jest poprawny dobór warunków degradacji termicznej lepiszcza tj. czasu, szybkości nagrzewania, temperatury i atmosfery. Wyniki TGA czystych polimerów PP, EVA i HDPE przedstawiono na rysunku 4.3.4.



**Rysunek 4.3.4.** Krzywa TGA poszczególnych polimerów.

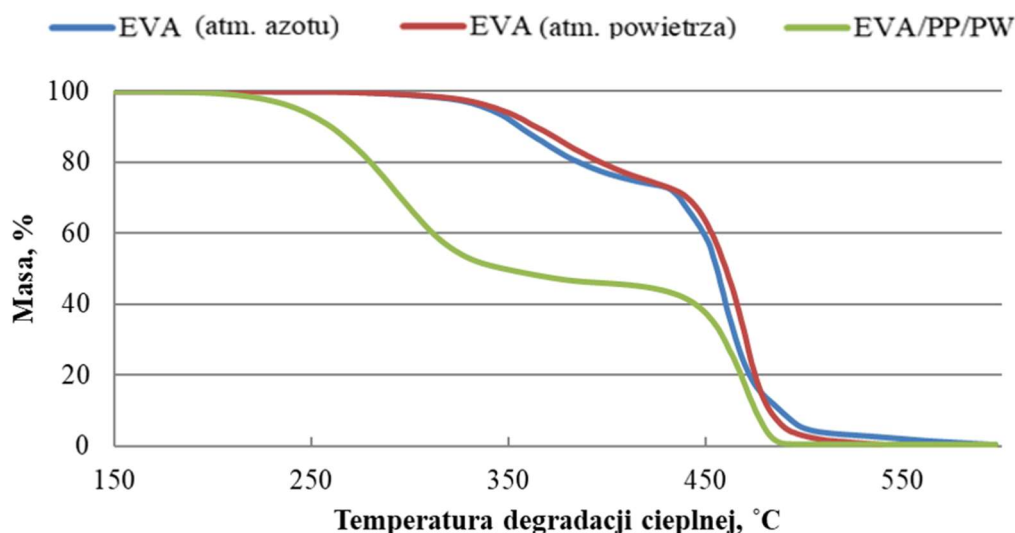
Z uwagi na to, że parafina zostanie poddana degradacji rozpuszczalnikowej nie prowadzono badań TGA dla czystej parafiny. Ponadto wyniki te przedstawiono w artykule [37, 115], gdzie temperatura początku degradacji PW wynosi 198°C. Krzywa termogravimetryczna EVA posiada dwie charakterystyczne temperatury ponieważ jest to kopolimer etylenu i octanu winylu. Początek degradacji zachodzi w temperaturze 300°C, następnie w temperaturze 444°C zachodzi degradacja drugiego składnika kopolimeru. Koniec degradacji termicznej zachodzi w temperaturze ok. 540°C czyli wyższej niż polipropylenu i HDPE. Jest to korzystne dla elementów formowanych wtryskowo, ponieważ zadaniem tego polimeru jest utrzymywanie kształtu w wysokiej temperaturze, najlepiej bliskiej temperatury spiekania. Analizując krzywe TGA mieszanin polimerów przedstawione na rysunku 4.3.5., można zauważyć, że zakres temperatury degradacji mieszaniny PP/EVA jest zawężony. Początek degradacji zaczyna się w temperaturze wyższej niż dla czystego EVA tj, ok 330°C zaś koniec degradacji to temperatura niższa wynosząca ok 490°C. Podobnie zakres temperatury degradacji EVA zmniejsza się po zmieszaniu z PP i HDPE co również przedstawia krzywa degradacji termicznej na rysunku 4.3.5. Badanie to zostało wykonane w atmosferze powietrza.



**Rysunek 4.3.5.** Krzywe TGA mieszanin polimerowych.

Dla porównania degradację termiczną EVA wykonano również w atmosferze czystego azotu (rys. 4.3.6) co spowodowało, że temperatura początku degradacji oraz punkt załamania krzywej 444°C nie zmieniły się, natomiast nastąpiło przesunięcie temperatury końca degradacji nawet do 590°C. Przesunięcie temperatury do wyższego zakresu jest korzystne,

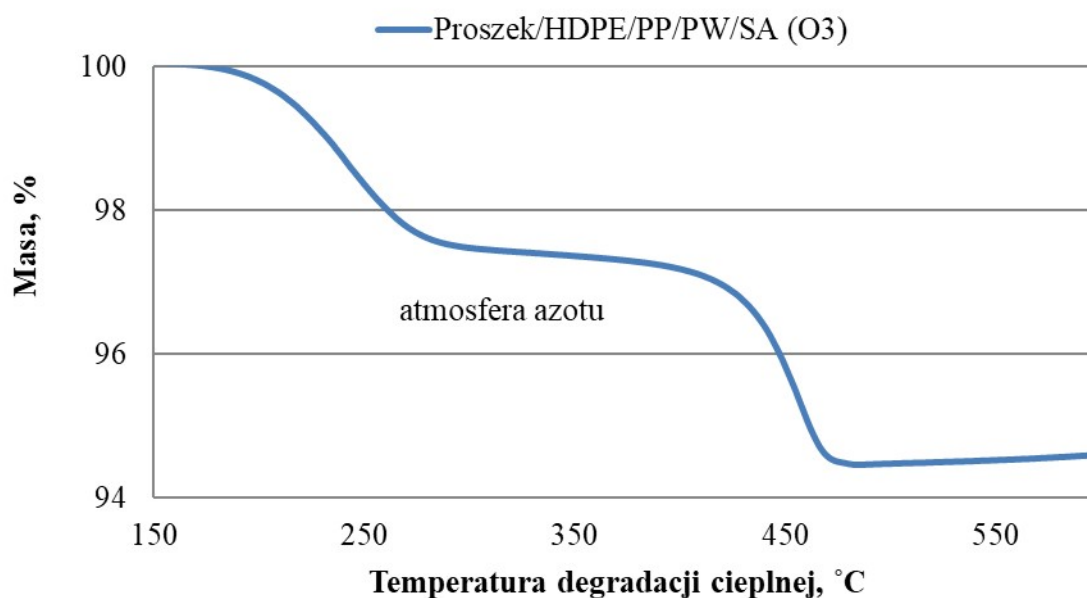
niestety konieczność obniżenia lepkości wymusza stosowanie składnika silnie obniżającego lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej jakim jest często parafina. Po dodaniu jej, do wcześniej przygotowanych mieszanin, zarówno temperatura początku degradacji jak i jej końca mocno się obniżyła. Początek to ok. 200 a koniec 485°C dla mieszaniny PP/EVA/PW (rys. 4.3.6).



**Rysunek 4.3.6.** Krzywa TGA kopolimeru EVA po degradacji termicznej w atmosferze powietrza i N<sub>2</sub> oraz mieszaniny polimerów zawierającej EVA.

Wyniki badań wykazują, że również dodatek proszku mocno wpływa na przebieg krzywej degradacji termicznej. Przykładowo mieszanina proszek/HDPE/PP/PW/SA ulega początkowej degradacji odpowiadającej temperaturze degradacji PW i SA. W okolicach 380°C następuje degradacja pozostałych składników lepszczą. Temperatura ta jest bardzo zbliżona (o 10°C wyższa) do temperatury początku degradacji mieszaniny HDPE/PP wynoszącej około 370°C. Natomiast mieszanina O3 ulega końcowej degradacji termicznej w temperaturze około 485°C czyli o około 15°C niższej od mieszaniny HDPE/PP. Na końcu wykresu TGA mieszaniny O3, po osiągnięciu maksymalnej wartości ubytku procentowego masy (tj. ubytek masy równy 94,5% w temperaturze 485°C), wartość tego parametru zaczyna nieznacznie wzrastać co świadczy o procesie utleniania proszku. Analiza krzywych termogravimetrycznych czystych polimerów wydaje się, że ma sens jedynie w celu poznania wpływu kolejnych składników gęstwy polimerowo-proszkowej, jednak nie można na jej podstawie dobrać warunków degradacji termicznej gotowych elementów formowanych wtryskowo. Bardziej wiarygodne informacje zapewnia wynik TGA gęstw

polimerowo-proszkowych przedstawiony na rys. 4.3.7., natomiast tablica 4.3.2 przedstawia charakterystykę poszczególnych składników wiążących mieszanin polimerowo-proszkowych.



**Rysunek 4.3.7.** Krzywe TGA gęstw polimerowo-proszkowych.

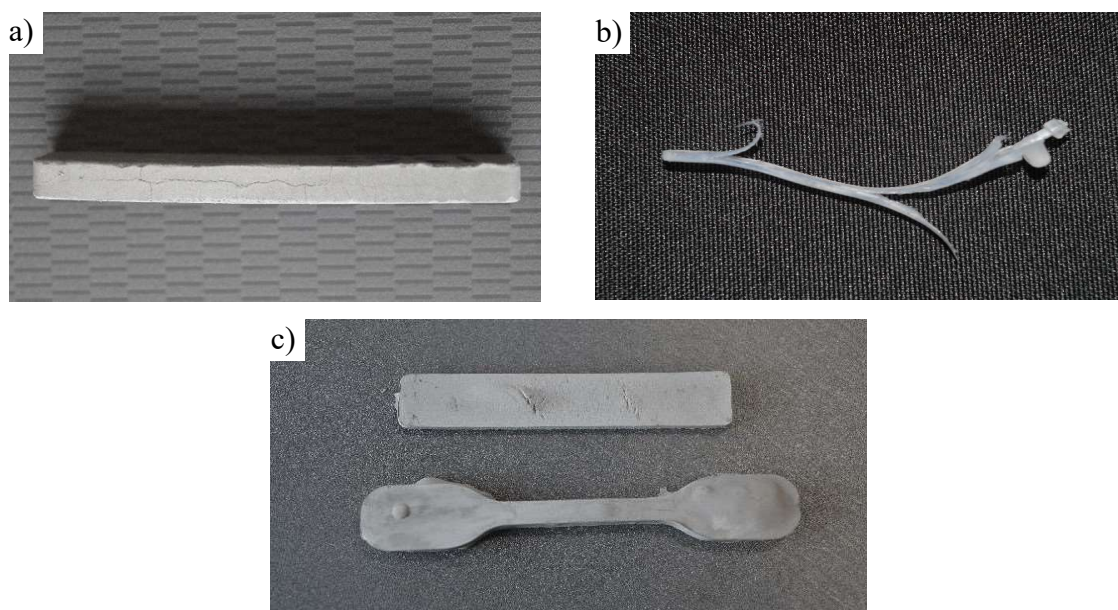
**Tablica 4.3.2.** Charakterystyka poszczególnych składników mieszanin polimerowo-proszkowych.

Material	Własności					Uwagi
	Gęstość $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Temperatura topnienia $T_m$ , °C	Temperatura krystalizacji, °C	Temperatura początku degradacji, °C	Temperatura końca degradacji, °C	
<b>PW</b>	0,91	58,3	47	198-230	350 - 400	[115]
<b>SA</b>	0,94	72,4	62	204 - 210	286 - 400	[115]
<b>EVA</b>	0,95	85	65	330/444	540	
<b>HDPE</b>	0,96	138,2	61	380	500	
<b>PP</b>	0,89	163	108	320	485	

Z mieszanin polimerowo-proszkowych o różnym udziale objętościowym proszku oraz różnych składnikach lepiszcza, formowano wtryskowo belki i wiosełka do spiekania. Przed operacją spiekania dokonano degradacji lepiszcza. Pierwsze próby obejmowały

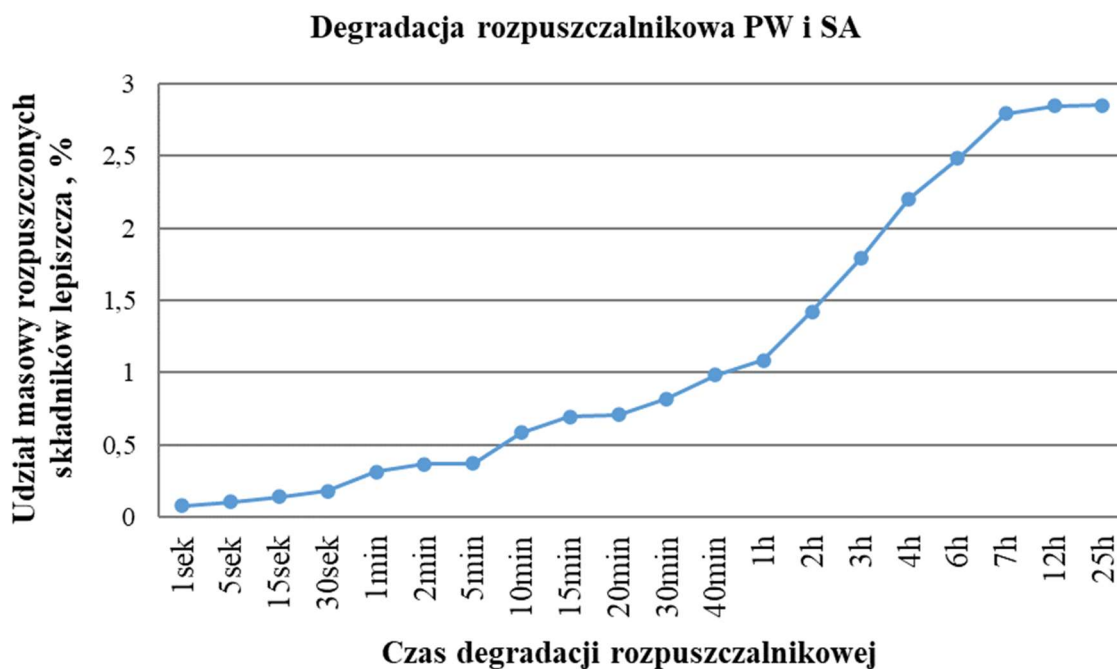
degradację termiczną w różnych atmosferach. Degradacja w czystym argonie i azocie powodowała utlenianie się warstwy wierzchniej spieków, co można zauważyć na obrazach struktury, pochodzących ze skaningowej mikroskopii elektronowej (rys. 4.3.18). Charakteryzuje się ona znaczną porowatością warstwy wierzchniej ponieważ pory nie ulegają zagęszczeniu z uwagi na to, że powierzchnia cząstek proszku jest utleniona. Na tej podstawie kolejne próbki degradowano w atmosferze redukującej argon-wodór lub azot-wodór. Materiały zawierające kopolimer EVA ulegają pękaniu podczas degradacji rozpuszczalnikowej, co wyklucza stosowanie tego sposobu degradacji. Pęknięcie i rozwarstwienie są wynikiem pęcznienia kopolimeru EVA w heptanie, co przedstawiono na rys 4.3.8 a i b. Konieczność stosowania jedynie degradacji cieplnej powoduje znaczne wydłużenie tego procesu i częste wady materiałowe w postaci pęcherzy gazowych, co przedstawiono na rys. 4.3.8 c. Czas degradacji cieplnej trwał często ponad 48h, co dalej nie gwarantowało pozbycia się wad materiałowych związanych z powstawaniem produktów gazowych gromadzonych w zamkniętych porach materiału. Wzrost ciśnienia gazu w zamkniętych porach powoduje powstawanie pęcherzy gazowych. Degradacji rozpuszczalnikowa usuwając jeden składnik lepiszcza otwiera pory w całej objętości próbek, co ułatwia usuwanie produktów gazowych podczas degradacji cieplnej. Brak możliwości stosowania degradacji rozpuszczalnikowej w materiałach zawierających kopolimer EVA spowodował, że w dalszym etapie materiał O4 nie był wytwarzany i badany. Niezależnie od stosowania wstępnej degradacji rozpuszczalnikowej lub tylko cieplnej, temperatura końcowa powinna być niższa od temperatury wynikającej z analizy termicznej, ponieważ całkowita degradacja lepiszcza powoduje, że próbki są bardzo kruche i przenoszenie ich jest niemożliwe. Końcowa degradacja lepiszcza powinna się odbywać w piecu wysokotemperaturowym podczas nagrzewania do temperatury spiekania. Dwuetapowy cykl degradacji oprócz zminimalizowania możliwości powstawania wad materiałowych, pozwala na skrócenie cyklu usuwania lepiszcza. Degradację rozpuszczalnikową przeprowadzono w heptanie celem usunięcia parafiny oraz kwasu stearynowego tylko w temperaturze 25°C ze względu na intensywne parowanie heptanu oraz możliwość jego samozapłonu w wyższej temperaturze oraz na dostępne wyniki takich badań w literaturze [96, 115].





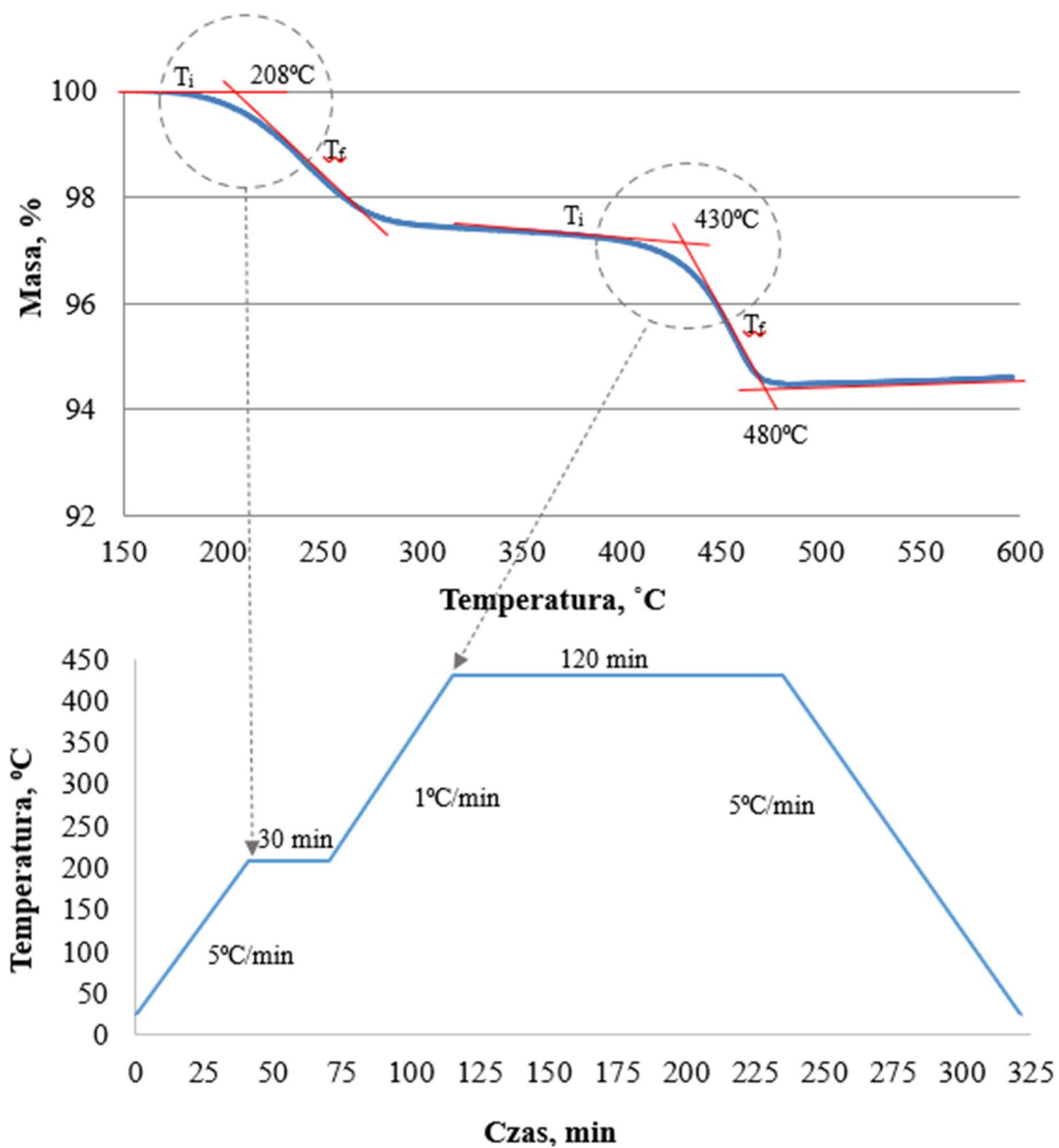
**Rysunek 4.3.8.** Widok próbek formowanych wtryskowo: a) belka po degradacji w heptanie, b) wiosółko z kopolimeru EVA po namaczaniu w heptanie, c) belka i wiosółko po degradacji cieplnej.

Podczas tego procesu, struktura pozostałych składników lepiszcza, tj. PP i HDPE stanowiących szkielet formowanej próbki nie ulega naruszeniu. Wyniki badań wpływu degradacji rozpuszczalnikowej na masę próbki wykazały, że już po 1s namaczania próbek w heptanie dochodzi do spadku masy w stosunku do masy próbki po formowaniu wtryskowym. Na rysunku 4.3.9 można zauważyć, że krzywa rozpuszczania stabilizuje się po ok. 12h, a dalsze zwiększenie czasu rozpuszczania nie powoduje spadku masy. W celu zachowania tych samych warunków degradacji rozpuszczalnikowej, każda badana próbka była namaczana w heptanie o objętości 100 ml/próbkę. Rozpuszczalnik był wymieniany dla każdej próbki w celu wykluczenia nasycenia heptanu parafiną, co zmniejszałoby efektywność lub uniemożliwiło degradację składników lepiszcza. Jak wykazuje literatura, zastosowane warunki degradacji rozpuszczalnikowej gwarantują 90% ubytek masy PW i SA przy odpowiednio długim czasie moczenia próbki. Degradacja wykonana w wyższej temperaturze (40 i 60°C) przyspiesza ten proces o około 180 minut [96, 115]. Charakter krzywej zmian szybkości rozpuszczania w czasie, zmniejsza się w sposób wykładniczy co oznacza, że w próbce w raz z upływem czasu jest coraz mniejsza zawartość lepiszcza mogącego ulec rozpuszczeniu i proces spowalnia. Ostatecznie czas degradacji próbek przeznaczonych do dalszych badań wynosił 24h, dawało pewność usunięcia parafiny i kwasu stearynowego.



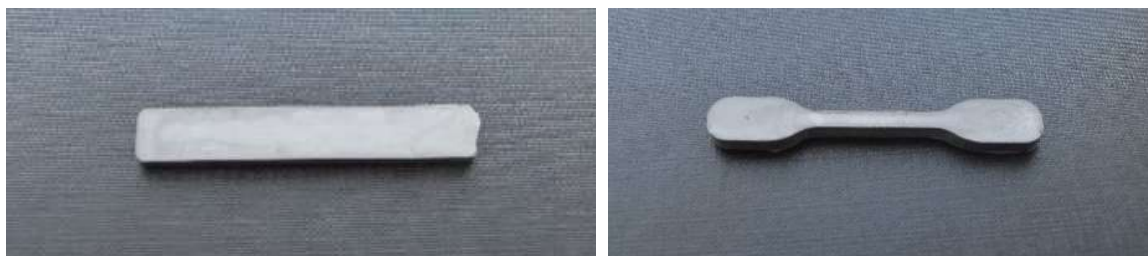
**Rysunek 4.3.9.** Zmiany udziału masowego rozpuszczonej parafiny i kwasu stearynowego w zależności od czasu degradacji rozpuszczalnikowej w heptanie.

W dalszej kolejności dokonano degradacji cieplnej, której cykl dobrano na podstawie badań termogravimetrycznych. W tym celu wyznaczono ekstrapolowaną temperaturę początku  $T_i$  i końca  $T_f$  rozkładu próbki w danym etapie. Punkt przecięcia przedłużonej linii stycznej wyrażającej masę początkową danego etapu rozkładu ze styczną w punkcie przegięcia krzywej (maksymalnego nachylenia) został użyty jako punkt temperatury odniesienia, w którym rozpoczyna się proces strat masy (rys. 4.3.10). Ze względu na wieloskładnikowość mieszaniny, to ten punkt został zastosowany do scharakteryzowania stabilności termicznej materiału [195, 180]. Szybkość nagrzewania została dobrana eksperymentalnie, biorąc pod uwagę możliwość wystąpienia defektów materiału w postaci pęknięć, podczas zbyt szybkiego nagrzewania. W badaniach TGA szybkość nagrzewania wynosiła  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , jednak te badania wykonywane są na małej ilości materiału do 3g. Tak szybkie nagrzewanie mogłoby skutkować wzrostem ciśnienia produktów gazowych podczas degradacji termicznej. Dlatego szybkość procesu nagrzewania ustalono na poziomie wartości 1 i  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , stosując dwa przystanki izotermiczne: pierwszy 0,5h w temperaturze  $208^\circ\text{C}$  tj temperaturze początku degradacji parafiny oraz drugi 2h w temperaturze  $430^\circ\text{C}$ .



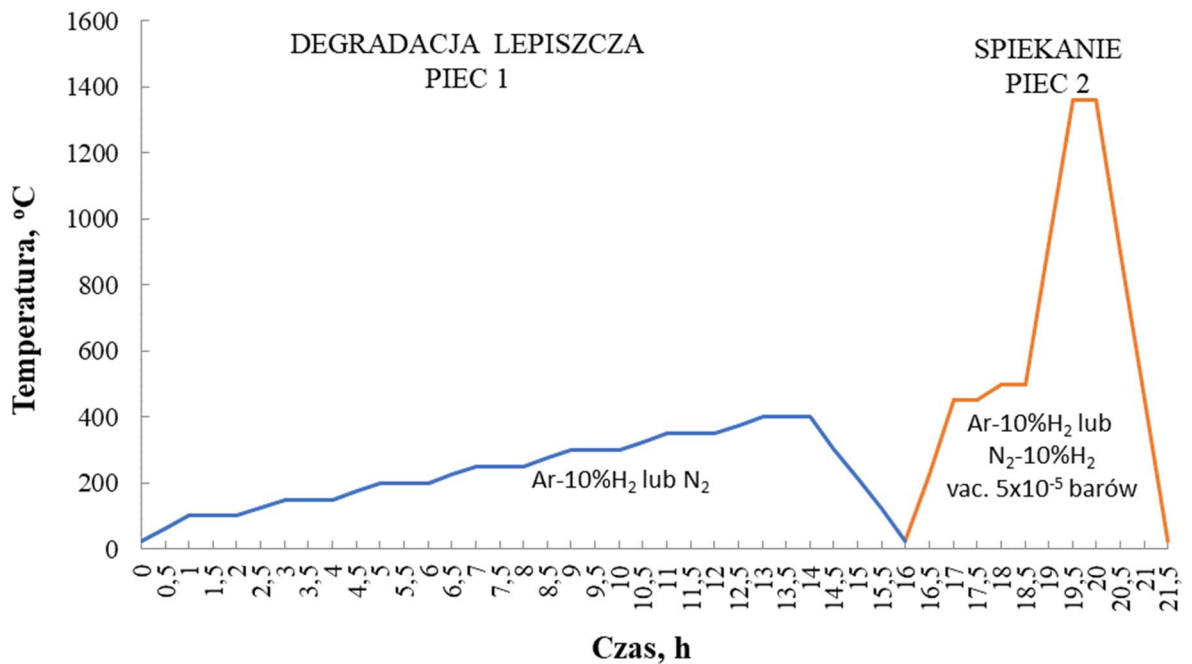
**Rysunek 4.3.10.** Krzywa termograwimeryczna z wyznaczonymi ekstrapolowanymi temperaturami początku degradacji składowych lepiszcza gęstwy polimerowo-proszkowej O3 oraz dobrany na jej podstawie cykl degradacji cieplnej materiału O3.

Generalnie zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej i usunięcie PW i SA nie wymaga stosowania przystanku izotermicznego w temp 200°C. Zastosowanie jednak krótkiego przystanku izotermicznego w tej temperaturze gwarantuje usunięcie wszelkich resztek tych składników lepiszcza, redukuje naprężenia cieplne i jednocześnie nie wydłuża w znaczący sposób całego cyklu. Niekompletna degradacja termiczna w temperaturze 400°C powoduje, że resztki lepiszcza szkieletowego oraz węgiel resztkowy utrzymują kształt i zabezpieczają próbki przed pękaniem podczas transportu. Po wykonaniu formowania i degradacji lepiszcza z poprawnie dobranymi parametrami obu procesów, otrzymano materiał badawczy bez widocznych defektów (rys 4.3.11), który następnie podany został spiekaniu.



**Rysunek 4.3.11.** Belka i wiosełko prawidłowo formowane wtryskowo oraz poddane degradacji rozpuszczalnikowej i termicznej.

Próbki wytworzone technologią MIM zostały poddane spiekaniu w atmosferach argon-wodór oraz azot-wodór. Z uwagi na niskie własności próbek prasowanych i spiekanych w próżni, nie spiekano w tej atmosferze próbek wytwarzanych w technologii MIM. Ponadto spiekanie próbek poddanych niekompletnej degradacji w piecu próżniowym jest niemożliwe, ponieważ produkty degradacji zasysane przez pompę próżniową powodują destabilizację jej pracy, a w efekcie końcowym uszkodzenie. W tym wypadku konieczne jest wykonanie kompletnej degradacji cieplnej lepiszcza i spiekania wstępnego w innym piecu. Proces spiekania próbek formowanych wtryskowo został przedstawiony na rysunku 4.3.12. Podobnie jak w przypadku materiałów prasowanych, temperaturą spiekania w której materiały formowane wtryskowo posiadają najwyższą gęstość i nie ulegają jeszcze nadtopieniu jest temperatura 1380°C. Również atmosfera bogata w azot pozwala osiągnąć lepsze wyniki, tj. wyższą gęstość, skurcz oraz własności mechaniczne.



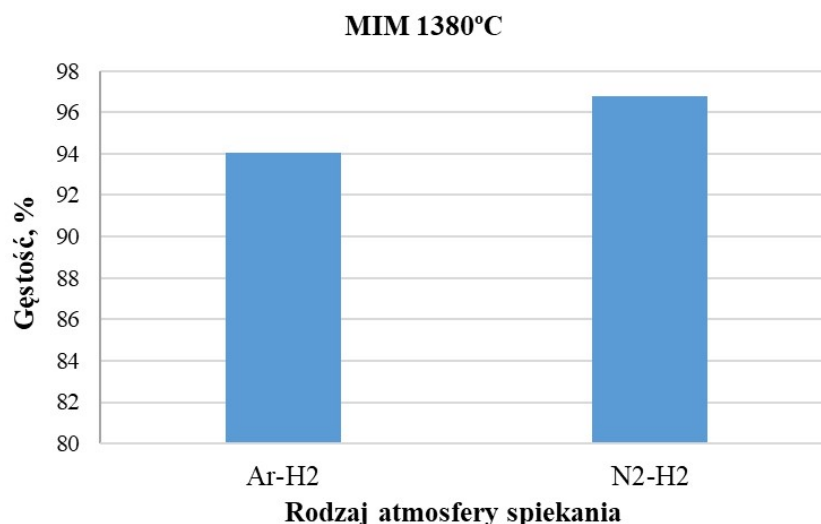
**Rysunek 4.3.12.** Przykładowy proces degradacji termicznej i spiekania kształtek formowanych wtryskowo.

Na rysunku 4.3.13. widać próbki w kształcie wiosełek po formowaniu, prawidłowo przeprowadzonej degradacji lepiscza i procesie spiekaniu oraz po końcowym szlifowaniu w celu usunięcia warstwy porowatej i wyrównania powierzchni. Rysunek ten uwidacznia skurcz jaki występuje w materiałach spiekanych oraz warstwę utlenioną w kolorze zielonym (najprawdopodobniej tlenki chromu) na powierzchni próbki.



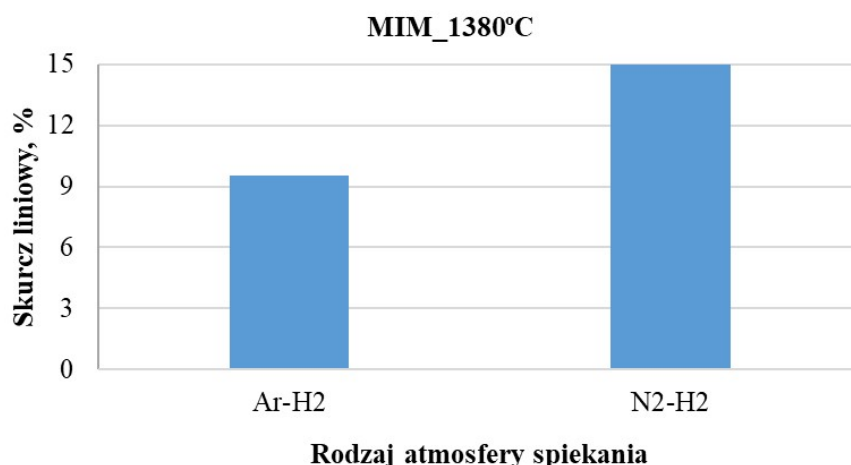
**Rysunek 4.3.13.** Próbkę wytwarzane w technologii MIM, a) po formowaniu, b) po spiekaniu, c) po spiekaniu i szlifowaniu.

Badania gęstości spieków wykazały analogicznie jak w badaniach próbek prasowanych i spiekanych, że próbki spiekane w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> charakteryzują się większą gęstością wynoszącą 96,7% co zostało przedstawione na rysunku 4.3.14.

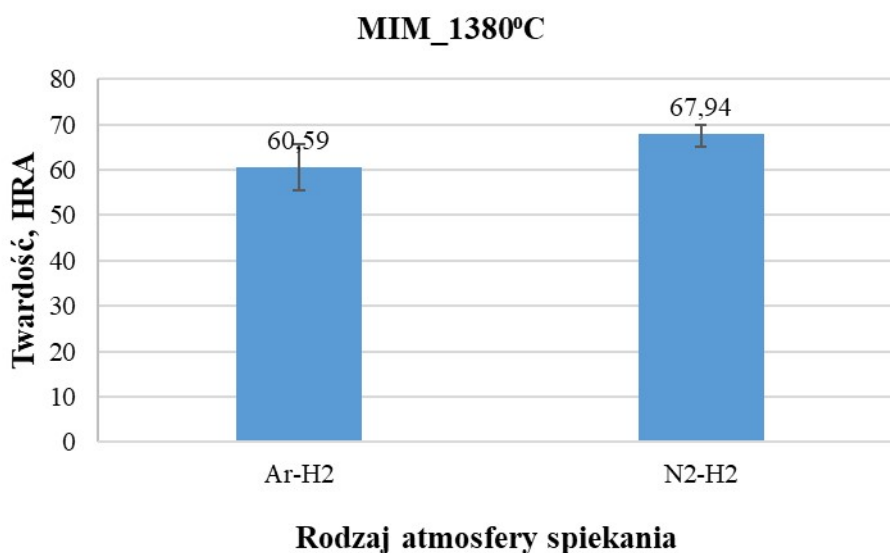


**Rysunek 4.3.14.** Wpływ atmosfery spiekania na gęstość wyprasek spiekanych w temperaturze 1380°C.

Podobnie jak w próbkach prasowanych, również próbki formowane wtryskowo zbadano pod kątem skurczu liniowego, podczas którego badano ich długość aby obniżyć błąd pomiarowy. Skurcz próbek spiekanych w atmosferze azot –wodór jest zdecydowanie większy co się przekłada na większe zagęszczenie materiału oraz mniejszą porowatość, która nie była mierzona, ale badania strukturalne w mikroskopie skaningowym potwierdzają tę zależność. Skurcz materiałów spiekanych w atmosferze argon-wodór wynosi nieco ponad 9%. Mimo wodoru w ilości 5 a następnie 10% zastosowanego w mieszaninie gazów ochronnych zarówno podczas degradacji lepiszcza i spiekania próbki nadal charakteryzują się niskim skurczem, niższym niż materiały prasowane i spiekane w tej samej atmosferze, co jest zaskakujące ponieważ większy udział lepiszcza w stosunku do parafiny w prasowanych próbkach powinien powodować większy skurcz po spiekaniu. Wyniki badań twardości przedstawione na rysunku 4.3.16. są komplementarne z wynikami badań skurczu i gęstości. Niższy skurcz i mniejsza gęstość, a co za tym idzie większa porowatość próbek spiekanych w atmosferze argon-wodór, co potwierdziły badania strukturalne wpływają na niższą twardość tych materiałów. Średnie różnica twardości próbek spiekanych w różnych atmosferach wynosi 7HRA.



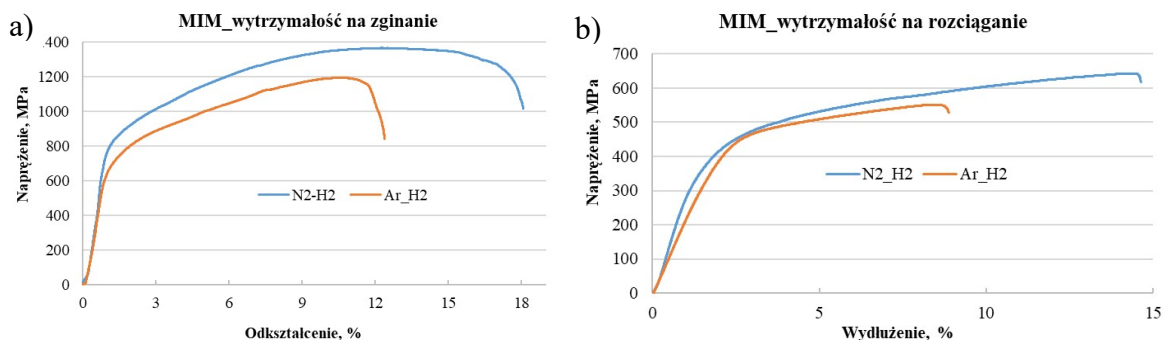
**Rysunek 4.3.15.** Porównanie skurczu materiałów spiekanych w temp. 1380°C.



**Rysunek 4.3.16.** Wpływ atmosfery spiekania na twardość materiałów spiekanych w temperaturze 1380°C

Wyniki badań metodą statycznej próby trójpunktowego zginania przedstawiono na rys. 4.3.17.a. Podobnie jak w przypadku materiałów prasowanych, najlepsze własności wytrzymałościowe uzyskano dla materiałów spiekanych w temperaturze wynoszącej 1380°C niezależnie od atmosfery, przy czym atmosfera bogata w azot również powoduje wzrost własności wytrzymałościowych badanych materiałów w stosunku do tych spiekanych w atmosferze bogatej w argon. Wartość wytrzymałości na zginanie wyniosła w tym przypadku 1366 MPa, natomiast maksymalne odkształcenie wyniosło około 18% co świadczy o tym, że materiał ten jest bardziej wytrzymały mechanicznie i jednocześnie plastyczny w stosunku do materiału spiekanego w atmosferze argon-wodór. Podobną

zależności można zaobserwować na podstawie wyników próby wytrzymałości na rozciąganie. Charakter krzywych zginania i rozciągania wskazuje na efekt umacnianie się materiału podczas badania, tj. odkształcenia plastycznego co jest typowe dla stopów Co-Cr-Mo [31, 151]. Tablica 4.3.3 przedstawia wybrane parametry wytrzymałościowe dla próby zginania i rozciągania w obu atmosferach.



**Rysunek 4.3.17.** Wyniki próby wytrzymałości na zginanie i rozciąganie próbek formowanych technologią MIM spiekanych w atmosferze Ar-H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> w temperaturze 1380°C.

**Tablica 4.3.3.** Zestawienie uśrednionych wartości parametrów odczytanych na podstawie krzywych uzyskanych podczas prób wytrzymałościowych spiekanych próbek MIM w atmosferze azot-wodór.

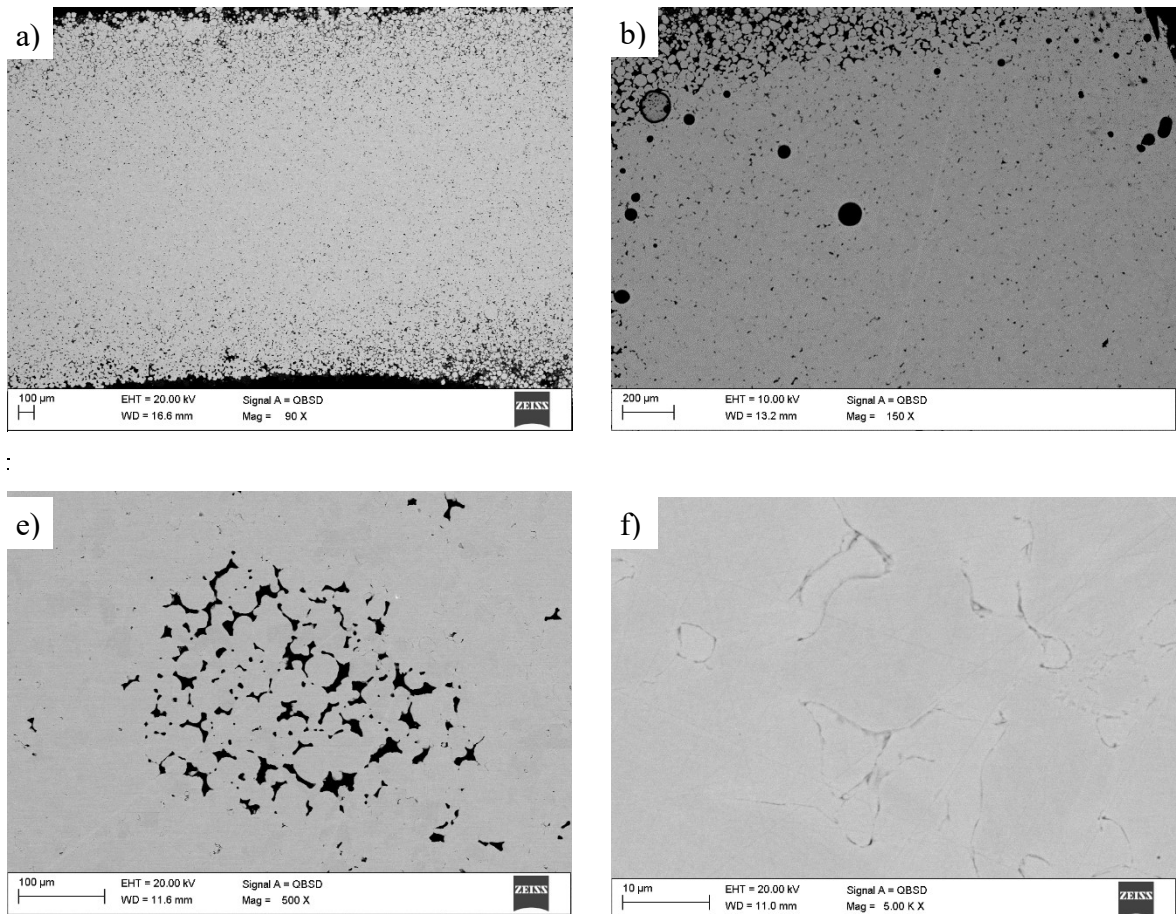
MIM_spiekanie		Atmosfera	
Metoda określająca własności wytrzymałościowych materiałów	Parametr	Ar-H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>
		Próba zginania	Wytrzymałość na zginanie R <sub>g</sub> , MPa
Odkształcenie ε <sub>FM</sub> , %	10,83		12,25
Odkształcenie ε <sub>FB</sub> , %	12,3		18,05
Próba rozciągania	Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> , MPa	551	642
	Wydłużenie A <sub>gt</sub> , %	8,46	14,39
	Wydłużenie A, %	8,84	14,63

gdzie: ε<sub>FM</sub> – odkształcenie zginające odpowiadające wytrzymałości na zginanie, ε<sub>FB</sub> – odkształcenie zginające przy złamaniu, A<sub>gt</sub> – wydłużenie przy maksymalnej sile, A – wydłużenie przy zerwaniu.

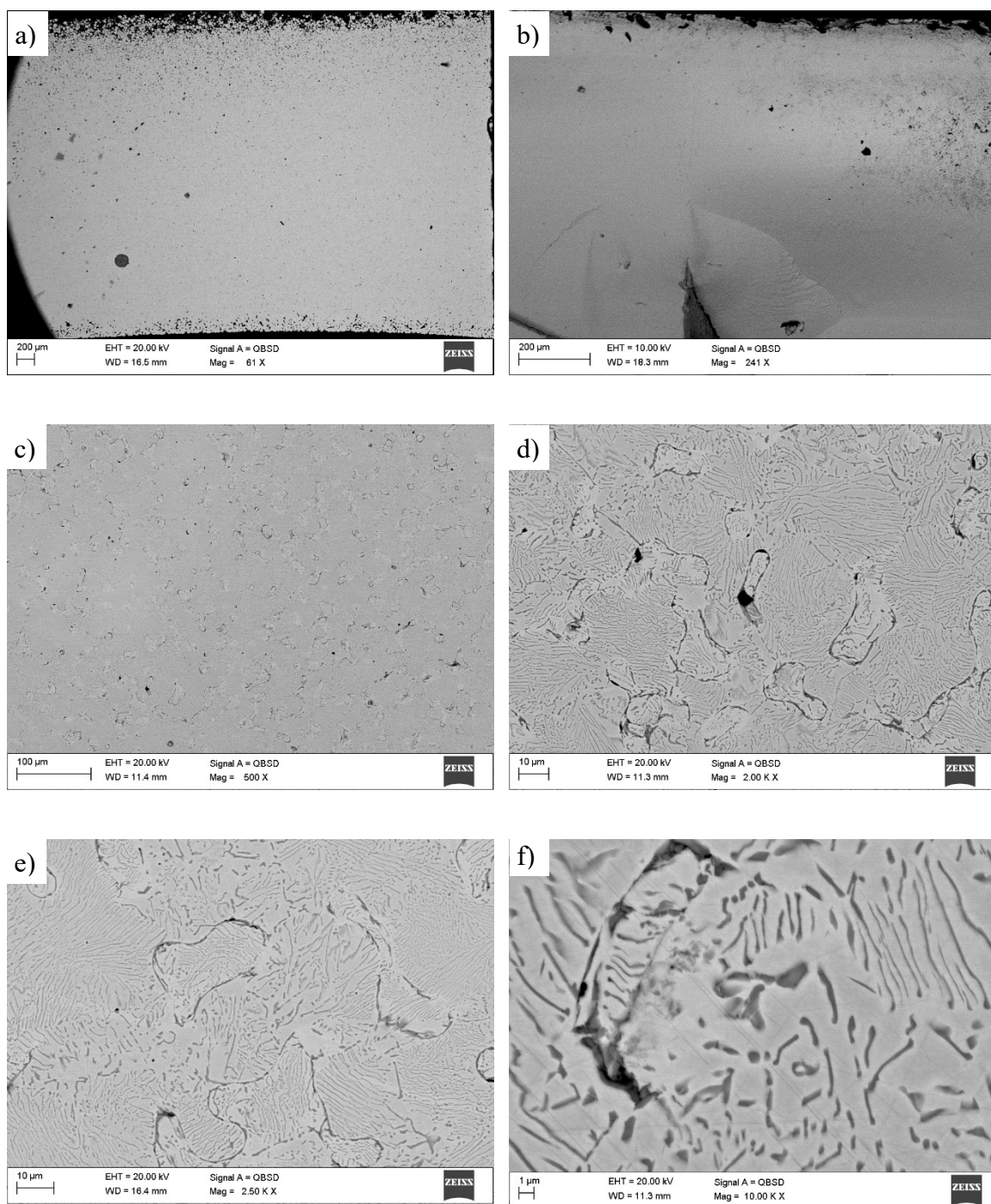


Badania strukturalne wykonane w mikroskopie skaningowym potwierdzają wysoka porowatość materiałów spiekanych w atmosferze argon-wodór (rys. 4.3.18). W szczególności warstwa wierzchnia tych spieków charakteryzuje się wysoką porowatością co widać na rysunkach a, b i c. Ponadto w niektórych materiałach widoczne są duże sferyczne pęcherze gazowe powstające najprawdopodobniej podczas degradacji cieplnej (rys. 4.3.18.b). Spiekanie tych materiałów w temperaturze optymalnej, tj. zapewniającej najlepsze własności nie eliminuje porów (rys. d i f). W szczególności porowaty obszar widoczny na rysunku e nie powinien występować w środku próbki i jedynym wytłumaczeniem tego jest niehomogeniczna gęstość polimerowo-proszkowa. Próbkę do badań w mikroskopie skaningowym nie były trawione, mimo to można zaobserwować wyraźne granice ziaren, które jak wykazała dalsza analiza są utlenione, zatem są to najprawdopodobniej utlenione, pierwotne powierzchnie cząstek zastosowanego proszku, co przedstawiono na rys. 4.1.6. Próbkę spiekane w atmosferze bogatej w azot podobnie jak materiały prasowane charakteryzują się zupełnie inną strukturą, bogatą w liczne wydzielania w postaci podłużnych, częściowo równoległych do siebie lametek, które w porównaniu do materiałów prasowanych występują w strukturze próbek MIM bardziej intensywnie. Są one ograniczone bardziej wyraźnymi granicami ziaren, które jak wykazała analiza EDS również są utlenione. W badanych materiałach, podobnie jak w spiekach na rys. 4.3.18. występują duże sferyczne pęcherze gazowe charakterystyczne dla metody MIM (rys. 4.3.19 a i b). Tego typu wady materiałowe można również zaobserwować w materiałach komercyjnych wytwarzanych tą metodą [179]. Wyniki badań energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku 4.3.20a stwierdzono, że skład chemiczny obszaru 1 nie odbiega od składu chemicznego zastosowanego stopu. Obszar 2 i 3 to typowe tlenki chromu występującym w tych materiałach, znajdujące się najczęściej na granicach ziaren. Obszar 1 widoczny na rysunku 4.3.21. to najprawdopodobniej faza międzymetaliczna pojawiająca się w wysokich temperaturach spiekania w atmosferze bogatej w argon, w której występują głównie Cr, C i Mo z niewielkim udziałem Ni który występuje w tym stopie. W analizowanym obszarze 2 zdecydowaną większość stanowi Mo. Niski udział węgla nie wskazuje raczej na węglík występujący w tym obszarze mimo dużej zdolności węglíkotwórczej molibdenu. Wyniki badań materiałów spiekanych w atmosferze bogatej w azot, przedstawione na rys. 4.3.22. potwierdzają występowanie tego pierwiastka zaadsorbowanego z atmosfery, co wykazuje analiza składu chemicznego dla całego obszaru

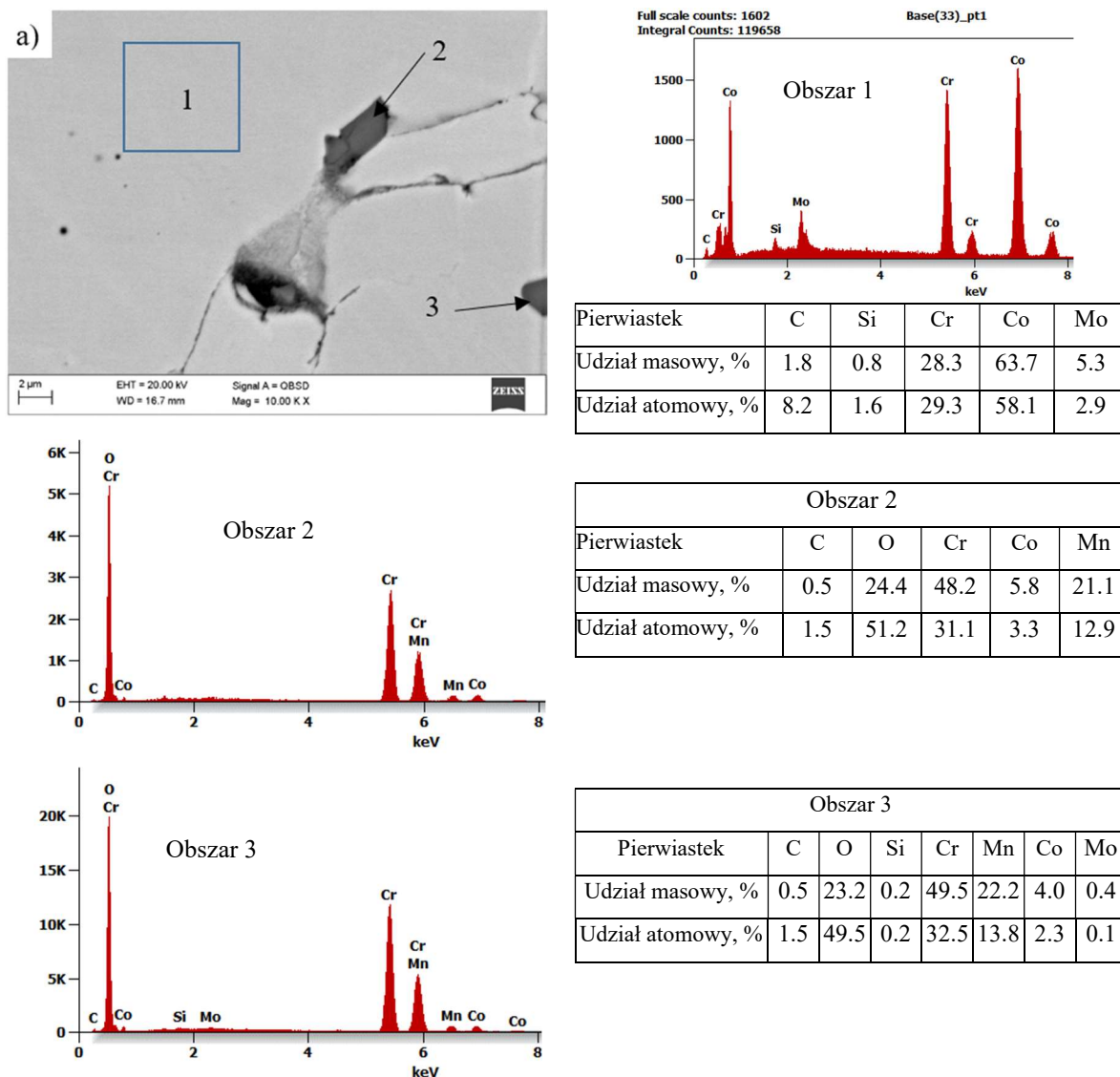
widocznego na rysunku 4.3.22.a (obszar 1). Na granicach ziaren oprócz azotków występują liczne tlenki – obszar 2 i 3. Mimo tlenków, które występują na granicach ziaren struktura materiału nie jest tak porowata jak po spiekaniu w atmosferze bogatej w argon. Analiza składu chemicznego drobnych lametek znajdujących się w środku ziaren jest obarczona dużym błędem pomiarowym z uwagi na ich mały rozmiar, stąd nie jest przedstawiona.



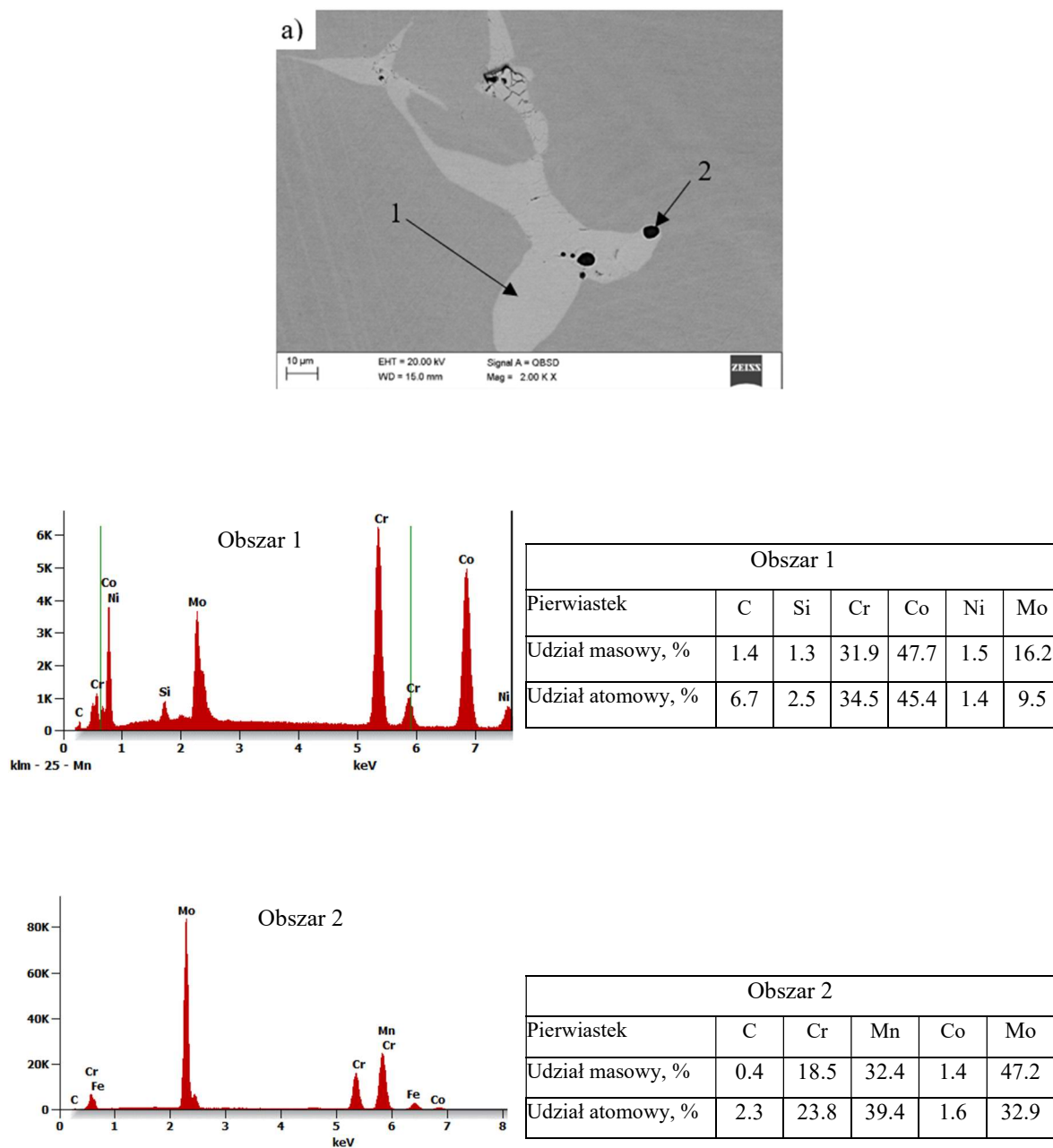
**Rysunek 4.3.18.** Struktura materiałów wytwarzanych w technologii MIM i spiekanych w atmosferze argon-wodór, a) w temperaturze 1350°C, b) 1360°C, c) 1370°C, d, e, f 1380°C.



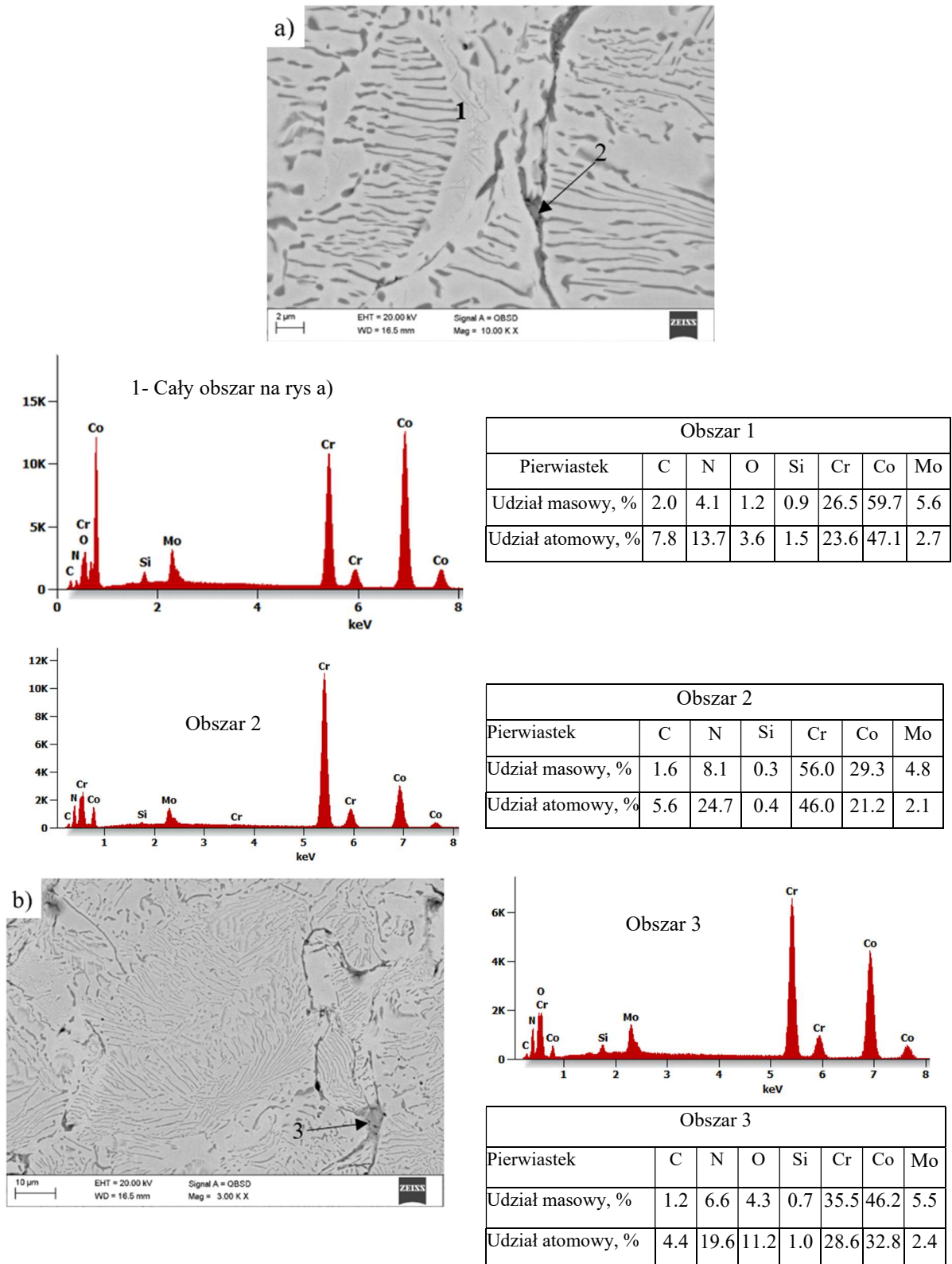
**Rysunek 4.3.19.** Struktura materiałów wytwarzanych w technologii MIM i spiekanych w atmosferze azot-wodór, a, b) w temperaturze 1360°C, c, d) 1370°C, e, f) 1380°C.



**Rysunek 4.3.20.** Struktura materiału wytworzonego przez formowanie wtryskowe i spiekanie w atmosferze argon-wodór w temperaturze 1380°C oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku *a* wraz z wynikami analizy ilościowej.

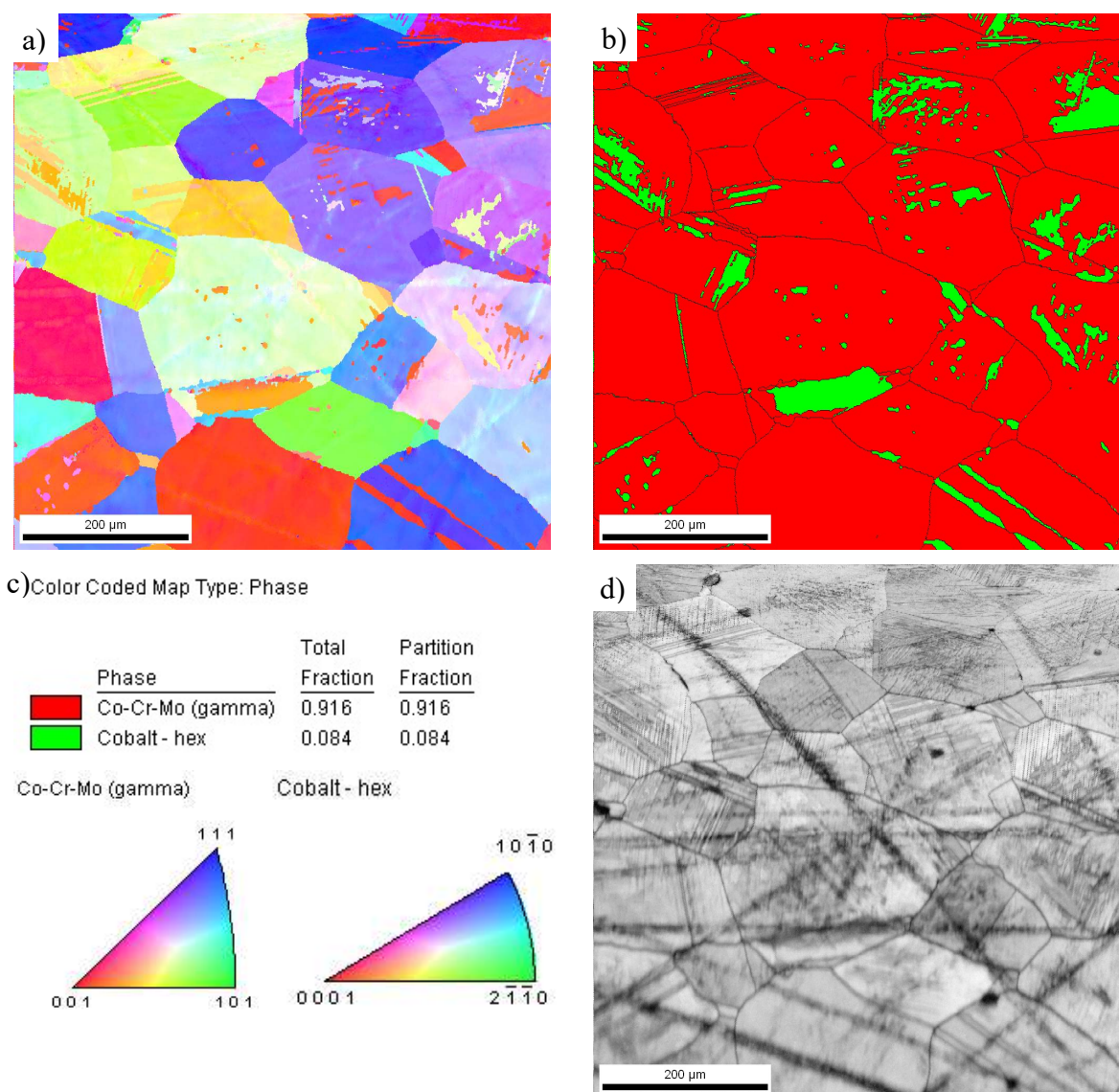


**Rysunek 4.3.21.** Struktura materiału wytworzonego przez formowanie wtryskowe i spiekanie w atmosferze argon-wodór w temperaturze 1380°C oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku *a* wraz z wynikami analizy ilościowej.



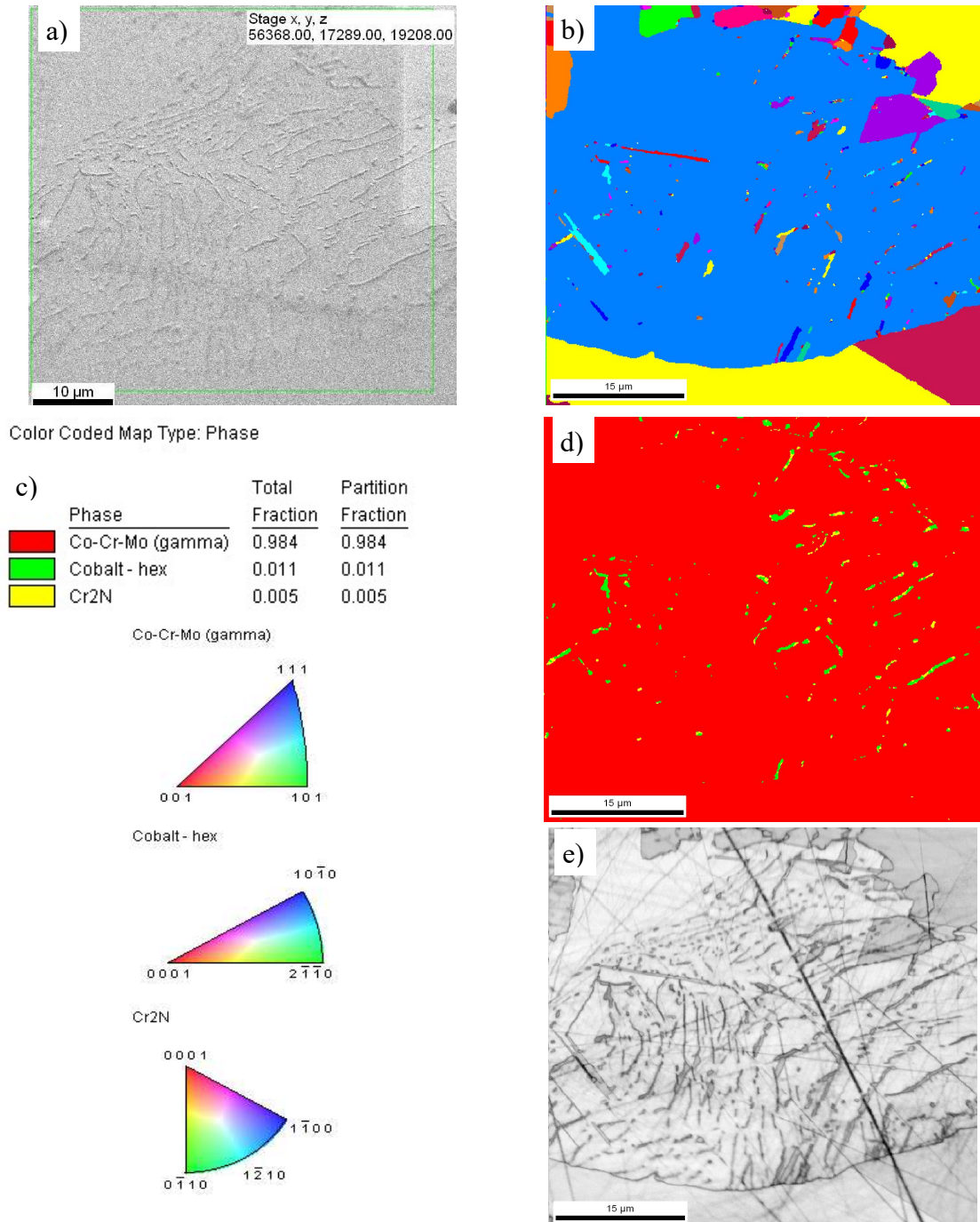
**Rysunek 4.3.22.** Struktura materiału wytworzonego przez formowanie wtryskowe i spiekanie w atmosferze azot-wodór w temperaturze 1380°C oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a wraz z wynikami analizy ilościowej.

Wykonano natomiast badania EBSD wykorzystujące dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych. Wyniki badań ujawniły, że w materiałach spiekanych w atmosferze argonowodorów występują dwie fazy tj.  $\gamma$  o sieci regularnej i  $\epsilon$  krystalizującej w układzie heksagonalnym. Analiza udziału ilościowego występowania tych faz w tak małym obszarze może być obciążona dużym błędem. Wydaje się, że udział fazy  $\epsilon$  zaznaczony kolorem zielonym na mapie objętościowej (rys. 4.3.23.b) stanowi większy obszar niż obliczony 8 procent w stosunku do ponad 90-ciu fazy  $\gamma$ .



**Rysunek 4.3.23.** Wyniki badań EBSD próbek spiekanych w atm. Ar-H<sub>2</sub>: a) mapa orientacji krystalograficznej ziarn, b) mapa udziału faz  $\gamma$  i  $\epsilon$ , c) udział poszczególnych faz oraz odwrotne figury biegunowe, d) mapa jakościowa badanego obszaru (IQ).

W materiałach spiekanych w atmosferze azot-wodór wykryto trzy fazy. Oprócz wcześniej wymienionych faz potwierdzono występowanie wydzielań  $\text{Cr}_2\text{N}$  widocznych w postaci małych lametek w osnowie fazy  $\gamma$ . Sumaryczny udział faz  $\epsilon$  i  $\text{Cr}_2\text{N}$  obserwowanych w obszarze przedstawionym na rys. 4.3.24. nie przekracza 2%.



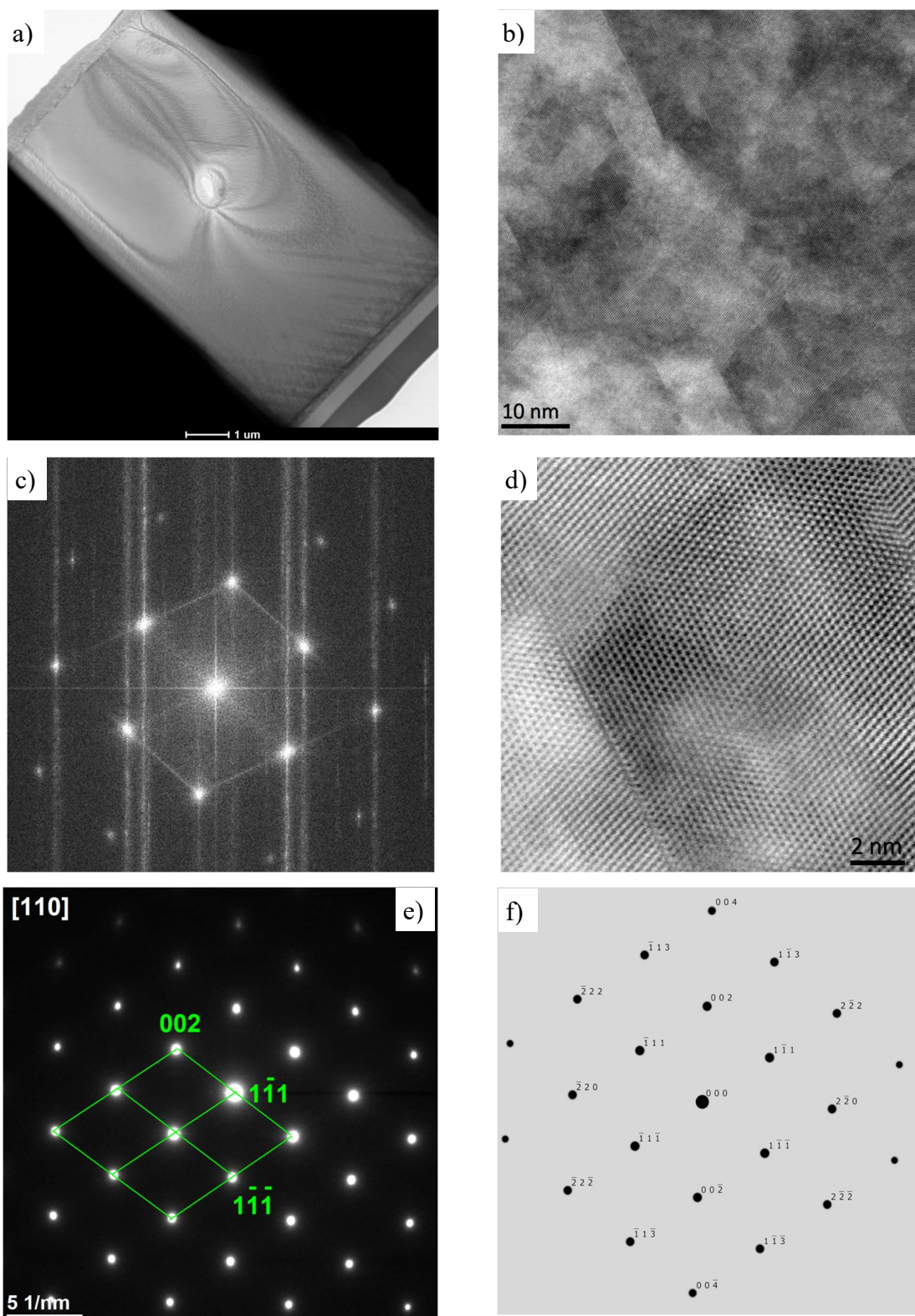
**Rysunek 4.3.24.** Wyniki badań EBSD próbek spiekanych w atm.  $\text{N}_2\text{-H}_2$ : a) analizowany obszar, b) mapa orientacji krystalograficznej ziarn, c) udział poszczególnych faz oraz odwrotne figury biegunowe, d) mapa udziału faz  $\gamma$ ,  $\epsilon$  i  $\text{Cr}_2\text{N}$ , e) mapa jakościowa badanego obszaru (IQ).



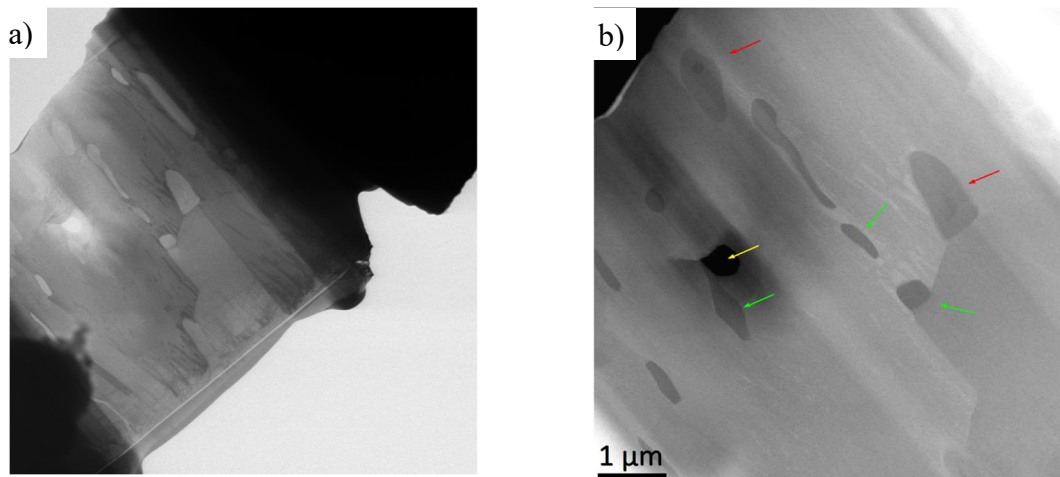
Wyniki badań struktury w mikroskopie transmisyjnym próbki spiekanej w atmosferze argon-wodór zostały przedstawione na rysunku 4.3.25. Na obrazie lamelki widoczna jest jednorodna budowa próbki poza otworem w środkowej części, który jest efektem preparatyki lamelki. Brak znacznych zmian kontrastu dyfrakcyjnego wskazuje, że zdjęcie obrazuje fragment jednego ziarna. Niewielkie zmiany kontrastu widoczne są w dolnej części próbki (prawdopodobnie związane z deformacją struktury w trakcie przygotowywania tj. wycinania próbki) oraz wokół otworu, gdzie również pojawiły się niewielkie odkształcenia. Materiał ma budowę krystaliczną (rys. 4.3.25b), co potwierdza transformata Fouriera FFT (rys. 4.3.25c). Obecność linii łączących refleksy wskazuje, że w sieci krystalicznej występują pasma poślizgu - obszary w sieci krystalicznej, wzdłuż których następuje przemieszczanie dyslokacji podczas deformacji plastycznej. Przykład widoczny jest na rysunku 4.3.25d. Pionowe linie na rysunku c to artefakt (efekt przesunięcia próbki w czasie akwizycji obrazu). Na podstawie dyfrakcji elektronowej z przesłoną selekcyjną SAED (rys. 4.3.25e) zidentyfikowano fazę gamma o sieci regularnej (Fm-3m), porównując z symulacją komputerową tej fazy w kierunku [110] (rys. 4.3.25f).

Wyniki badań struktury próbki spiekanej w atmosferze azot-wodór zostały przedstawione na rysunkach od 4.3.26 do 4.3.31. Na obrazie lamelki (4.3.26) widoczna jest niejednorodna budowa próbki. Poza otworem w środkowej części (żółta strzałka), który jest efektem preparatyki lamelki, widoczne są dwa rodzaje wydzieleni, których przykłady zostały oznaczone zielonymi i czerwonymi strzałkami (Rys. 4.3.26b). Głównym składnikiem fazowym próbki spiekanej w atmosferze  $N_2-5\%H_2$  jest faza kobaltu gamma (rys. 4.3.27). Oprócz przemieszczania się atomów wzdłuż określonych płaszczyzn i kierunków (pasm poślizgu) (rys. 4.3.28 a-d) obserwowane jest również powstawanie nanometrycznych listw fazy  $\epsilon$  (rys. 4.3.28 e, f). Jest to przykład często obserwowanej w stopach kobaltu przemiany martenzytycznej z fazy o wysokiej temperaturze (np. fcc) do fazy o niskiej temperaturze (np. hcp). Przemiana martenzytyczna charakteryzuje się zmianą struktury krystalicznej bez zmiany składu chemicznego (brak kontrastu Z na obrazach HAADF).

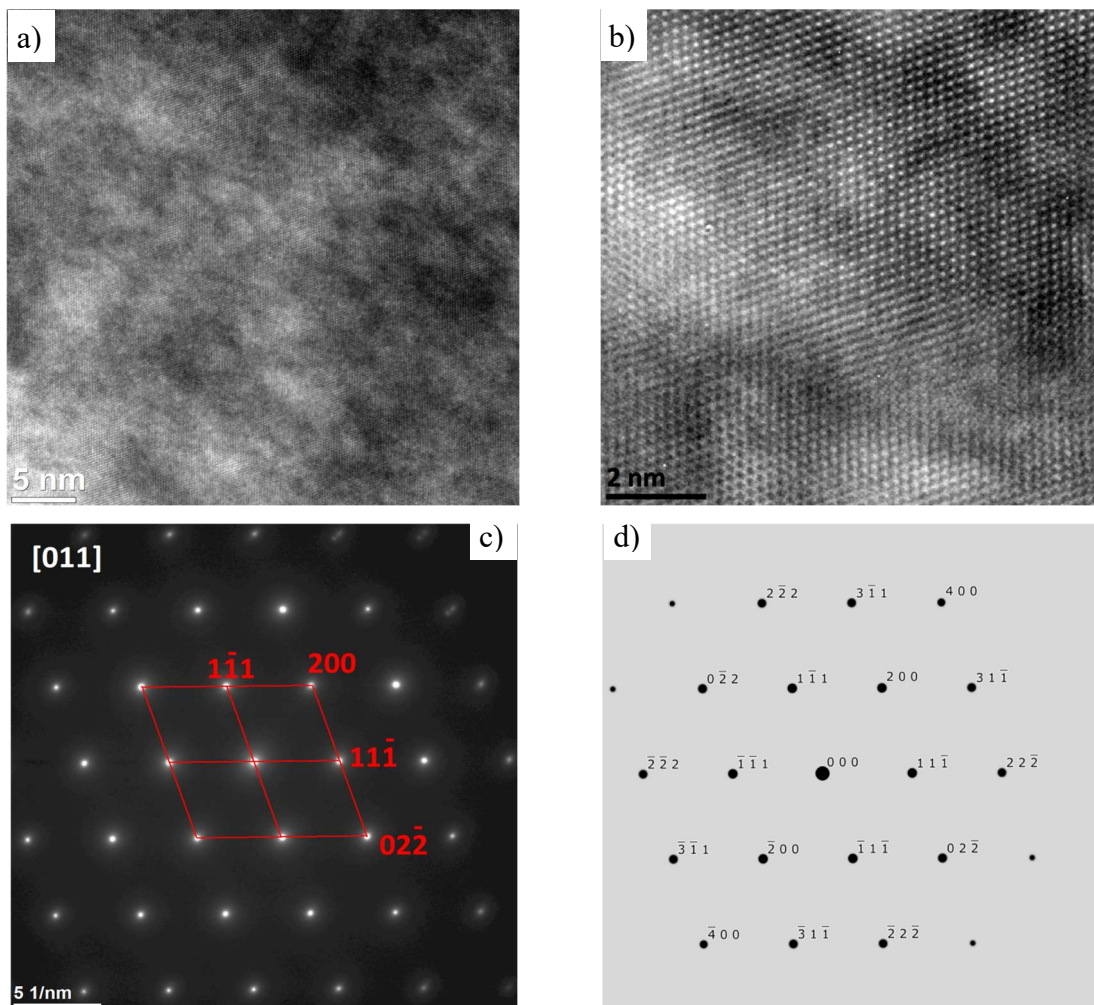
W badanej próbce występują wydzielenia CrN, zazwyczaj wydłużonego kształtu (rys. 4.3.29a). Ich rozmiar to ok. 0,5-1 mikrometra. Analiza EDS potwierdziła dominujący udział Cr (87%), oraz mniejszy udział Mo (11%) i Co (2%). Wydzielenie zawiera N, który niestety nie jest rejestrowany przez spektrometr EDS. Wydzielenie ma strukturę krystaliczną (rys. 4.3.29c), co potwierdza transformata FFT (rys. 4.3.29d).



**Rysunek 4.3.25.** Struktura próbki spiekanej w atm. Ar-H<sub>2</sub>: a) widok lamelki, b) obraz STEM-BF, c) transformata Fouriera obrazu z rys. b, d) obraz STEM-BF, e) dyfrakcja elektronowa z przesłoną selekcyjną SAED, f) symulacja komputerowa fazy gamma w kierunku [110].



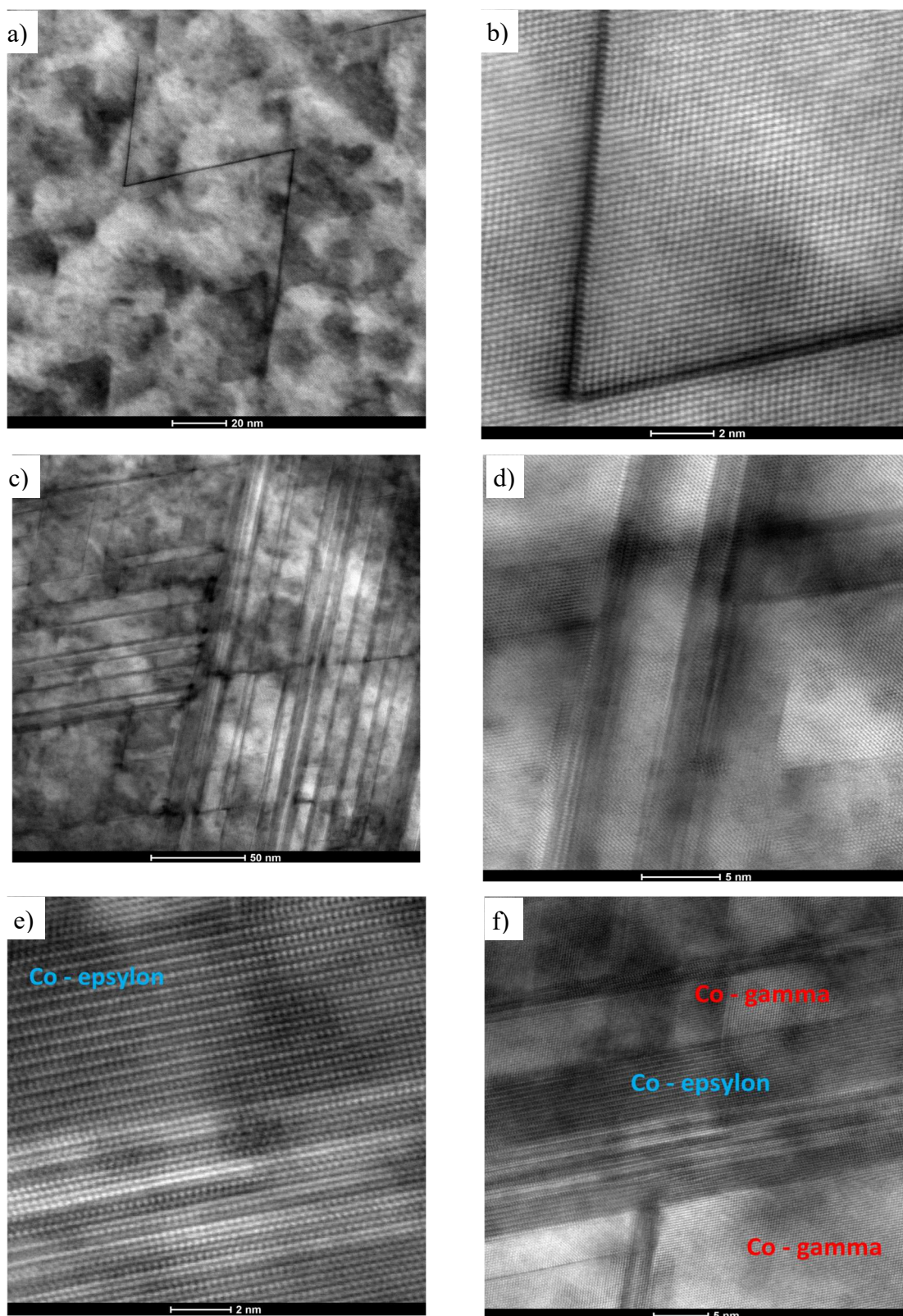
**Rysunek 4.3.26.** Struktura próbki spiekanej w atm.  $N_2-H_2$ : a) Widok lamelki, b) obraz STEM-HAADF z oznaczeniem wydzieleń azotków chromu CrN (zielone strzałki), wydzieleń  $Co_7Cr_8$  (czerwone strzałki) oraz dziury powstałej w trakcie preparatyki (żółta strzałka).



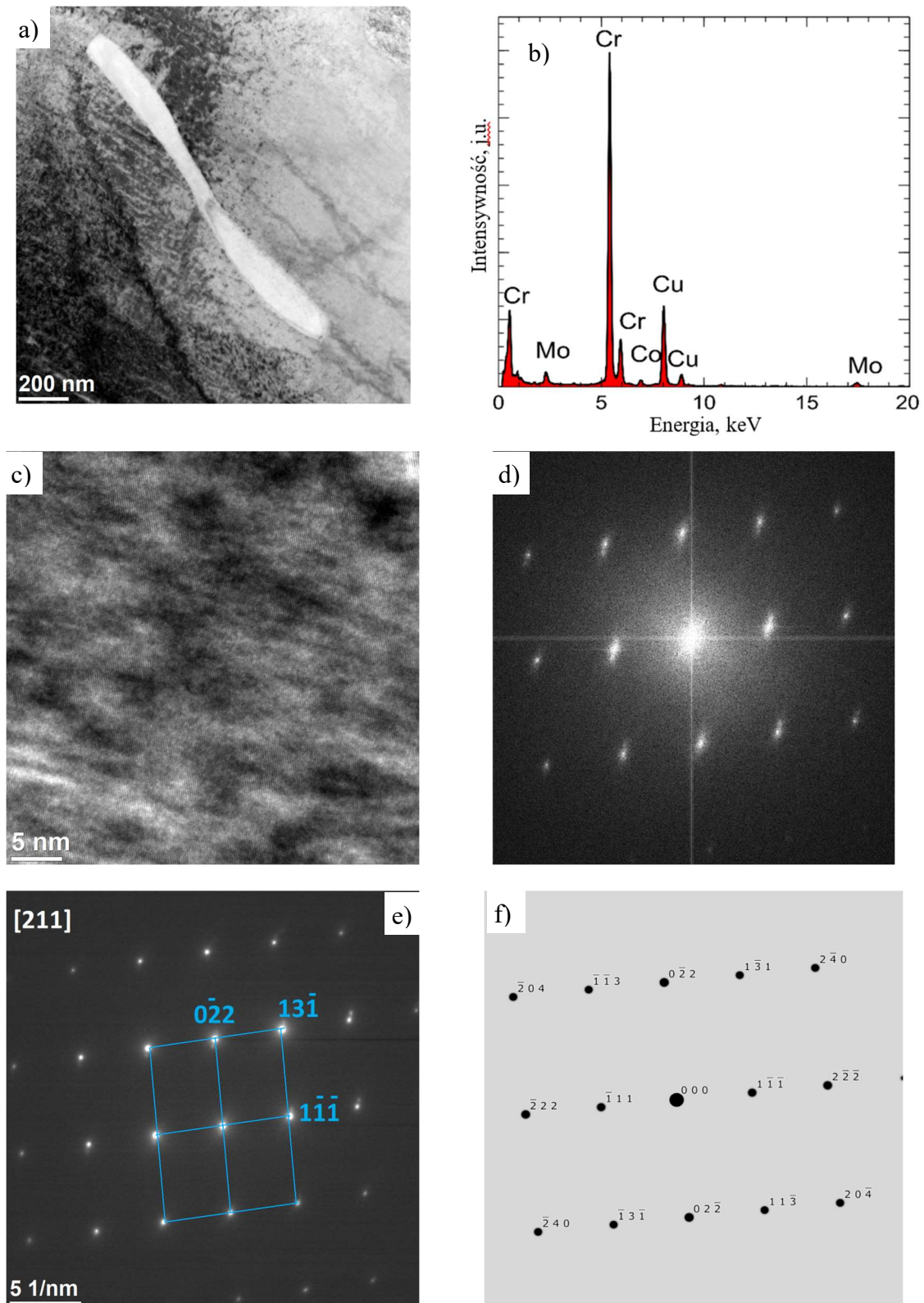
**Rysunek 4.3.27.** Struktura próbki spiekanej w atmosferze  $N_2-5\%H_2$ : a) obraz TEM, b) obraz HR TEM, c) dyfrakcja elektroniczna z przesłoną selekcyjną SAED, d) symulacja komputerowa fazy gamma w kierunku [011].

Identyfikacja fazowa została dokonana na podstawie dyfrakcji elektronowej SAED (rys. 4.3.29e) i jej porównania z symulacją komputerową dyfrakcji elektronowej fazy CrN w kierunku [211] (rys. 4.3.29f). W próbce występują również mikrometryczne wydzielania typu core-shell (przykład na rys. 4.3.30). Zarodek stanowi azotek chromu CrN, natomiast otoczka obok Cr (50%) zawiera Co (40%), Mo (8%) i Si (2%). Identyfikacja fazowa została dokonana na podstawie dyfrakcji elektronowej SAED (rys. 4.3.30c) i jej porównania z symulacją komputerową dyfrakcji elektronowej fazy sigma w kierunku [110] (rys. 4.3.30d).

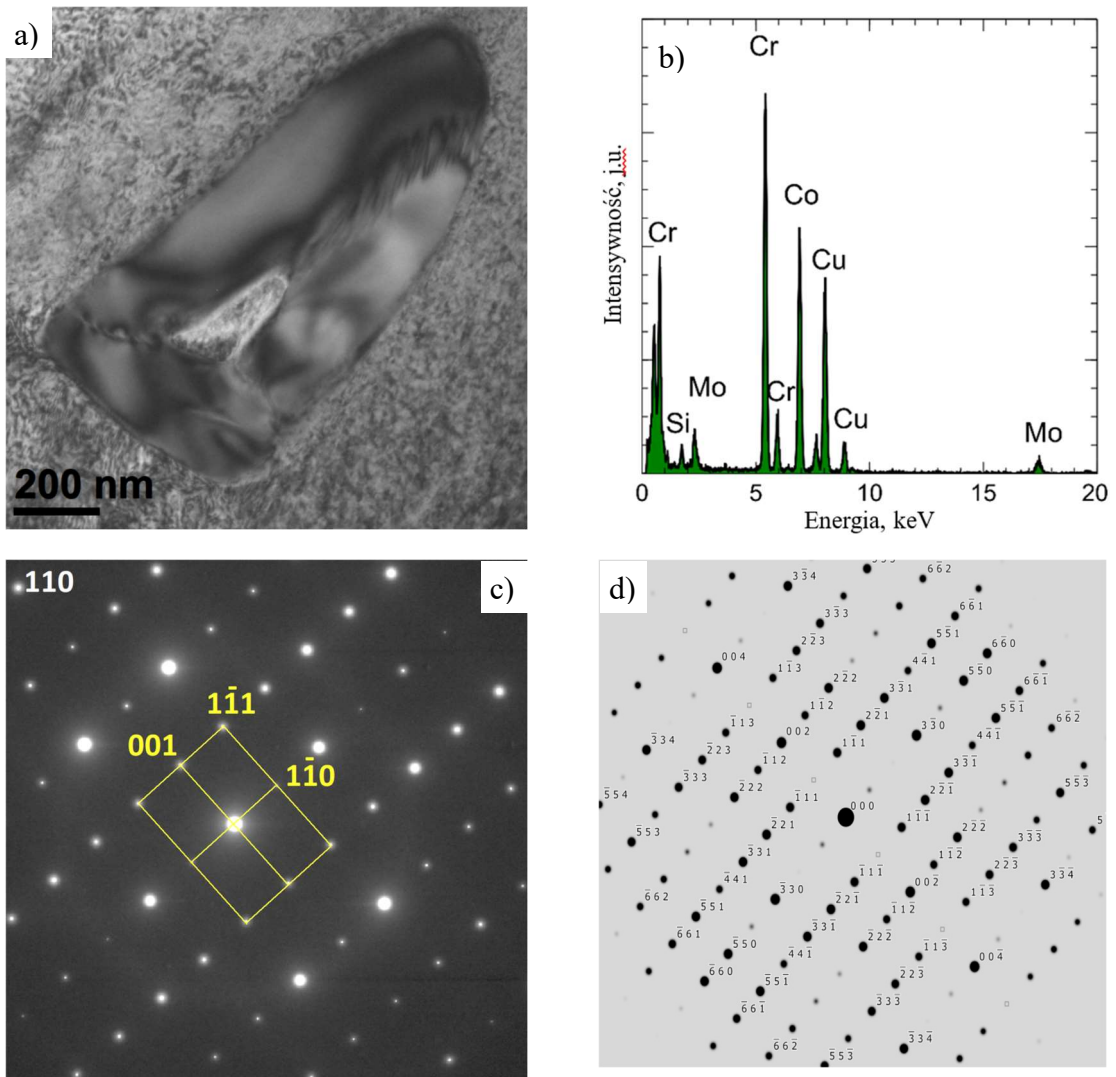
Wyniki badań rentgenowskich wykonanych dla materiałów spiekanych w atmosferze  $N_2-5\%H_2$  oraz  $Ar-5\%H_2$  w temperaturze  $1350^\circ C$  przedstawiono na rys. 4.3.32. Względny udział fazy gamma wyznaczono na podstawie analizy intensywności głównych refleksów wg wzoru 4.2. W próbce spiekanej w atmosferze azot-wodór udział fazy  $\gamma$  wynosi prawie 75%. Ten duży udział jest wynikiem atmosfery bogatej w azot, który stabilizuje występowanie fazy  $\gamma$  i powoduje wydzielanie się azotków  $Cr_2N$ , które umacniają spiek [97]. Fazy tej nie można jednoznacznie zidentyfikować na dyfraktogramie jednak niewielki refleks pojawiający się przy kącie  $49,5^\circ$  pochodzi najprawdopodobniej od płaszczyzny (111) fazy  $Cr_2N$  o największej intensywności. Ponadto została ona zidentyfikowana innymi metodami dyfrakcyjnymi. Po spiekaniu w atmosferze argon-wodór udział fazy  $\gamma$  wyniósł jedynie 32%. Należy zaznaczyć, że warunki spiekania w obu przypadkach były takie same, a zaprogramowany czas chłodzenia z temperatury  $1350^\circ C$  do temperatury otoczenia wynosił 2h. W rzeczywistości podczas chłodzenia w zakresie temperatury od  $600$  do  $25^\circ C$  czas ten był dłuższy z uwagi na dobrą izolację pieca i jego bezwładność temperaturową. Różnica składu fazowego musi być zatem spowodowana jedynie zmianą zastosowanej mieszanki gazów ochronnych.



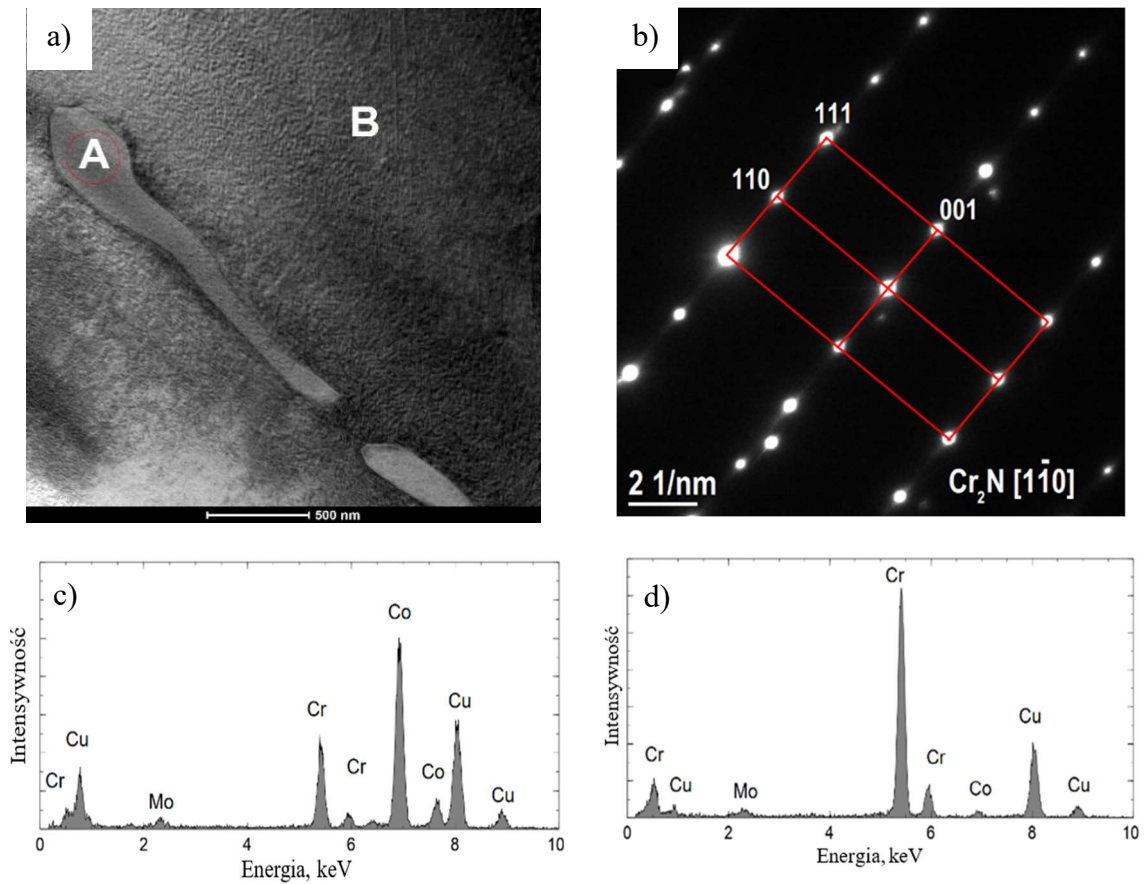
**Rysunek 4.3.28.** Struktura próbki spiekanej w atmosferze  $N_2-5\%H_2$ : a) – d) obrazy STEM-BF, pasma poślizgu; e)-f) struktura obszaru zawierającego fazę  $\epsilon$  powstałą w wyniku przemiany martenzytycznej.



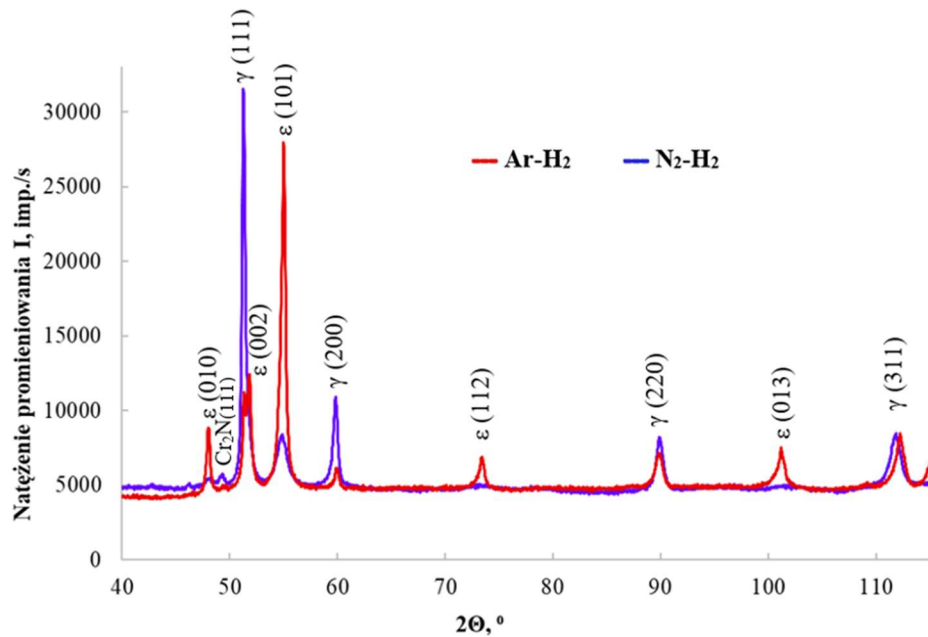
**Rysunek 4.3.29.** Struktura wydzielenia CrN w próbce spiekanej w atmosferze  $N_2-5\%H_2$ : a) obraz TEM, b) widmo EDS, c) obraz HR TEM oraz d) jego transformata FFT, e) dyfrakcja elektronowa z przesłoną selekcyjną SAED, f) symulacja komputerowa fazy CrN w kierunku [211].



**Rysunek 4.3.30.** Struktura próbki spiekanej w atmosferze  $N_2$ -5% $H_2$ : a) obraz TEM, b) widmo EDS, c) dyfrakcja elektronowa z przesłoną selekcyjną SAED, d) symulacja komputerowa fazy sigma  $Co_7Cr_8$  w kierunku  $[110]$ .



**Rysunek 4.3.31.** Próbkę spiekana w atmosferze N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>: a) podłużne wydzielania Cr<sub>2</sub>N – obraz STEM-BF, b) rozwiązanie dyfrakcji elektronicznej dla wydzielania A, c, d) widma EDS dla obszarów odpowiednio A i B.



**Rysunek. 4.3.32.** Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów spiekanych w różnych atmosferach w temperaturze 1350°C.



#### 4.4. Wyniki badań materiałów wytwarzanych technologią SLM

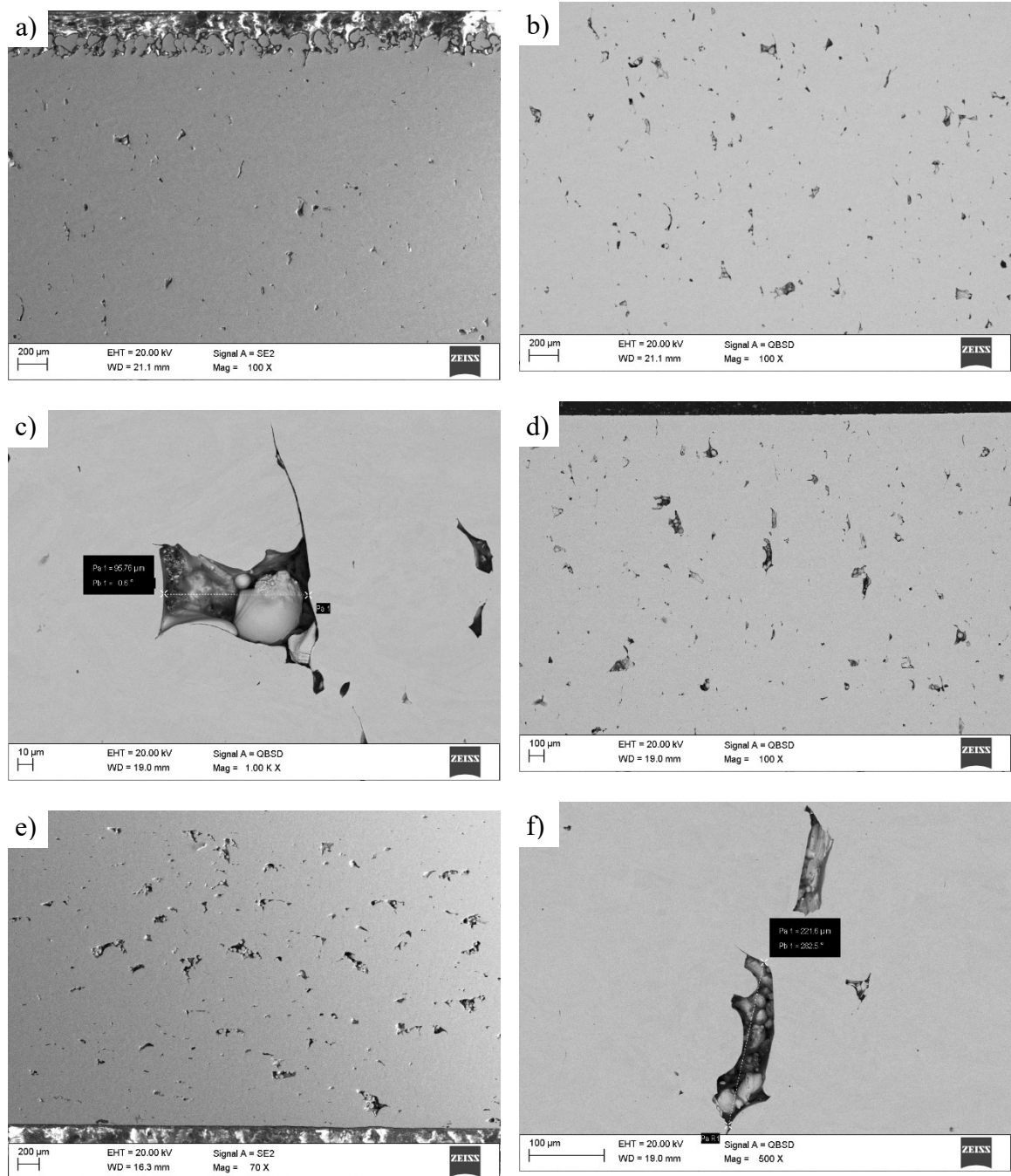
Wyniki badań doboru warunków wytwarzania technologią SLM materiału badawczego zostały dobrane eksperymentalnie celem wyprodukowania materiału o jak największej gęstości, tj. najbliższej maksymalnej gęstości rzeczywistej stopu Co-Cr-Mo. Zostały one wybrane na podstawie analizy danych podawanych w literaturze. Przykładowy zakres wartości wybranych parametrów przedstawia tablica 4.4.1.

**Tablica 4.4.1.** Stosowane parametry wytwarzania stopów Co-Cr-Mo w technologii SLM [45, 49, 186, 209].

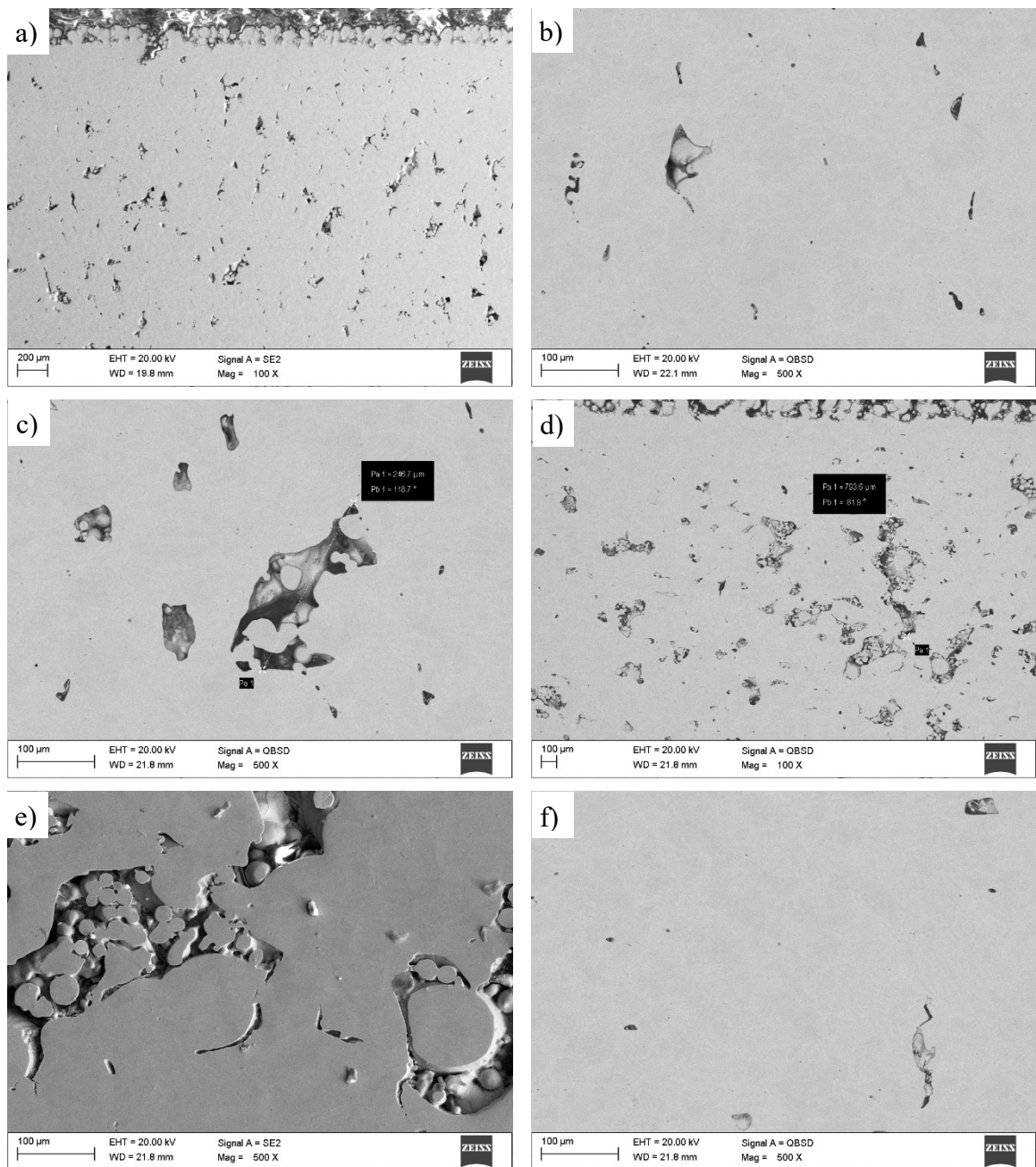
Stop Co-Cr-Mo	Wybrane parametry procesu SLM
rozmiar proszku 5-45 $\mu\text{m}$	Moc lasera: 190 – 200 W
	Prędkość skanowania: 50 – 800 mm/s (do 7000 mm/s)
	Grubość warstwy: 0,02 - 0,075 mm
	Średnica wiązki lasera: 0,15 - 0,2 mm
	Odległość między liniami skanowania: 0,1 – 0,3 mm

Z uwagi na różnice w strukturze i własnościach materiałów po spiekaniu w atmosferze zawierającej azot lub argon zarówno prasowanych jak i formowanych wtryskowo, w technologii SLM również zastosowano gaz Ar i N<sub>2</sub>. Mimo, że producent proszku zaleca spiekanie w atmosferze argonu, założono, że istnieje możliwość powstawania faz bogatych w azot podczas topienia proszku laserem w osłonie N<sub>2</sub>. Po wytworzeniu pierwszej serii próbek wykonano w pierwszej kolejności badania strukturalne żeby potwierdzić tą tezę. Niestety badania struktury materiałów wytwarzanych w atmosferze N<sub>2</sub> nie ujawniły występowania azotków typowych dla spieków prasowanych lub formowanych wtryskowo i spiekanych w atmosferze bogatej w azot. Badania struktury w mikroskopie SEM pierwszej wytworzonej serii próbek wykazały występowanie licznych porów na zglądach podłużnych i poprzecznych niezależnie od atmosfery spiekania. Na rysunku 4.4.1.a widoczny jest przekrój poprzeczny próbki wytwarzanej w atmosferze Ar z nieszlifowaną warstwą wierzchnią o dużej porowatości. Na przekroju podłużnym (rys. d) można zaobserwować gładką powierzchnię próbki. Jest to wynikiem odcinania próbki od podpór i konieczności jej szlifowania. Bezpośrednio po wytwarzaniu wszystkie powierzchnie charakteryzują się wysoką chropowatością i często porowatością warstwy wierzchniej. Produkty wytwarzane

w technologii SLM generalnie poddawane są piaskowaniu, aby usunąć cząstki proszku które są zgrzane z powierzchnią wyrobu.



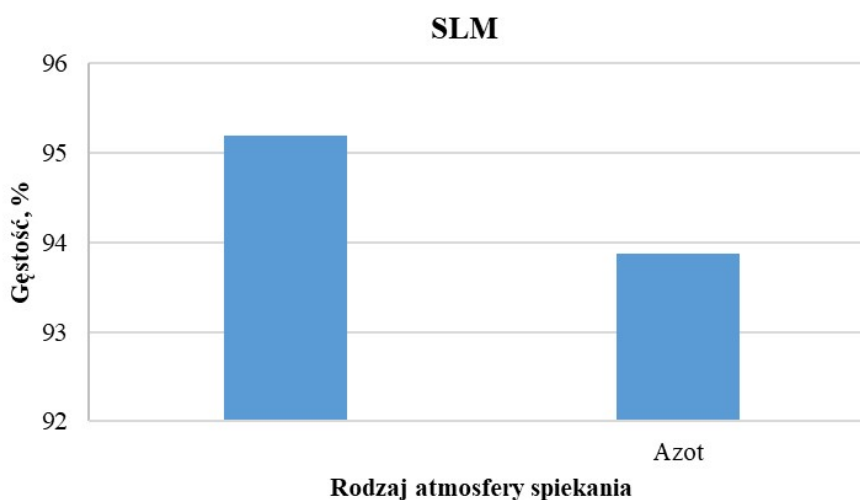
**Rysunek 4.4.1.** Struktura materiałów wytwarzanych w technologii SLM w atmosferze argonu (parametry wytwarzania: moc180 [W], prędkość skanowania: 500 [mm/s]): a) przekrój poprzeczny z widoczną porowatą warstwą wierzchnią, b) przekrój poprzeczny – środek próbki, c) przekrój poprzeczny – widoczny por, d) przekrój podłużny z widoczną powierzchnią górną, e) przekrój podłużny z widoczną powierzchnią dolną, f) przekrój podłużny – widoczny por.



**Rysunek 4.4.2.** Struktura materiałów wytwarzanych w technologii SLM w atmosferze azotu (parametry wytwarzania: moc180 [W], prędkość skanowania: 500 [mm/s]): a) przekrój poprzeczny z widoczną porowatą warstwą wierzchnią, b) przekrój poprzeczny – środek próbki, c) przekrój poprzeczny – widoczny por, d) przekrój podłużny z widoczną powierzchnią górną, e) przekrój podłużny – luźne cząstki występujące w dużych porach, f) przekrój podłużny – obszar o małej porowatości.

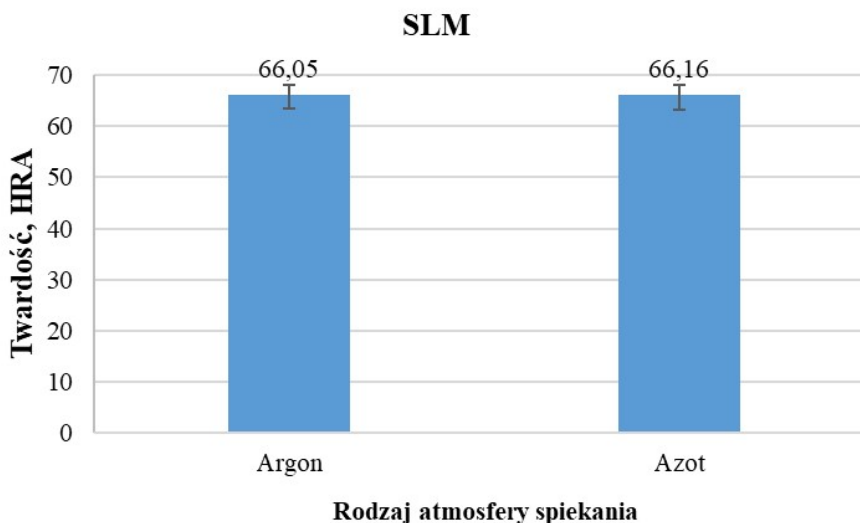
Niezależnie od kierunku przygotowanego zglądu metalograficznego w badanych materiałach występują duże nieprzetopione obszary, które w efekcie tworzą pory o wielkości ponad  $200\mu\text{m}$  (rys. f). Obserwując zglądy metalograficzne materiałów wytwarzanych w atmosferze  $\text{N}_2$ , wydaje się, że porowatość ich jest jeszcze większa. Na rysunku 4.4.2.d długość nieprzetopionej strefy wynosi niecałe  $800\mu\text{m}$ . Mimo to gęstość tych materiałów jest porównywalna. Duże nieprzetopione obszary nie są raczej efektem segregacji proszku i brakiem małych cząstek wypełniających pory pomiędzy dużymi. Innym powodem może być wyginanie się długich próbek pod wpływem silnych naprężeń cieplnych, lecz badanie gęstości małych i dużych próbek nie wykazało żadnej różnicy. Ponadto w tym samym materiale występują obszary zarówno o wysokiej porowatości jak i prawie lite (rys. 4.4.2. odpowiednio e i f). Niewątpliwie proszek ten ulega segregacji. Czym więcej procesów technologicznych tym mniejszy udział najmniejszych cząstek, czego powodem jest efekt odpryskiwania i powstawania chmur proszku podczas procesu SLM. Efekt ten powoduje, że złożę proszku z czasem ubożeje o mniejsze frakcje cząstek. Do mechanizmów powodujących unoszenie się drobnych cząstek proszku należą gwałtowne zjawiska termiczne, parowanie materiału oraz ruch gazu atmosfery ochronnej. Cząstki te nie wracają do złoża, co wynika z ich usuwania przez system filtracyjny lub ich osadzania się w komorze urządzenia. W konsekwencji, z czasem złożę proszku może zawierać tylko większe cząstki co wpływa na jakość powierzchni, precyzję wymiarową wytworzonego elementu czy też jednorodność przetapianych warstw [205]. Aby temu procesowi zapobiegać należy mieszać proszek nowy z używanym w celu przywrócenia odpowiedniego rozkładu cząstek. Jednak z uwagi na dużą objętość zasobnika urządzenia i małą powierzchnię stolika wynoszącą  $125\text{cm}^2$ , jednorazowo możliwe jest wytworzenie jedynie kilku próbek, zwłaszcza w kształcie wiosełek, które są relatywnie długie. Wymusza to konieczność przesiewania i stosowania tego samego proszku kilka razy, zwłaszcza z powodu jego wysokiego kosztu. Źródłem porowatej struktury próbek badawczych może być również nierównomierny rozkład proszku podczas nanoszenia kolejnej jego warstwy w procesie wytwarzania. Powodem tego jest wypaczanie się wytworzonego elementu (rysunek 3.6) pod wpływem indukowanych procesem SLM resztkowych naprężeń cieplnych. Rekler, odpowiedzialny za równomierne rozprowadzanie proszku, napotyka problemy, gdy powierzchnia części jest zdeformowana, co prowadzi do niejednorodnej grubości warstwy proszku. Może to skutkować miejscowymi niedoborami materiału lub nadmiarami proszku, co ma negatywny

wpływ na jakość wyrobu końcowego [62, 202,]. Mimo braku wydzielenia azotków w uzyskanych próbkach kontynuowano badania i wytworzono kolejną serię próbek w atmosferze zarówno Ar jak i N<sub>2</sub> przy innych ustawieniach parametrów wytwarzania (tablica 3.5), celem uzyskania bardziej litego materiału. Wyniki badań gęstości metodą hydrostatyczną tych materiałów ujawniły, że ich gęstość jest niestety niższa od gęstości teoretycznej stopu (8,3 g/cm<sup>3</sup>) i nie zależy ona od zastosowanej atmosfery (rys. 4.4.3.).



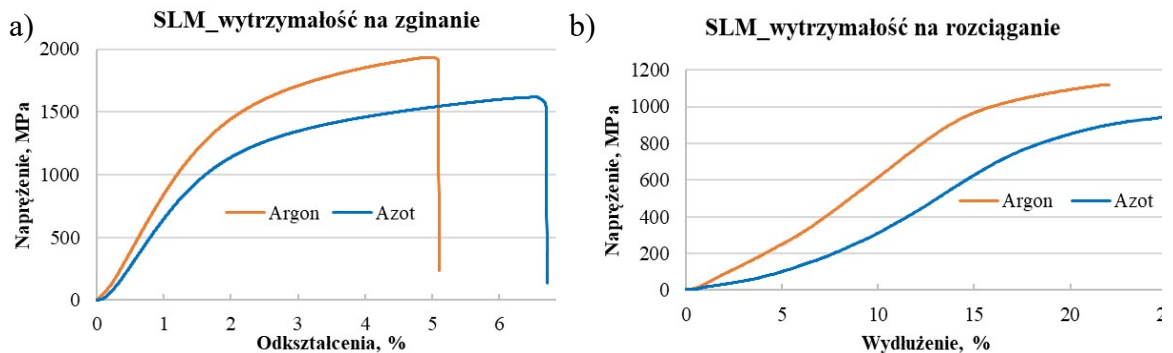
**Rysunek 4.4.3.** Gęstość próbek wytworzonych technologią SLM w różnych atmosferach.

Twardość obu materiałów jest bardzo zbliżona co świadczy, że nie zależy od zastosowanej atmosfery wytwarzania. Średnia różnica twardości między materiałem wytwarzanym w atmosferze argonu i azotu wynosi 0,1 HRA (rysunek 4.4.4.).



**Rysunek 4.4.4.** Twardość próbek wytworzonych technologią SLM w różnych atmosferach.

Własności mechaniczne wytworzonych materiałów zbadano stosując metodę zginania trójpunktowego oraz statycznego rozciągania. Przedstawione na rysunku 4.4.5 wykresy wytrzymałości na zginanie próbek wytwarzanych w atmosferze Ar, charakteryzują się większymi wartościami  $R_g$  oraz odkształceniem w stosunku do materiałów wytwarzanych w atmosferze  $N_2$ . Jednak podane w tabelicy 4.4.1. wartości średnie wskazują, że generalnie wytrzymałość na zginanie materiałów wytwarzanych w atmosferze Ar jest wyższa zaś odkształcenie niższe w stosunku do materiałów wytwarzanych w  $N_2$ . Podobna zależność występuje podczas rozciągania. Materiały wytwarzane w atmosferze Ar posiadają wyższą wytrzymałość na rozciąganie lecz mniejsze wydłużenie w stosunku do materiałów wytwarzanych w atmosferze  $N_2$ . Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie charakteryzują się małym rozrzutem niezależnie od atmosfery wytwarzania. Wyniki badań zostały przedstawione na rysunkach 4.4.5 a) i b) oraz w tabelicy 4.4.2. Wytrzymałość zarówno na zginanie jak i na rozciąganie jest większa w przypadku próbek wytwarzanych w atmosferze argonu i wynosi odpowiednio 1933 i 1120MPa. Obserwuje się również zależność odkształcenia/wydłużenia względem wytrzymałości – próbki wytworzone w atmosferze argonu charakteryzują się mniejszą wartością tych parametrów niż próbki wytworzone w atmosferze azotu.



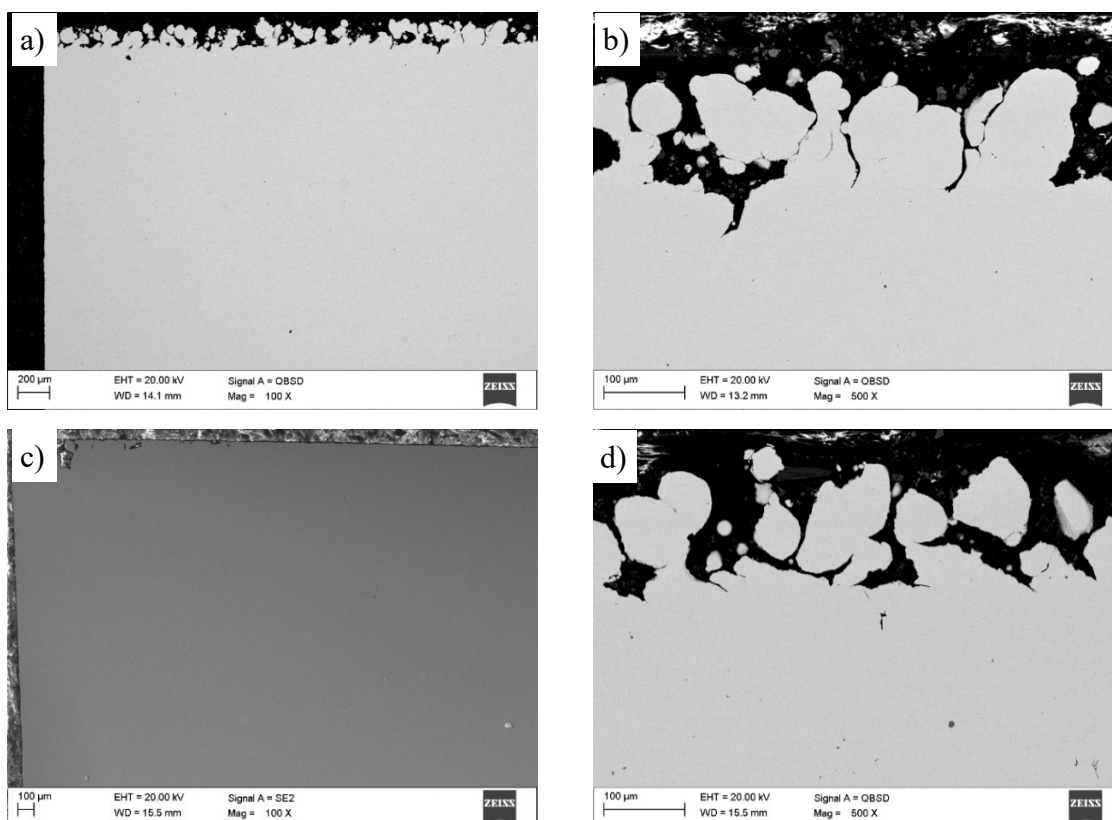
**Rysunek 4.4.5.** Wyniki próby wytrzymałości na zginanie i rozciąganie próbek wytwarzanych technologią SLM w atmosferze Ar i  $N_2$ .

**Tablica 4.4.2.** Zestawienie uśrednionych wartości parametrów odczytanych na podstawie krzywych uzyskanych podczas prób wytrzymałościowych próbek wytwarzanych technologią SLM w atmosferze argonu i azotu.

SLM		Atmosfera	
Metoda określająca własności wytrzymałościowych materiałów	Parametr	Ar	N <sub>2</sub>
		Próba zginania	Wytrzymałość na zginanie R <sub>g</sub> , MPa
Odkształcenie ε <sub>fM</sub> , %	4,98		6,5
Odkształcenie ε <sub>fB</sub> , %	5,09		6,7
Próba rozciągania	Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> , MPa	1120	935
	Wydłużenie A <sub>gt</sub> , %	22	25
	Wydłużenie A, %	22	25

gdzie: ε<sub>fM</sub> – odkształcenie zginające odpowiadające wytrzymałości na zginanie, ε<sub>fB</sub> – odkształcenie zginające przy złamaniu, A<sub>gt</sub> – wydłużenie przy maksymalnej sile, A – wydłużenie przy zerwaniu.

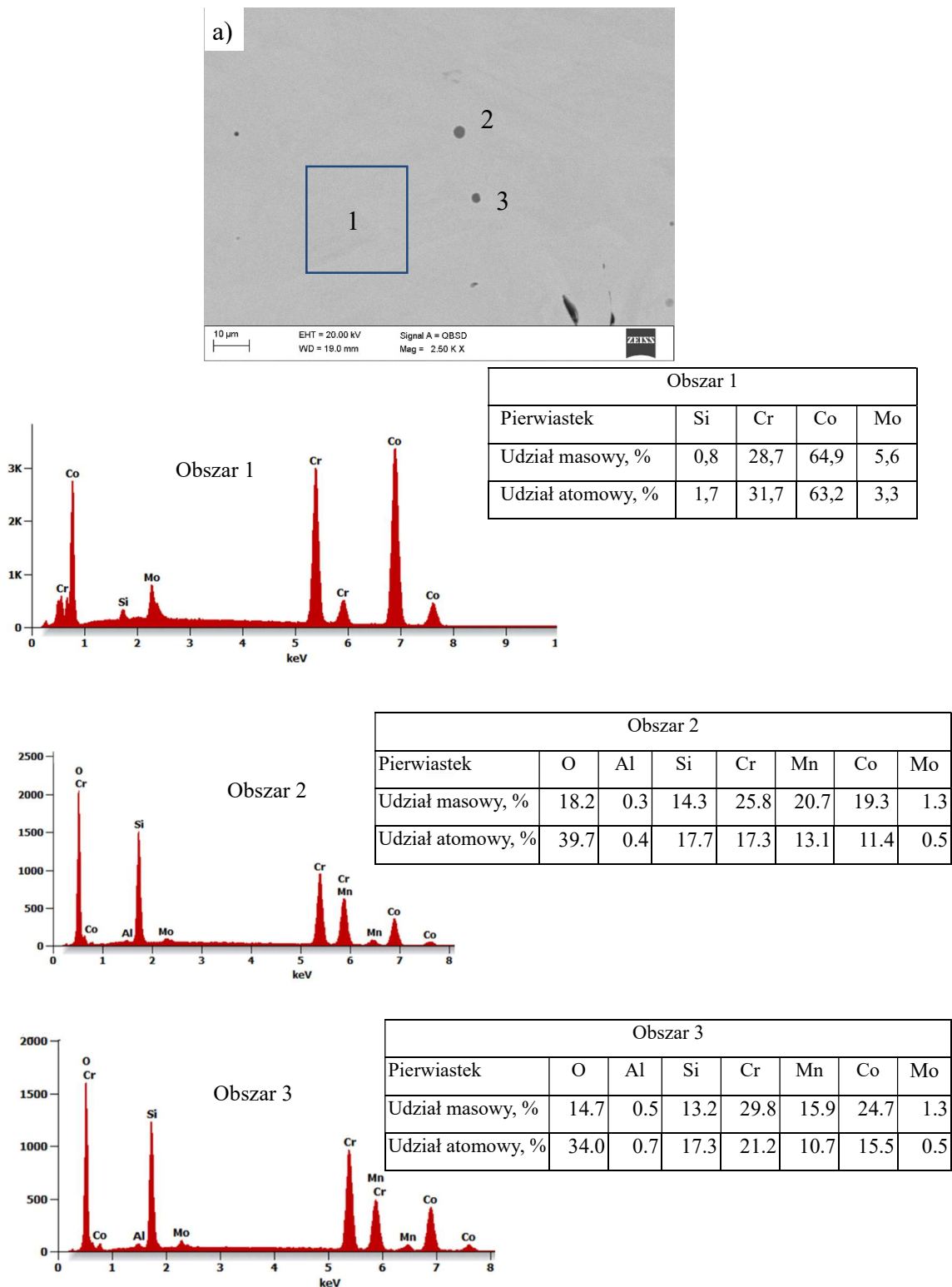
Badania strukturalne kolejnych wytworzonych w technologii SLM próbek dowodzą, że nie są one porowate a jedynie warstwa wierzchnia charakteryzuje dużą chropowatością i lokalnie występującymi porami, co przedstawiono na rysunku 4.4.6. Niezależnie od zastosowanej atmosfery, skład chemiczny wytworzonych materiałów jest podobny oraz podobny do zastosowanego proszku (rys. 4.4.7 i 4.4.8). Przykładowo badania składu chemicznego materiału wytwarzanego w Ar w mikroobszarach wykazały, że odpowiada on składowi chemicznemu dostarczonych proszków – obszar 1 rys. 4.4.7. Oprócz tego w strukturze materiału występują tlenki (obszar 2 i 3). Analiza składu chemicznego w materiale wytwarzanym w atmosferze N<sub>2</sub> nie wykazała występowania tego pierwiastka w osnowie ani w wydzieleniach. Skład chemiczny jest podobny do materiału spiekanego w Ar oraz proszku. Pozostałe analizowane obszary to również tlenki co przedstawiono na rysunku 4.4.8. – obszar 2 i 3. Zidentyfikowane pierwiastki takie jak Al oraz Ti mogą występować w tym stopie, a ich udział maksymalny nie powinien przekraczać 0.1% [177].



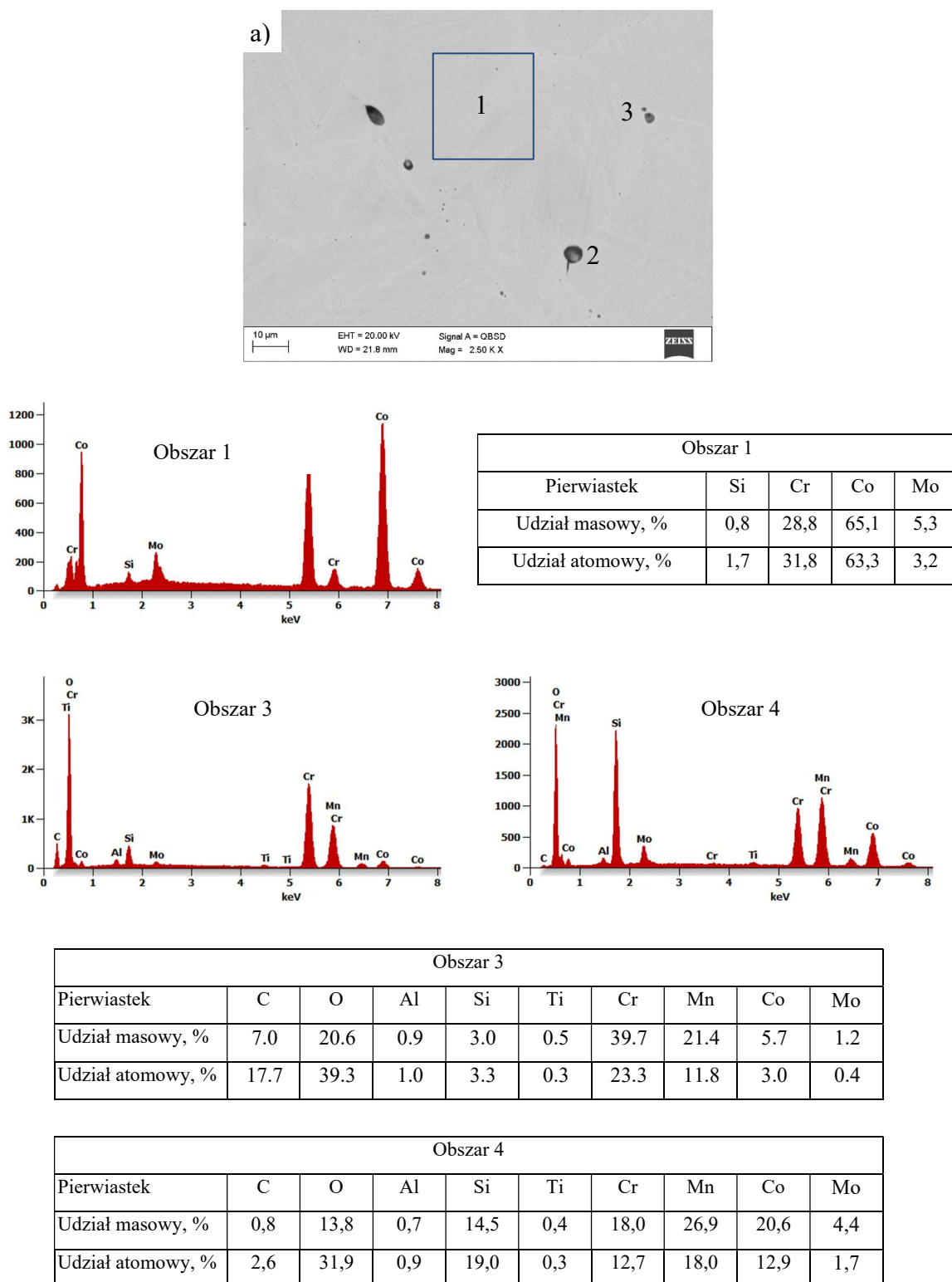
**Rysunek 4.4.6.** Struktura pierwszych materiałów wytwarzanych w technologii SLM (moc180 [W], prędkość skanowania: 150 [mm/s]): w atmosferze argonu a, b) i azotu c, d).

Mimo braku azotu badania wykonane metodą rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej materiałów wytwarzanych w technologii SLM w różnych atmosferach przedstawione na rysunku 4.4.9., wykazały że refleksy od płaszczyzn (111) i (200) fazy  $\gamma$  są wyższe w stosunku do tych samych refleksów pochodzących od próbki wytwarzanej w Ar. Zidentyfikowana na podstawie zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych faza  $\gamma$ , stanowi dominujący składnik otrzymanych spieków wytworzonych zarówno w atmosferze azotu jak i argonu. Skład fazy  $\gamma$  został obliczony na podstawie wzoru 4.2 wynosi 78% dla atmosfery azotu i 70% dla atmosfery argonu. Na podstawie analizy dyfraktogramów nie stwierdzono występowania innych faz oprócz  $\gamma$  i  $\epsilon$ . Mimo tego, że nie stwierdzono występowania azotu w strukturze materiału metodą analizy rentgenowskiej w mikroobszarach, najprawdopodobniej atmosfera azotu powoduje stabilizację fazy gamma podczas wytwarzania próbek metodą SLM. Wyższy udział plastycznej fazy gamma w próbkach wytwarzanych w atmosferze azotu powoduje, że materiał nie jest tak wytrzymały na zginanie i rozciąganie ale jest bardziej plastyczny, co potwierdziły wyniki badań własności wytrzymałościowych.

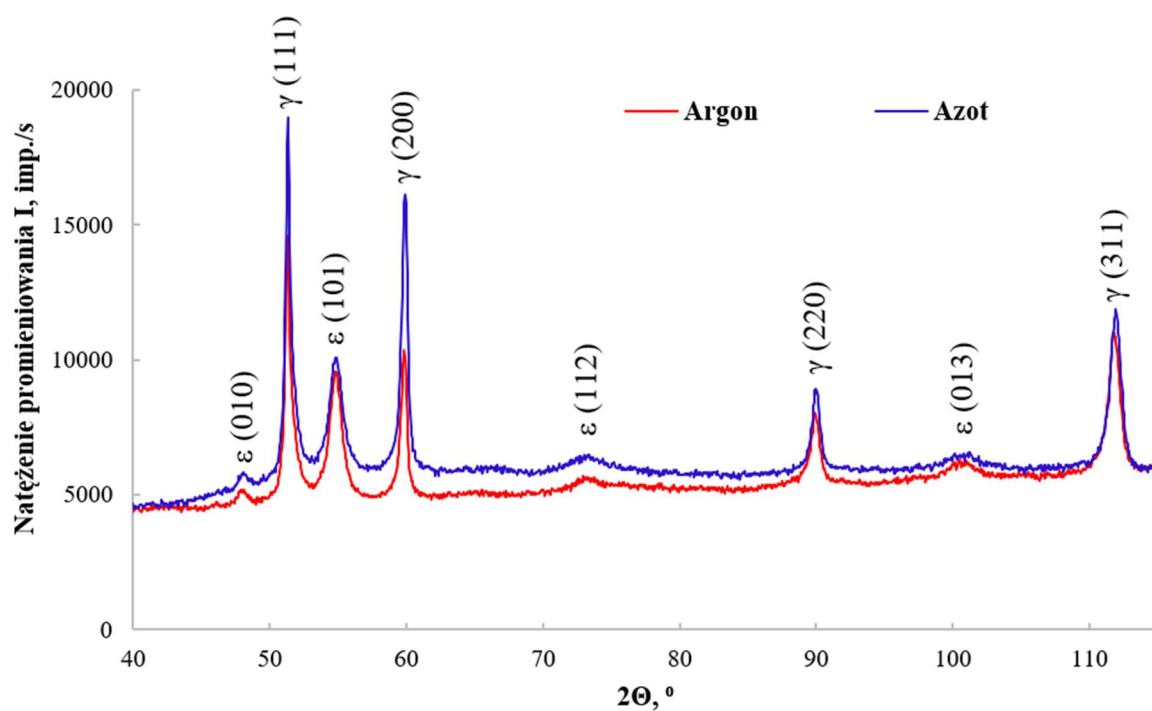




**Rysunek 4.4.7.** a) Struktura materiału wytworzonego w technologii SLM w atmosferze argonu oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku *a* wraz z wynikami analizy ilościowej.



**Rysunek 4.4.8.** a) Struktura materiału wytworzonego w technologii SLM w atmosferze azotu oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a wraz z wynikami analizy ilościowej.

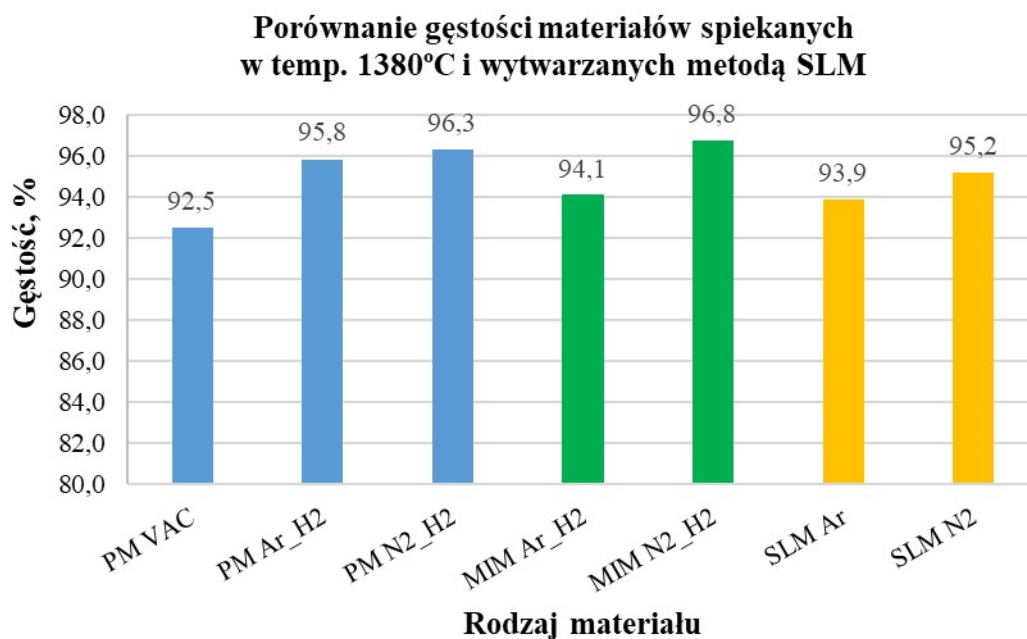


**Rysunek 4.4.9.** Porównanie dyfraktogramów uzyskanych z próbek spiekanych technologią SLM w atmosferze argonu i azotu.

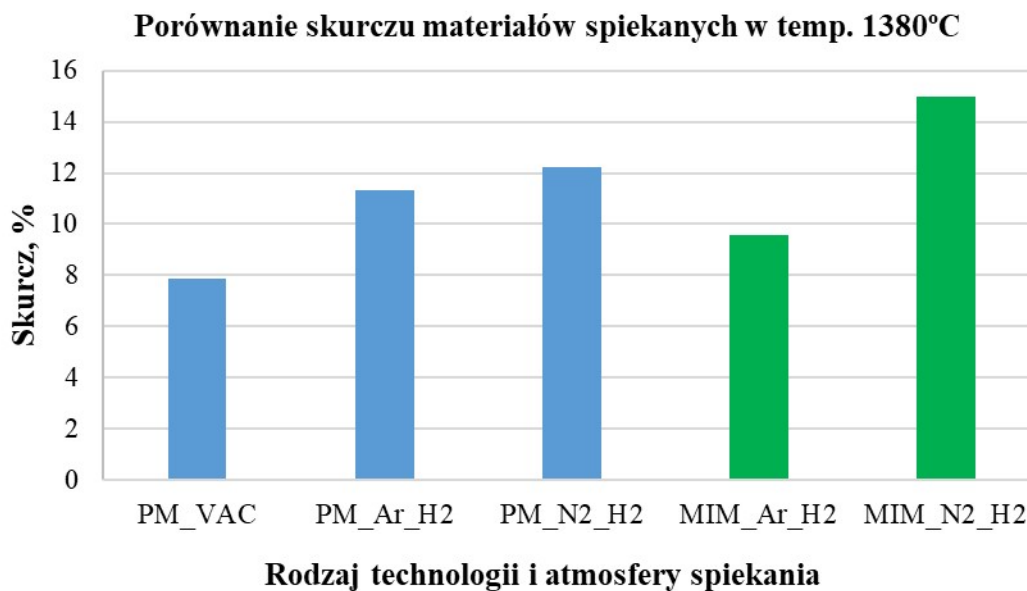
#### **4.5. Porównanie własności badanych materiałów po wytwarzaniu**

W niniejszym rozdziale dokonano porównania własności stopu Co-Cr-Mo wytwarzanego trzema technologiami. Wyniki zestawiono razem w celu dokonania ich szczegółowej analizy. Analizowano badania gęstości, skurczu, twardości oraz wytrzymałości na zginanie i rozciąganie otrzymanych materiałów, czyli kluczowych cechach decydujących o przydatności stopu m.in. w zastosowaniach biomedycznych. Dokonano również porównania wyników XRD w celu wykazania różnic w rozkładzie faz między materiałami wytwarzanymi różnymi technologiami. W rozdziale przedstawiono również wyniki dodatkowych badań trybologicznych oraz odporności na korozję, które to mają kluczowe znaczenie w aplikacjach biomedycznych, zwłaszcza w przypadku implantów narażonych na obciążenia mechaniczne i kontakt z płynami ustrojowymi. Materiał, który uzyskał najlepsze własności mechaniczne tj. wytworzone przez prasowanie i spiekanie oraz technologią SLM poddano obróbce cieplnej: przesycaniu i starzeniu, celem modyfikacji parametrów wytrzymałościowych, Obrobione cieplnie materiały poddano statycznej próbie rozciągania.

Badania gęstości spieków przedstawione na rysunku 4.5.1 wykazały, że próbki spiekane w atmosferze azot-wodór i wytwarzane technologią SLM w atmosferze azotu, charakteryzują się większą gęstością niż materiał uzyskany w pozostałych atmosferach. Największą gęstość wykazały spieki po prasowaniu i formowaniu wtryskowym osiągając wartość około 96%, a w przypadku technologii SLM – 95%. Badanie skurczu liniowego wykonane na próbkach w kształcie belek, wykazuje że skurcz próbek spiekanych w atmosferze azot-wodór jest zdecydowanie największy. W szczególności próbki wytwarzane w technologii MIM charakteryzują się większym skurczem w stosunku do prasowanych z uwagi na większą ilość lepiszcza. W obu technologiach, wyniki badania zarówno skurczu jak i pomiaru gęstości uzyskują najwyższą wartość w przypadku próbek spiekanych w atmosferze azot-wodór. Atmosfera ta powoduje większe zagęszczenie materiału oraz mniejszą porowatość widoczną na obrazach SEM.

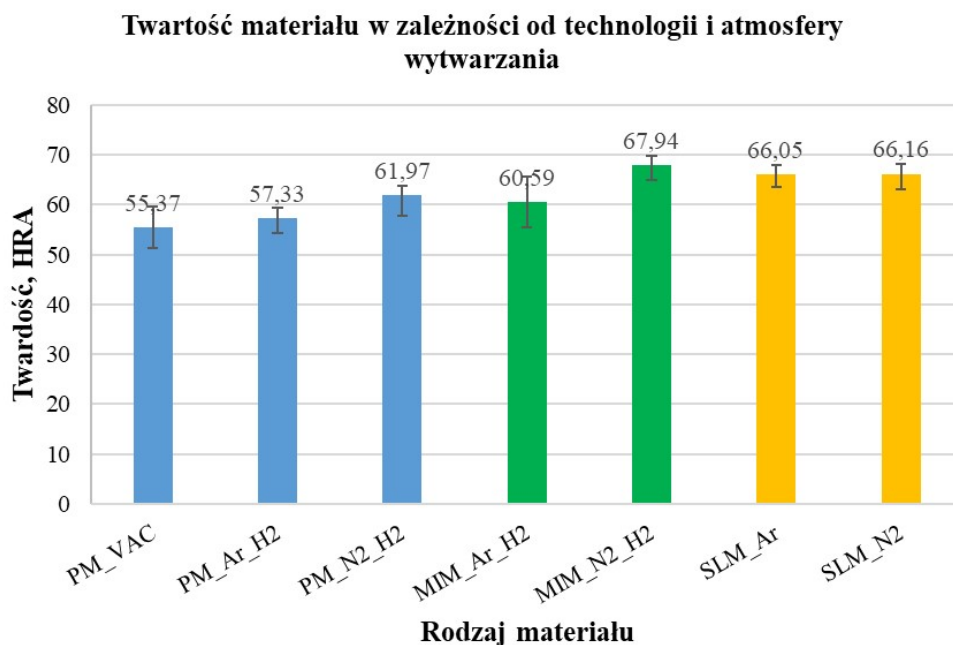


**Rysunek 4.5.1.** Wpływ technologii wytwarzania i zastosowanej atmosfery na gęstość materiału.



**Rysunek 4.5.2.** Wpływ atmosfery spiekania na skurcz liniowy wyprasek spiekanych w temperaturze 1380°C.

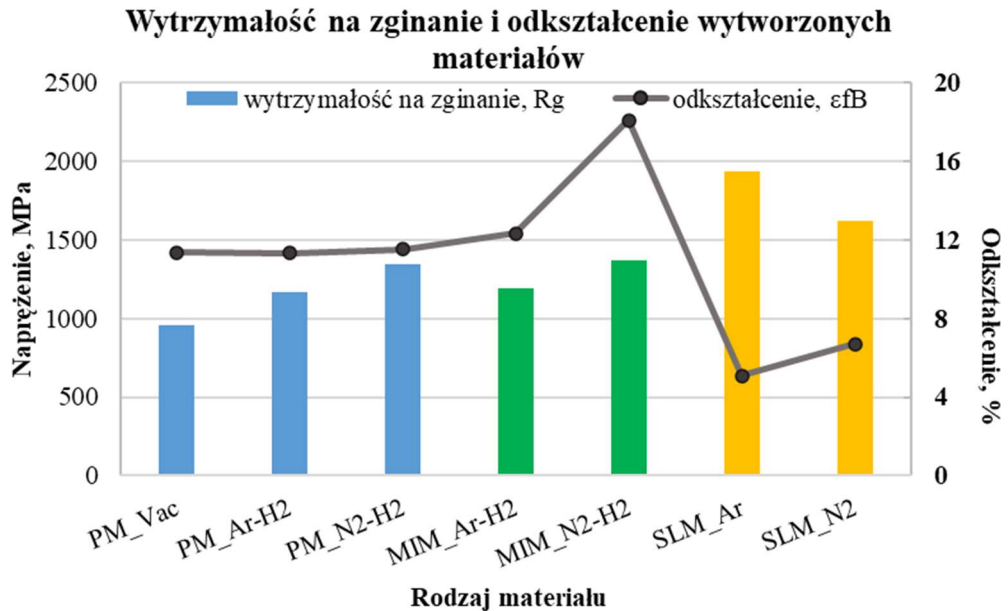
Analogiczną zbieżność w wynikach obserwuje się w badaniu twardości wszystkich wytworzonych próbek przedstawioną na rysunku 4.5.3, tj. najwyższą twardość reprezentują próbki wytworzone w atmosferze z udziałem azotu.



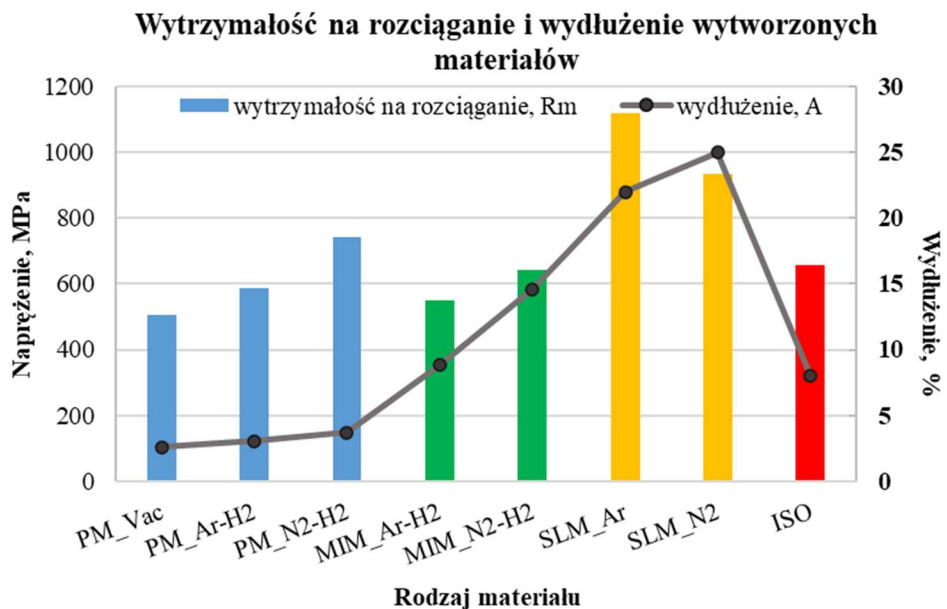
**Rysunek 4.5.3.** Wpływ atmosfery i technologii wytwarzania na twardość materiałów

Atmosfera wytwarzania próbek badawczych ma istotny wpływ na strukturę otrzymanego materiału. Badania strukturalne wykazały, że spiekanie w próżni powoduje że materiały charakteryzują się największą porowatością i co za tym idzie najmniejszą wytrzymałością mechaniczną. Z tego powodu spiekanie w próżni próbek wytwarzanych technologią MIM zostało odrzucone. Atmosfera wytwarzania z udziałem argonu nie redukuje porowatości materiału w zadawalającym stopniu co również obniża własności materiału. Najmniejszą porowatość wykazują próbki wytwarzane w atmosferze z udziałem azotu, gdzie pory występują lokalnie, mają kształt sferyczny, ich wielkość jest mniejsza niż w pozostałych materiałach. Wpływ atmosfery oraz technologii wytwarzania na własności wytrzymałościowe przedstawia rysunek 4.5.4 i 4.5.5. Po przeprowadzeniu prób wytrzymałości na zginanie (rys. 4.5.4), próbki spiekane w atmosferze azot-wodór uzyskały najwyższy wynik  $R_g$ . W przypadku wytwarzania SLM to atmosfera argonu pozwoliła uzyskać materiał o bardzo wysokich własnościach wytrzymałościowych. Jak pokazuje krzywa odkształcenia, próbki te są znacznie bardziej kruche niż materiał spiekany. Próba rozciągania wykazała podobną tendencję(rys. 4.5.5) tj. zarówno próbki prasowane jak i te

formowane wtryskowo, uzyskały większą wartość  $R_m$  gdy zastosowano atmosferę ochronną zawierającą azot. Odwrotną sytuację obserwuje się w próbkach wytwarzanych technologią SLM, które jednocześnie cechują się wysokim wydłużeniem.



**Rysunek 4.5.4.** Wpływ technologii i atmosfery spiekania na wybrane parametry wytrzymałościowe w próbie wytrzymałości na zginanie.



**Rysunek 4.5.5.** Wpływ technologii i atmosfery spiekania na wybrane parametry wytrzymałościowe w próbie wytrzymałości na rozciąganie porównane z wartościami normy ASTM F75, gdzie:  $R_m \geq 655$  MPa i wydłużenie  $\geq 8\%$ .

Wartość wytrzymałości na rozciąganie równą lub znacznie przekraczającą minimum  $R_m$  wg. normy dla stopu F75 (ISO 5832-4) do zastosowań implantologicznych osiągnięto wszystkimi zastosowanymi w pracy technologiami, lecz w przypadku materiałów spiekanych konieczna była atmosfera azotu. Analizując wykres 4.5.5. można zauważyć, że próbki formowane wtryskowo i spiekane w atmosferze bogatej w azot nie wymagają dodatkowej obróbki cieplnej aby spełniły wymagania normy dla stopu F75. Wartość wydłużenia uzyskanych materiałów spełnia nie tylko warunki minimalne w/w normy lecz nawet ją przekracza. Minimum wydłużenia podanego w normie ASTM F75 wynoszącego 8%, nie zostało osiągnięte w próbkach uzyskanych przez prasowanie. W tym wypadku wiosełka do rozciągania otrzymywano przez szlifowanie spieków ponieważ nie dysponowano odpowiednią matrycą do prasowania proszków w postaci wiosełek. Najprawdopodobniej niedokładna obróbka ubytkowa próbek przeznaczonych do rozciągania była powodem tak niskiego wydłużenia ich podczas statycznej próby rozciągania. Dowodem tego może być wysokie odkształcenie belek zginanych, które wytworzono przez prasowanie i spiekanie proszku.

Badania metodą rentgenowskiej analizy fazowej wykazały przewagę obecności fazy  $\gamma$  w materiałach wytwarzanych w atmosferze zawierającej azot (tablica 4.5.1). Najmniejszy udział tej fazy zauważalny jest w materiałach prasowanych co przekłada się na własności wytrzymałościowe takie jak odkształcenie czy wydłużenie, ponieważ faza ta charakteryzuje się dobrą plastycznością.

**Tablica 4.5.1.** Udział fazy gamma w zależności od technologii i atmosfery wytwarzania.

Udział fazy $\gamma$ , %						
PM			MIM		SLM	
Vac	Ar-H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ar-H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
43	28	51	32	75	70	78

Ponieważ badany stop jest materiałem biomedycznym to kluczowymi jego własnościami oprócz własności wytrzymałościowych są również odporność na zużycie ścierne oraz na korozję. Dlatego powyższe badania uzupełniono testami trybologicznymi oraz badaniem odporności na korozję. Analiza wyników badań trybologicznych obejmowała ocenę współczynnika tarcia zarejestrowanego podczas trybu cyrkulacyjnego, profilu



wytarcia oraz obrazowanie powierzchni śladu wytarcia za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). SEM umożliwia zbadanie struktury mikroślada, co pozwala na identyfikację typowych mechanizmów zużycia.

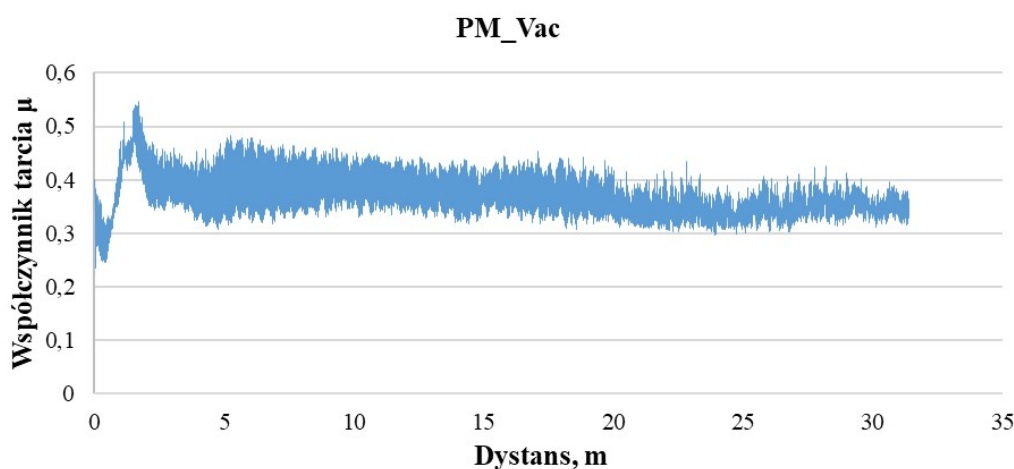
W następstwie analizy współczynnika tarcia dla próbek PM\_Vac i MIM\_N2-H2 zaobserwowano początkowy spadek wartości współczynnika tarcia. Punktowy kontakt pomiędzy parą cierną (badana próbka – przeciwpróbka kulka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) skutkowałam powstaniem dużego lokalnego nacisku podczas testu. W efekcie badana powierzchnia ulegała odkształcaniu plastycznemu i fragmentacji w procesie skrawania, co skutkowałam szybszym zużyciem. Wraz z upływem czasu badania, powierzchnia styku pary trącej zwiększała się, co w konsekwencji wpłynęło na stopniową stabilizację wartości współczynnika tarcia [27, 46, 85, 110]. Osiągnięcie stanu ustalanego miało miejsce dla dystansu  $d > 2$  m. W przypadku próbek PM\_Ar-H2 i SLM\_Ar, można zaobserwować początkowy wzrost wartości współczynnika tarcia z następną stabilizacją dla  $d > 2 - 2,5$  m. Zwiększenie wartości współczynnika tarcia można utożsamić z usunięciem wierzchniej warstwy tlenkowej, wzrostem powierzchni pary trącej i występowaniem produktów zużycia na badanych powierzchniach. Wykresy zmian współczynnika tarcia charakteryzują się fluktuacjami, wynikającymi najprawdopodobniej z obecności pomiędzy parą trącą (badania próbka – przeciwpróbka) produktów zużycia [110]. Również pory znajdujące się w materiale, zmieniają pole powierzchni styku przeciwpróbki z podłożem i wpływają na niestabilność współczynnika tarcia. Dla próbek PM\_Ar-H2 i SLM\_Ar współczynnik nieznacznie rośnie od  $d > 20$  m i  $d > 8$  m. Największe fluktuacje widoczne są w badaniu próbek MIM\_N2-H2 i PM\_Vac, gdzie stabilizacja współczynnika tarcia ma miejsce kolejno dla  $d > 18$  m i  $d > 20$  m. Wykresy zmian współczynnika tarcia ( $\mu$ ) w funkcji dystansu podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla badanych próbek przedstawiono na rysunkach 4.5.6 – 4.5.10. W tabelicy 4.5.2 przedstawiono pola powierzchni poprzecznej profilów wytarcia trzech przekrojów, wartość średnią, objętość zużycia oraz współczynnik zużycia obliczony na podstawie wzoru 3.5. Współczynnik tarcia dla każdego materiału wyniósł poniżej 0,40 co jest zgodne z materiałami Co-Cr-Mo wytwarzanymi przez odlewanie i obróbkę plastyczną [89]. Literaturowy zakres współczynnika zużycia stopów kobaltu do zastosowań biomedycznych mieści się w zakresie  $10^{-6}$  do  $10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·min, w zależności od warunków tribologicznych co oznacza, że uzyskane wyniki są akceptowalne i mieszczą się w zakresach odporności na zużycie dla tych stopów [123, 124].

Wyniki pomiaru profilu śladu zużycia uzyskane za pomocą Profilometru Surtronic 25 (Taylor-Hubson) oraz pole przekroju poprzecznego obliczone za pomocą programu TaylorProfile wskazują, że pole powierzchni profilu wytarcia jest największe w próbkach PM\_VAC oraz SLM\_Ar. Wyniki badań odporności na zużycie ściernie wskazują, że największym zużyciem charakteryzują się materiały prasowane i spiekane w próżni. Jest to zbliżone z ich niską gęstością i skurczem, a zatem dużą porowatością, niską twardością i własnościami mechanicznymi. Największą odpornością na zużycie ściernie charakteryzują się materiały prasowane lub formowane wtryskowo i spiekane w atmosferze azot-wodór. Wartości współczynnika zużycia  $W_r$  są bardzo podobne i wynoszą dla materiałów PM i MIM spiekanych w atmosferze azot-wodór odpowiednio 0,0005 i 0,00049 mm<sup>3</sup>/N·min. Można zatem wnioskować, że to wydzielenia twardych azotków Cr<sub>2</sub>N zwiększają odporność na zużycie ściernie tych materiałów. Charakteryzują się one najmniejszą objętością zużycia oraz najmniejszym współczynnikiem zużycia zśród wszystkich badanych materiałów. W przypadku materiałów wytwarzanych przez prasowanie i spiekanie w atmosferze argon-wodór oraz w technologii SLM w argonie objętość zużycia  $W$  jest większa w przypadku próbek PM\_Ar- H2. W przypadku współczynnika zużycia  $W_r$  jest on natomiast wyższy dla próbek SLM\_Ar. Wynika to z faktu, że promień okręgu po którym przemieszczała się przeciwpróbka w materiałach wytwarzanych w technologii SLM oraz MIM\_N2\_H2 wynosił jedynie 3mm. Dystans po jakim poruszała się próbka wynosił 18m, natomiast dla materiałów prasowanych 30m. Wynikało to z tego, że podczas prasowania wytworzono specjalnie próbki o większej powierzchni dedykowane do testu pin-on-ball. W przypadku badań próbek SLM i MIM ich szerokość wynosiła 10mm. Dystans po jakim przemieszczała się przeciwpróbka nie ma wpływu na badanie profilu wytarcia ponieważ liczba okrążeń przeciwpróbki była stała dla wszystkich próbek i wynosiła 1000. Współczynniki zużycia  $W_r$  jest bardziej miarodajny, ponieważ obnosi się do czasu prowadzonego badania. Wybrane profile wytarcia zamieszczono na rysunkach od 4.5.11. do 4.5.20. Selekcja próbek została dokonana na podstawie wyników badań własności mechanicznych i pomiaru twardości. Do badania wybrano materiał o najniższych własnościach mechanicznych w przypadku próbek prasowanych oraz o najwyższych własnościach mechanicznych wytwarzanych w technologii MIM i SLM. W przypadku próbek wytwarzanych technologią SLM różnica w twardości była niewielka bo wynosiła jedynie 0,1HRA co można uznać za błąd pomiarowy, natomiast wynik wytrzymałości na rozciąganie przemawia zdecydowanie na korzyść próbki

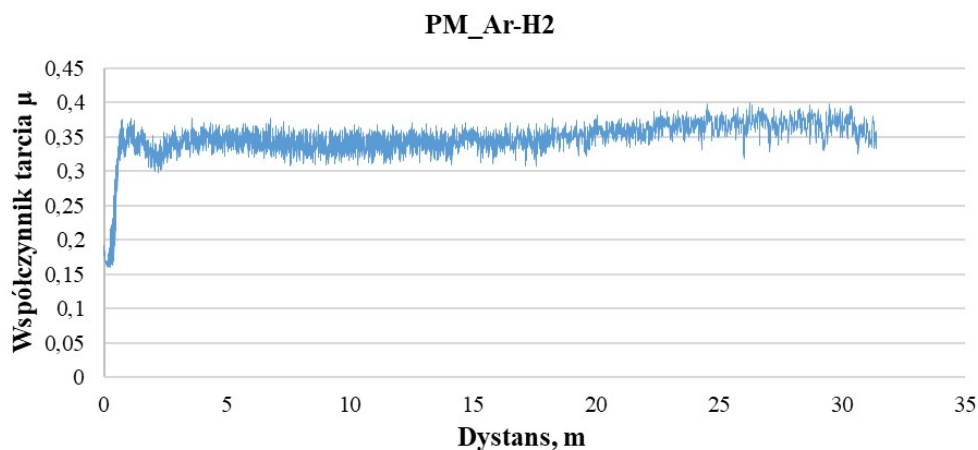
wytwarzanej w atmosferze argonu – stąd wybór właśnie tego materiału do badań trybologicznych. W materiałach PM\_Ar-H2 nie zauważono efektu spęcznienia wzdłuż wytarcia (rys. 4.5.13-14). Co wskazuje, że głównym mechanizmem było skrawanie. W przypadku pozostałych próbek można zauważyć efekt spęcznienia materiału zatem dochodziło do bruzdowania podczas badania. Największym efektem spęcznienia charakteryzuje się materiał PM\_N2-H2 co widać na rys. 4.5.15. Mimo to na rysunku 4.5.26. widać również wyraźne ślady mikroskrawania. Materiał MIM\_N2-H2 mimo swojej dużej porowatości (rys. 4.5.27) charakteryzuje się niskim zużyciem ściernym.

**Tablica 4.5.2.** Parametry badań trybologicznych wybranych próbek w zależności od technologii i atmosfery wytwarzania.

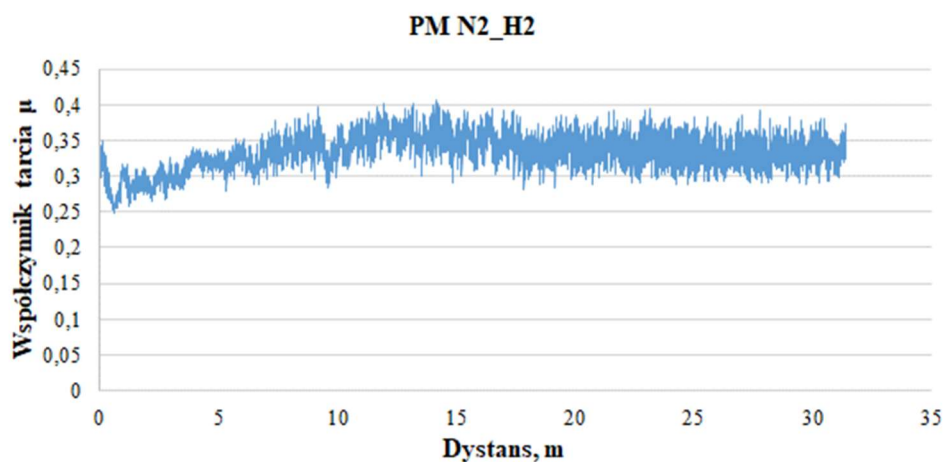
	PM_Vac	PM_Ar- H2	PM_N2- H2	MIM_N2- H2	SLM_Ar
<i>Pole przekroju poprzecznego wytarcia 1, <math>\mu\text{m}^2</math></i>	6255	3369	1806	1854	5046
<i>Pole przekroju poprzecznego wytarcia 2, <math>\mu\text{m}^2</math></i>	6224	2842	1250	1604	3119
<i>Pole przekroju poprzecznego wytarcia 3, <math>\mu\text{m}^2</math></i>	6311	2847	2006	1461	4009
<i>Średnia pola przekroju poprzecznego wytarcia, <math>\mu\text{m}^2</math></i>	6263	3019	1687	1639	4058
<i>Objętość zużycia <math>W, \text{mm}^3</math></i>	0,197	0,095	0,053	0,031	0,076
<i>Współczynnik zużycia <math>W_r, \frac{\text{mm}^3}{\text{N}\cdot\text{min}} (x10^{-3})</math></i>	1,88	0,90	0,50	0,49	1,21



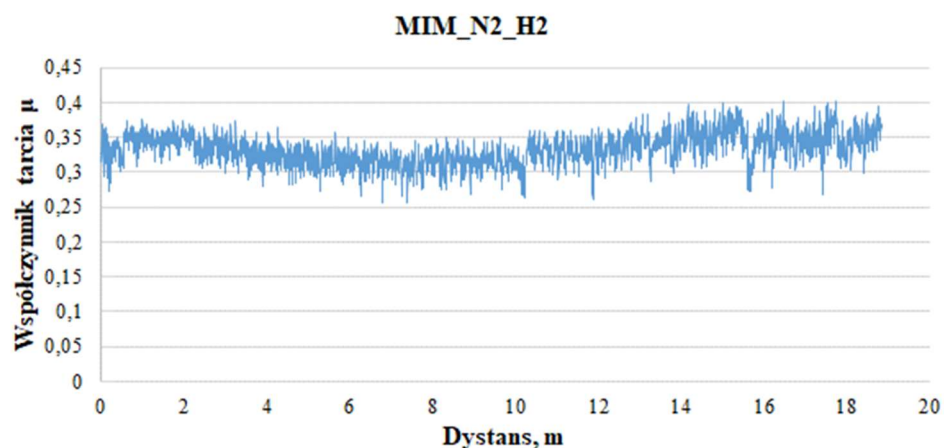
**Rysunek 4.5.6.** Współczynnika tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki prasowanej i spiekanej w próżni.



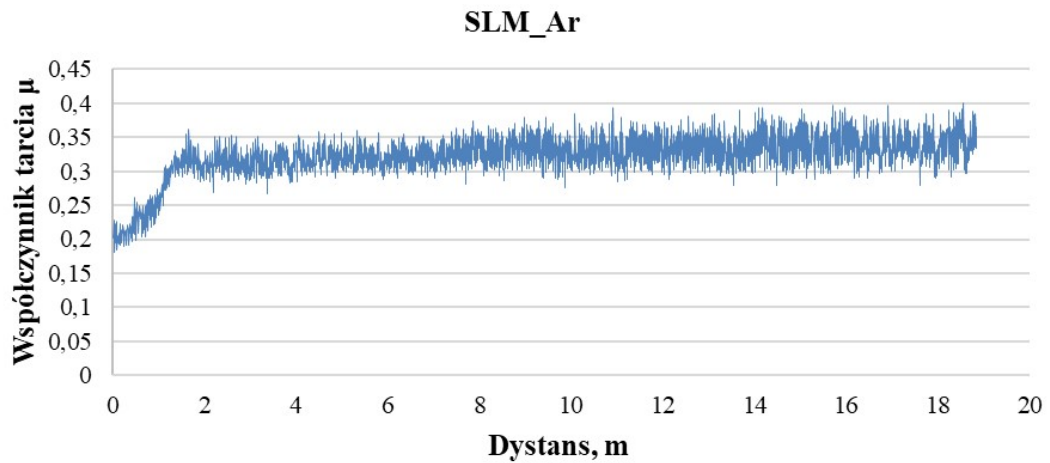
**Rysunek 4.5.7.** Współczynnika tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki prasowanej i spiekanej w atmosferze argon-wodór.



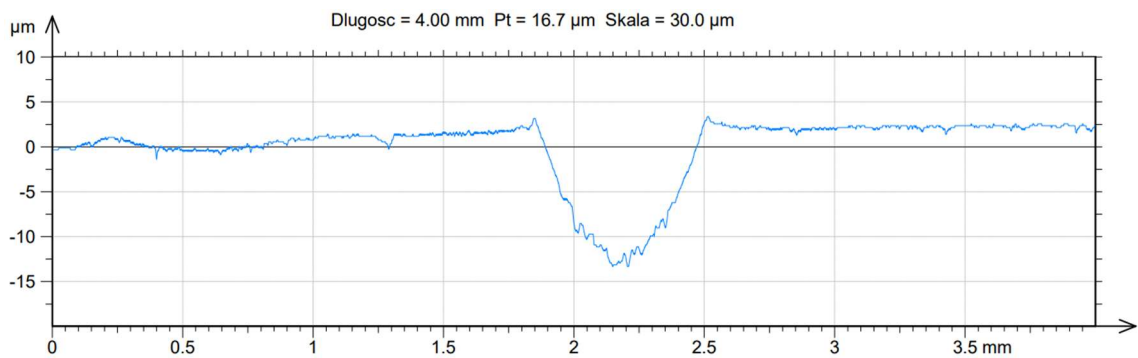
**Rysunek 4.5.8.** Współczynnika tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki prasowanej i spiekanej w atmosferze azot-wodór.



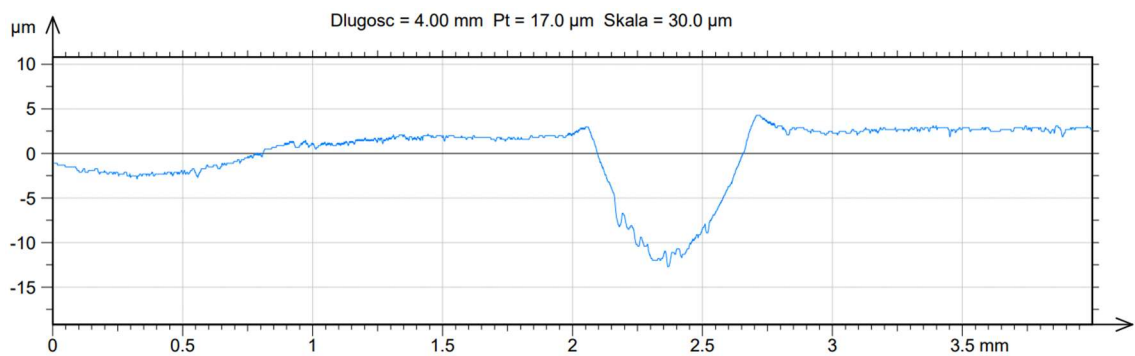
**Rysunek 4.5.9.** Współczynnika tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki formowanej wtryskowo i spiekanej w atmosferze azot-wodór.



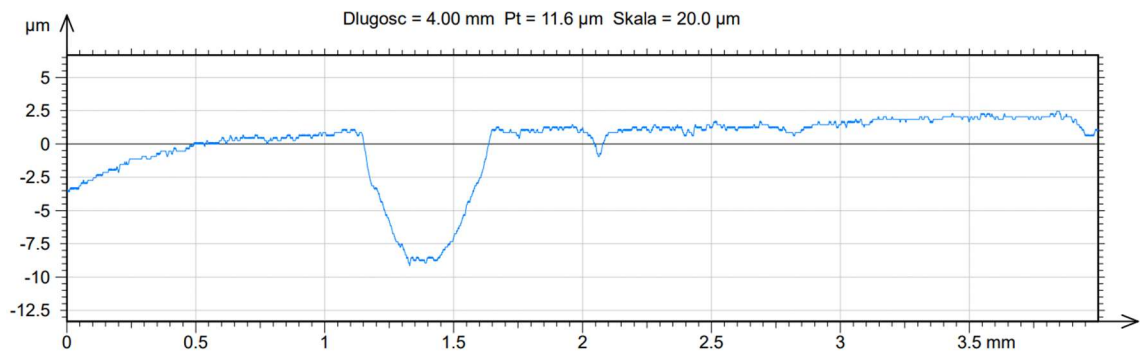
**Rysunek 4.5.10.** Współczynnika tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki wytwarzanej technologią SLM w atmosferze argonu.



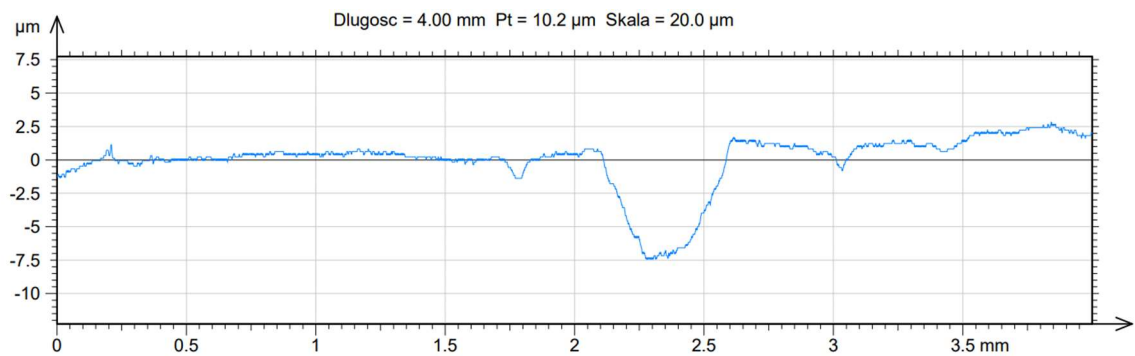
**Rysunek 4.5.11.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_VAC o polu powierzchni wynoszącym  $6255\mu\text{m}^2$ .



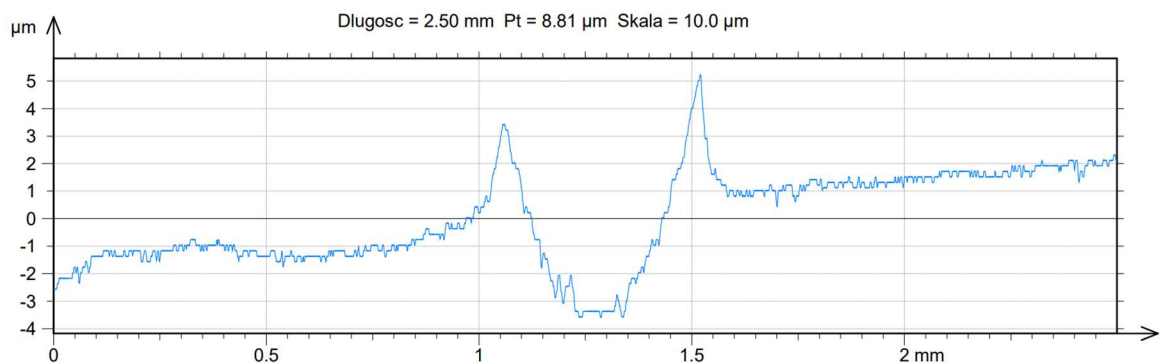
**Rysunek 4.5.12.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_VAC o polu powierzchni wynoszącym  $6224\mu\text{m}^2$ .



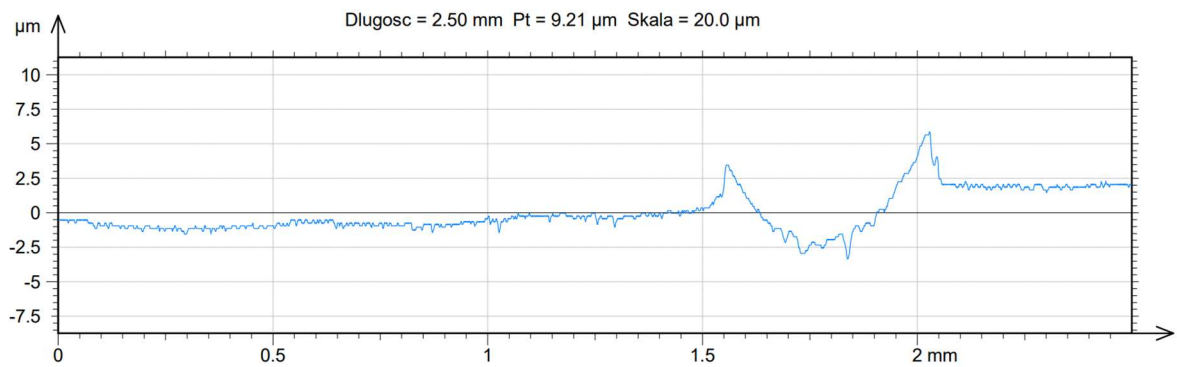
**Rysunek 4.5.13.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_Ar-H<sub>2</sub> o polu powierzchni wynoszącym 3369 μm<sup>2</sup>.



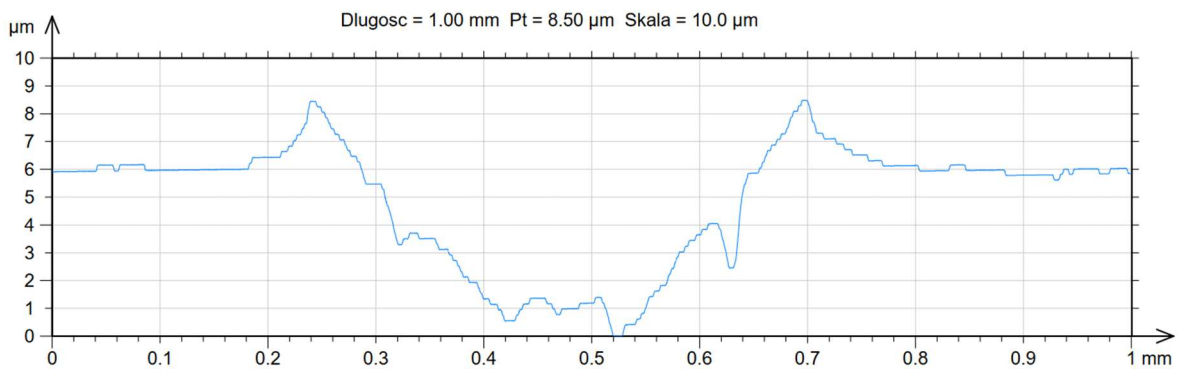
**Rysunek 4.5.14.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_Ar-H<sub>2</sub> o polu powierzchni wynoszącym 2842 μm<sup>2</sup>.



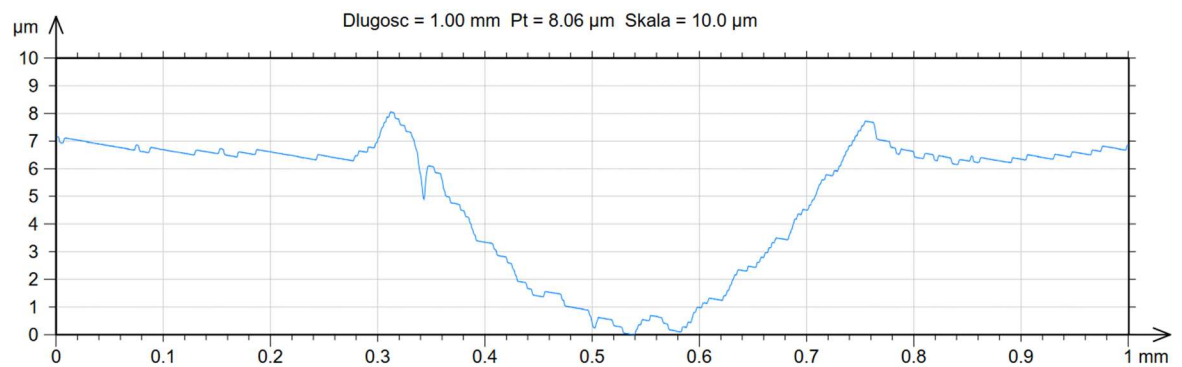
**Rysunek 4.5.15.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> o polu powierzchni wynoszącym 1806 μm<sup>2</sup>.



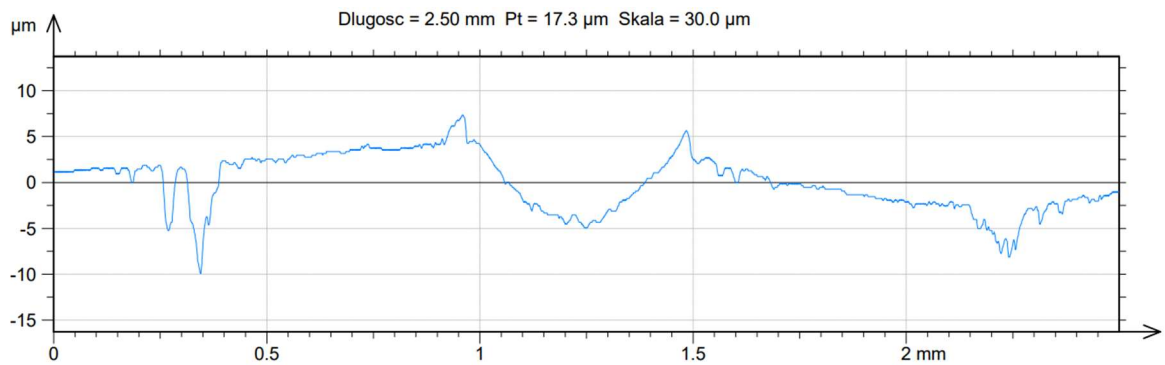
**Rysunek 4.5.16.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM<sub>N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub></sub> o polu powierzchni wynoszącym 1250 µm<sup>2</sup>.



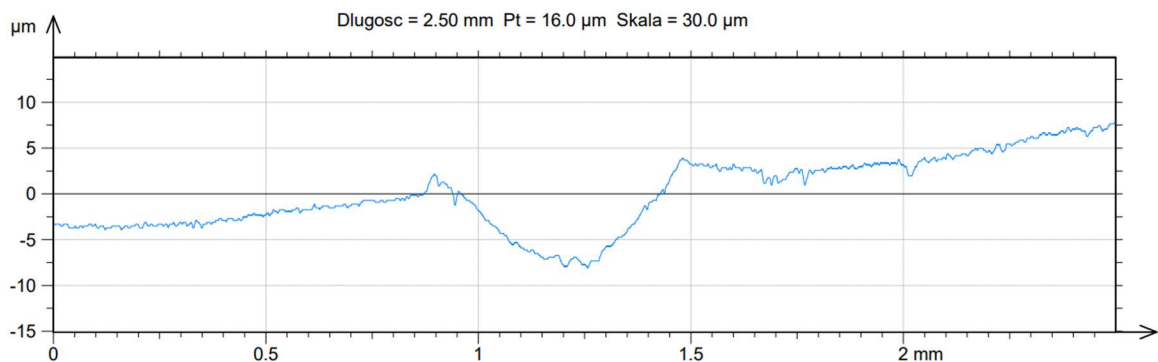
**Rysunek 4.5.17.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii MIM<sub>N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub></sub> o polu powierzchni wynoszącym 1604 µm<sup>2</sup>.



**Rysunek 4.5.18.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii MIM<sub>N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub></sub> o polu powierzchni wynoszącym 1461 µm<sup>2</sup>.



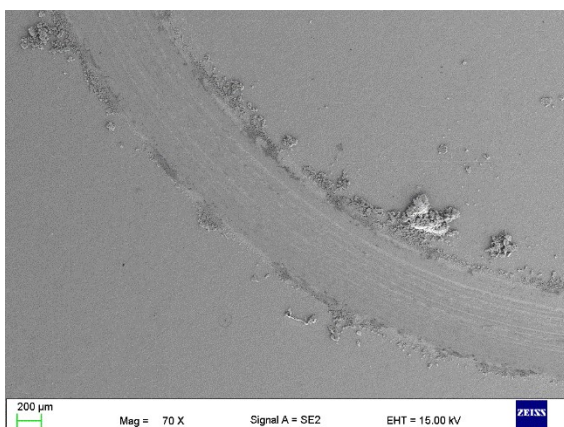
**Rysunek 4.5.19.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii SLM\_Ar o polu powierzchni wynoszącym  $3119 \mu\text{m}^2$ .



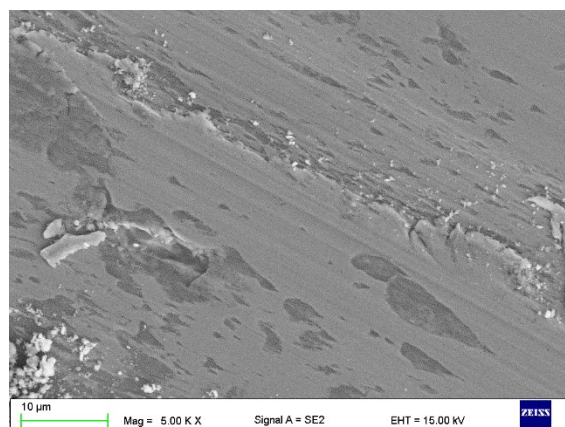
**Rysunek 4.5.20.** Profil wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii SLM\_Ar o polu powierzchni wynoszącym  $4009 \mu\text{m}^2$ .

Obserwacja powierzchni próbek wytartych w badaniach trybologicznych metodą ball-on-disc wykazała, że na każdej z nich widać luźne produkty zużycia ściernego powstające podczas badania. Jak wykazały wcześniejsze analizowane profile wytarc, przeważającym mechanizmem zużycia podczas badania jest bruzdowanie, natomiast liczne luźne produkty zużycia wskazują również na skrawanie i dekohezję. Na rysunku 4.5.28. można ponadto zauważyć strukturę porowatą materiału z wyraźnymi granicami ziaren. W opisach rysunków zamieszczono również mechanizmy zużycie jakie zaobserwowano podczas analizy powierzchni wytarcia.

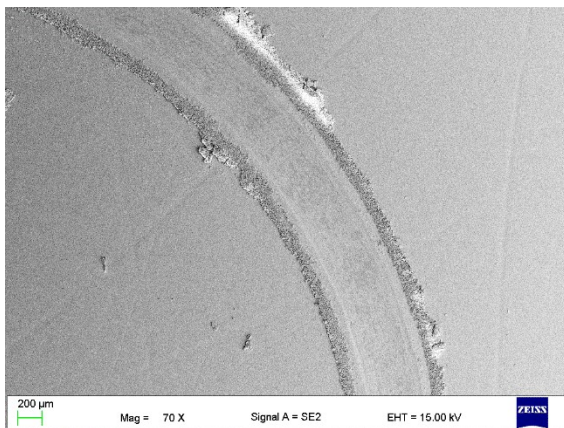




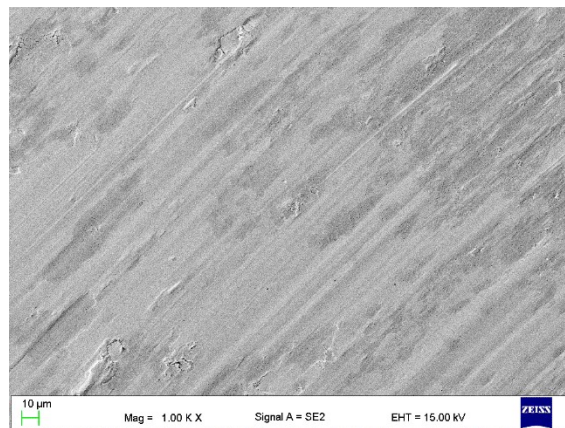
**Rysunek 4.5.21.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_VAC z widocznymi produktami zużycia.



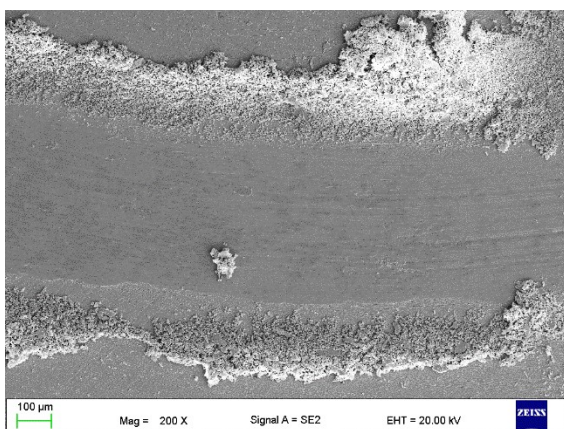
**Rysunek 4.5.22.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_VAC z widocznymi produktami zużycia, efektami dekohezji i bruzdowania.



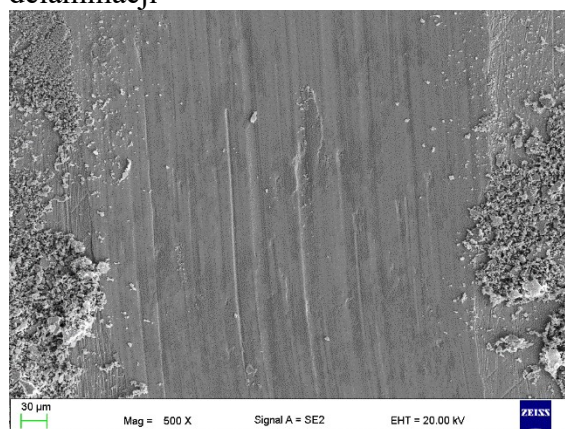
**Rysunek 4.5.23.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_Ar\_H<sub>2</sub> z widocznymi produktami zużycia.



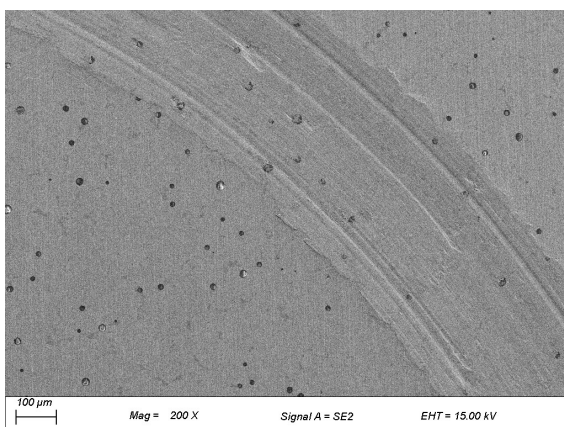
**Rysunek 4.5.24.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_Ar\_H<sub>2</sub> z widocznymi efektami mikroskrwania i delaminacji



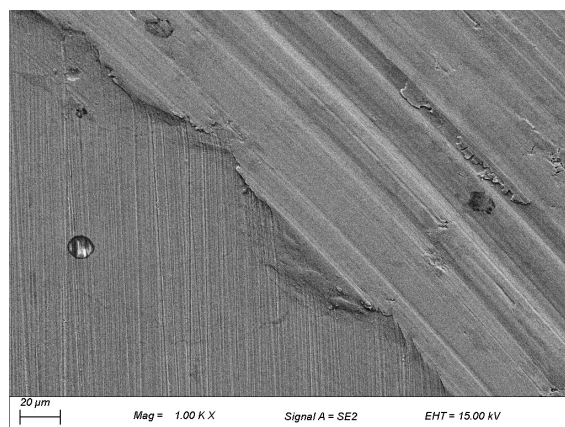
**Rysunek 4.5.25.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_N<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> z widocznymi produktami zużycia.



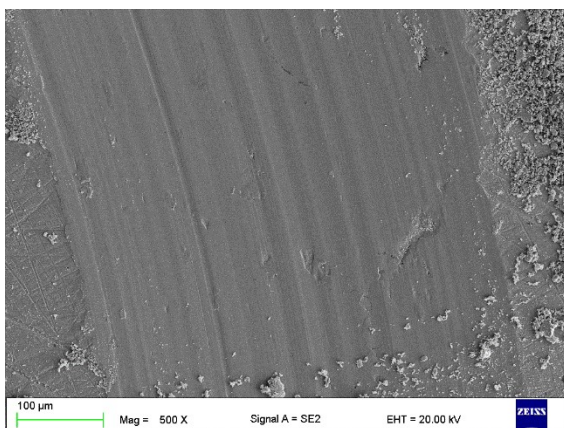
**Rysunek 4.5.26.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii PM\_N<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> z widocznymi produktami zużycia, efektami dekohezji i mikroskrwania.



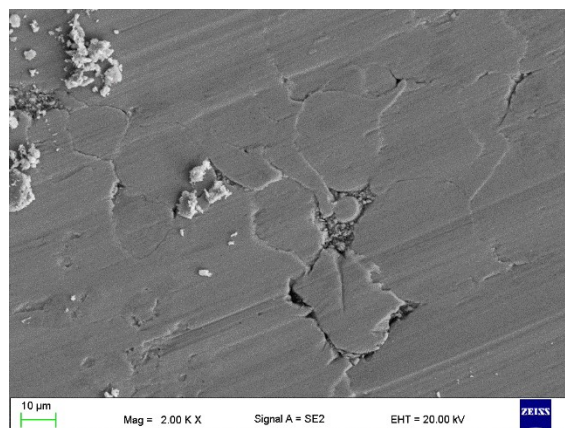
**Rysunek 4.5.27.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii MIM\_N<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> z widocznymi porami.



**Rysunek 4.5.28.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii MIM\_N<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> z widoczną wypływką, efektami dekohezji i mikroskrawania.



**Rysunek 4.5.29.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii SLM\_Ar z widocznymi efektami bruzdowania, mikroskrawania i delaminacji oraz produktami zużycia.



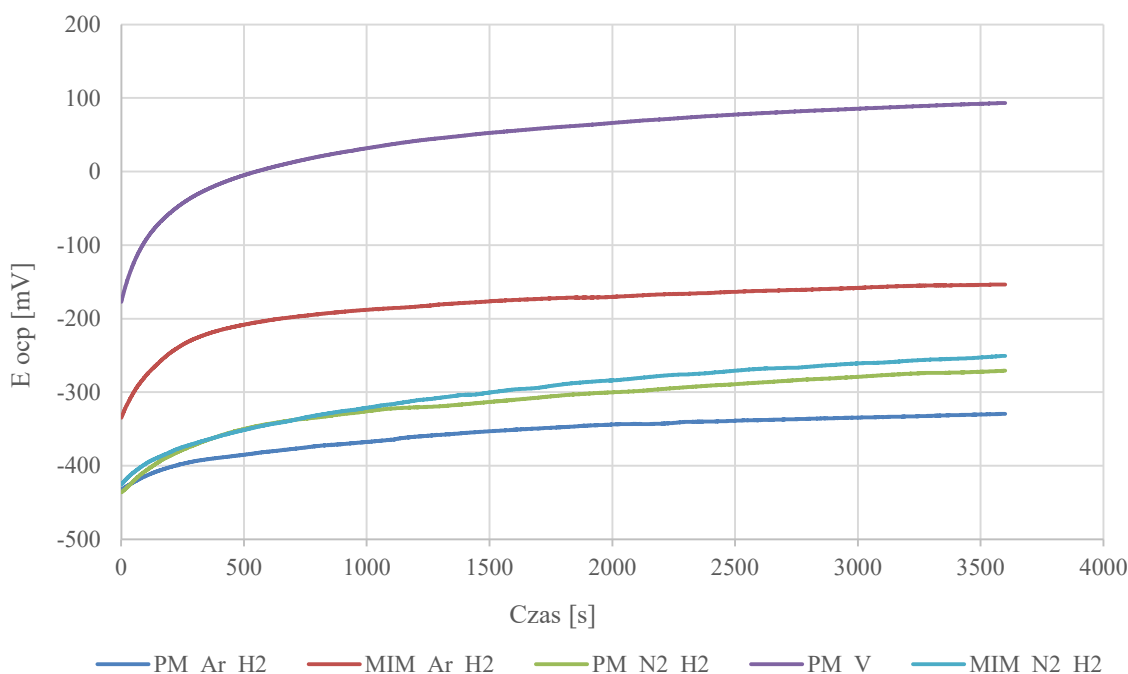
**Rysunek 4.5.30.** Ślad wytarcia w próbce wytwarzanej w technologii SLM\_Ar z widocznymi porami powstałymi w procesie wytwarzania, granicami ziaren, efektami mikroskrawania oraz produktami zużycia.

Wyniki badań odporności korozyjnej przedstawiono w tabelicy 4.5.3 oraz na rysunkach 4.5.31-34. Analizując dane tabelaryczne oraz przedstawione wybrane wykresy potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu można stwierdzić, że materiał SLM\_Ar a następnie PM\_VAC cechują się najwyższymi potencjałami  $E_{ocp}$ . Podobnie analiza krzywych polaryzacji anodowej wykazuje, że dla tych materiałów potencjał  $E_{kor}$  jest najwyższy.

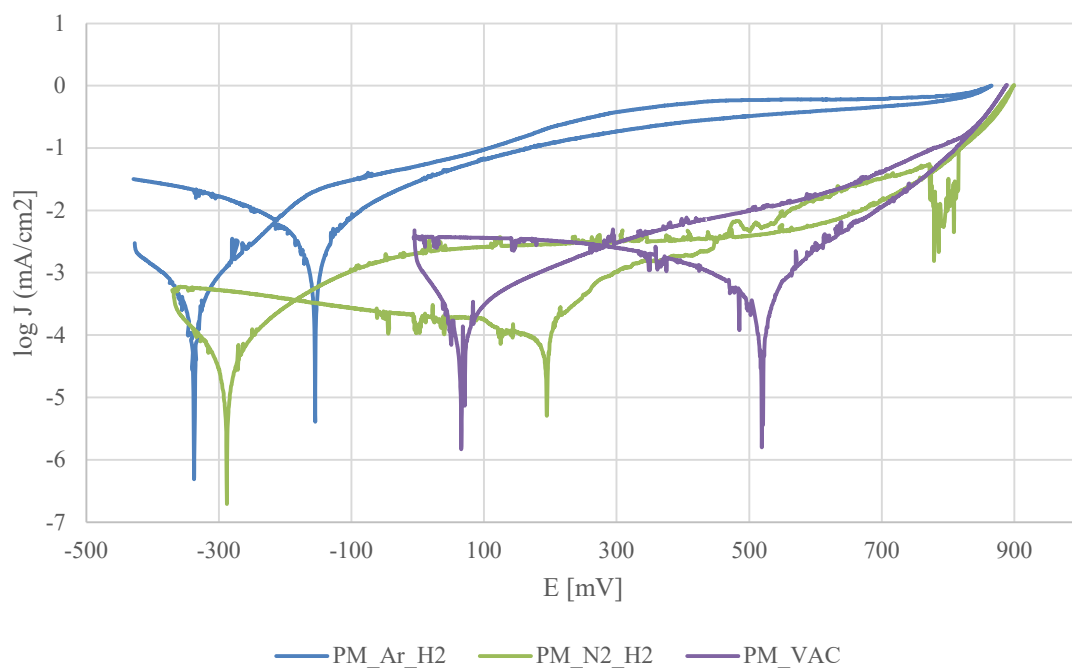
Tablica 4.5.3. Zestawienie wyników badań korozji elektrochemicznej.

Parametr	PM VAC	PM Ar_H2	PM N2_H2	MIM Ar_H2	MIM N2_H2	SLM Ar	SLM N2
$E_{ocp}$ [mV]	94	-329	-271	-153	-250	382	-73
$E_{kor}$ [mV]	48	-338	-312	-178	-287	367	-89
$E_b$ [mV]	849	814	857	684	720	875	860
$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	261	393	63	255	66	66	11,6
$R_{pot}$ [kΩ·cm <sup>2</sup> ]	86,7	60,3	391,9	94,6	369,1	156	452

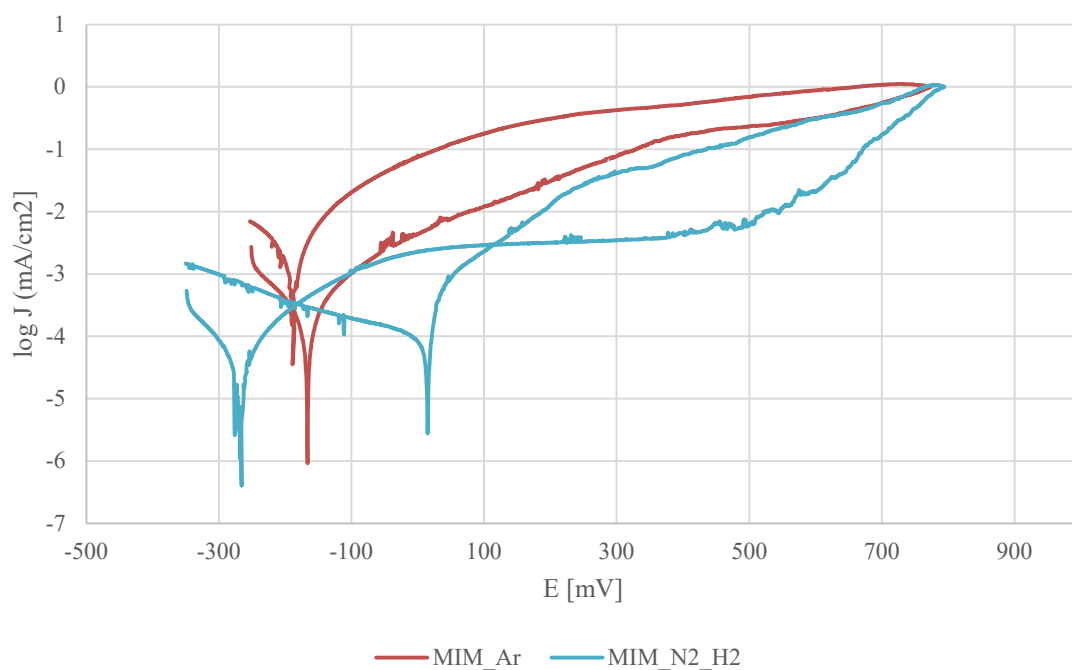
Analizując jednak wartości gęstości prądów dla badanych materiałów można stwierdzić, że najniższą wartością charakteryzuje się materiał SLM\_N2 który wynosi 11nA/cm<sup>2</sup>. Z tego powodu ten materiał charakteryzuje się największym oporem polaryzacyjnym wynoszącym 452 kΩ·cm<sup>2</sup>. Drugim materiałem o podobnej, wysokiej odporności korozyjnej jest PM\_N2\_H2 a następnie MIM\_N2\_H2. Niestety próbka SLM\_Ar i PM\_VAC, mimo wysokich potencjałów  $E_{ocp}$  i  $E_{kor}$  posiada niski opór polaryzacyjny i ulega szybkiej korozji.



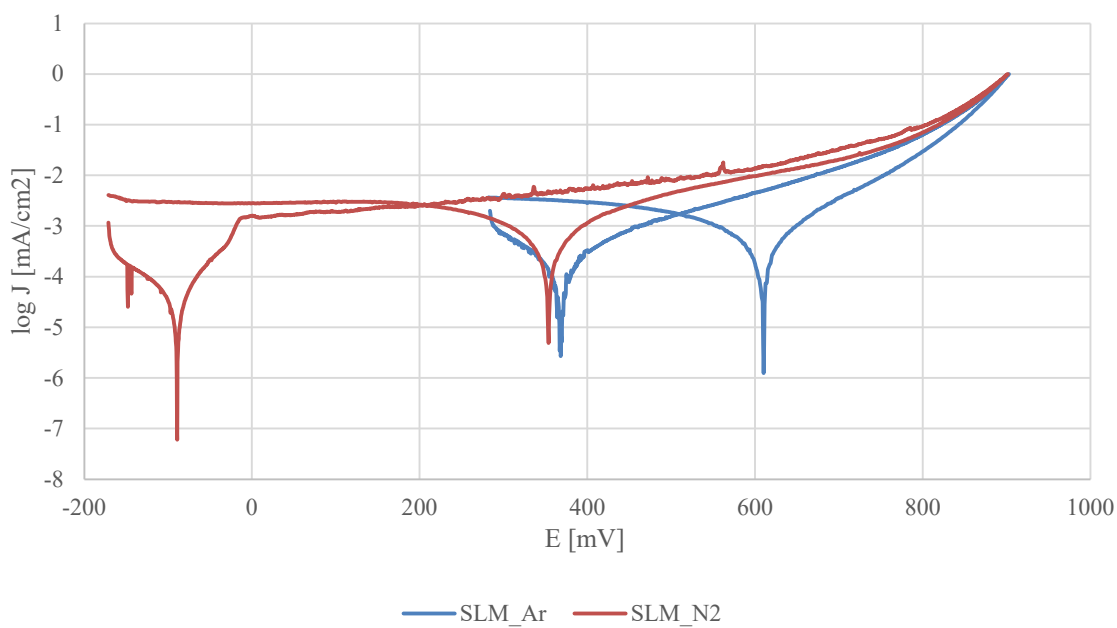
Rysunek 4.5.31. Krzywe potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu



**Rysunek 4.5.32.** Krzywe polaryzacji anodowej materiałów prasowanych i spiekanych



**Rysunek 4.5.33.** Krzywe polaryzacji anodowej materiałów formowanych wtryskowo i spiekanych.



**Rysunek 4.5.34.** Krzywe polaryzacji anodowej materiałów wytwarzanych metodą selektywnego topienia laserem.

## 5. Podsumowanie

Wraz z szybkim rozwojem nowoczesnej medycyny, zastosowanie implantów biomedycznych w ostatnich latach stale wzrasta. Szacuje się, że do 2030 r. w USA będzie to około 3 000 000 przypadków endoprotezoplastyki stawu kolanowego [9, 11]. Jednak znaczna część operacji wszczepiania implantów ortopedycznych kończy się niepowodzeniem z powodu słabej integracji kości z implantem [20, 26, 35, 132, 140, 147, 170, 194, 220]. Biomateriały metalowe, w tym stopy Co-Cr-Mo, są powszechnie stosowane w medycynie gdzie ich wytrzymałość, odporność na zużycie i korozję, a także biogodność odgrywają kluczową rolę, szczególnie w obszarach o wysokich obciążeniach dynamicznych [9, 11, 22, 23, 112, 138, 144, 174]. Stopy Co-Cr-Mo oferują lepsze parametry wytrzymałościowe niż stopy tytanu i są głównie stosowane jako części stawowe, takie jak np. głowa kości udowej [83, 143]. Implanty z alternatywnych materiałów, takich jak tytan i jego stopy posiadające niższą wytrzymałość na zginanie, ulegają przedwczesnym uszkodzeniom co prowadzi do przedterminowej rewizji implantu [18, 161]. To co wpływa na korzyść Ti i jego stopów, to większa biokompatybilność i lepsza osteogenizacja [19, 91, 102, 142]. Badania jednak wykazują, że proces tworzenia się nowej tkanki kostnej można poprawić za pomocą technik modyfikacji powierzchni, np. poprzez zastosowanie stopu Co-28Cr-6Mo z powierzchnią pokrytą Ti, nanostrukturyzowanego i anodowanego przez PIII (jonowanie zanurzeniowe w plazmie - *Plasma Immersion Ion Implantation*), uzyskując połączenie własności obu materiałów [78]. Aby poprawić wydajność materiałów implantacyjnych, istotne jest zrozumienie ich zachowania korozyjnego w ciele człowieka. Korozję stopów stosowanych na implanty ortopedyczne (zwykle stopów Ti i Co) głównie badano w symulowanych płynach ustrojowych, natomiast badania reakcji elektrochemicznych metali bezpośrednio w płynach ustrojowych człowieka są dość ograniczone. Elektrochemiczne zachowanie stopu Ti i Co-Cr-Mo bezpośrednio w ludzkich płynach stawowych wykazały, że zachowanie elektrochemiczne obu materiałów różni się w zależności od pacjenta, natomiast zmienność zachowania elektrochemicznego stopu kobaltu jest znacznie mniejsza [11, 155]. W weterynarii stopy Co-Cr-Mo są szeroko stosowane w leczeniu dysplazji stawów biodrowych u psów, szczególnie u dużych ras, które są bardziej narażone na tę chorobę. W chirurgii weterynaryjnej, szczególnie w leczeniu złamań kości u dużych zwierząt, takich jak konie, stopy kobaltu, są idealnym materiałem do stabilizacji

dużych i ciężkich kości u zwierząt. Obecnie większość elementów do stabilizacji kręgosłupa u zwierząt wykonanych jest ze stopu tytanu lub stopu kobaltowo-chromowo-molibdenowy szczególnie gdy szczególnie pożądaną są takie własności jak wytrzymałości i odporności na korozję [56, 121, 153, 202]. Stop F75 znany jest przede wszystkim z zastosowań medycznych, niemniej jednak stopy tego typu znalazły również zastosowanie w branży 3C z powodu swoich własności, które są cenione w elektronice: właściwości magnetyczne, odporność na zużycie i korozję zwłaszcza w urządzeniach mobilnych, własności mechaniczne w produkcji miniaturowych sprężyn, konektorów, elementów napędowych czy innych części wymagających wysokiej wytrzymałości i stabilności w ekstremalnych warunkach [84, 179]. Tradycyjne sposoby produkcji implantów ze stopów kobaltu opierają się na wytwarzaniu przy użyciu odlewania precyzyjnego lub obróbki plastycznej. Wiele doniesień literaturowych mówi o tym, że komplikacje związane z implantacją, wynikające z różnic w właściwościach mechanicznych między metalowymi materiałami implantów a kością, częściej występują w przypadku implantów wykonanych tradycyjnymi metodami metalurgicznymi niż metodami zaawansowanymi technologicznie takimi jak metalurgia proszków czy też metody przyrostowe [25, 30]. Dlatego w celu obniżenia kosztów produkcji, zwiększania specyfiki wyprodukowanych produktów względem pacjenta oraz zwiększenia trwałości i wydajności implantu poszukiwane są inne technologie produkcji. Do takich metod należy formowanie wtryskowe metali i technologie wytwarzania przyrostowego [212]. Na podstawie porównania przeprowadzonego pomiędzy odlewniczymi stopami kobaltu a przetwarzanymi w procesie MIM wszyscy autorzy zgodnie twierdzą, że dzięki homogenicznej strukturze oraz ściśle kontrolowanemu składowi chemicznemu stopu z niską zawartością węgla te drugie wykazują dużo wyższe własności wytrzymałościowe [1, 2, 7, 9, 25, 34, 38, 72, 114, 115, 120, 131, 137, 138, 141, 160, 178, 185, 190, 198, 199, 224, 225]. Jednocześnie zwracają uwagę na trudność w skonstruowaniu modelu wiernie odtwarzającego warunki biologiczne, w których dochodzi do zużycia zmęczeniowego. Zwracają też uwagę, że głównym czynnikiem warunkującym zastosowanie w warunkach zmiennych obciążeń biomechanicznych występujących razem ze zużyciem trybologicznym jest struktura stopu. Struktura otrzymywana w procesie MIM cechuje się drobnoziarnistością oraz wysokim stopniem jednorodności dzięki czemu jest bardziej odporna na zużycie, do którego dochodzi w warunkach biologicznych zwłaszcza w złożonych parach kinematycznych tj. zespoły stawowe oraz łuki zębowe [9, 39, 40, 63, 72].

W celu zwiększenia własności mechanicznych produkowanych elementów stosuje się gorące prasowanie izostatyczne, które prowadzi do usunięcia wewnętrznych pustych przestrzeni materiału. Większość producentów produkujących części metalowe technologią formowania wtryskowego (MIM) zleca tę operację. Komponenty MIM są dobrze przystosowane do HIP, ponieważ gęstość po spiekaniu jest wysoka i charakteryzuje się porowatością zamkniętą co zwiększa ściśliwość materiału i skutkuje wysokim zagęszczeniem [10, 70, 179] Analiza własności mechanicznych spieków otrzymanych w wyniku prasowania na gorąco wykazała że, prasowanie na gorąco jest właściwą techniką wytwarzania spieków CoCrMo do zastosowań biomedycznych charakteryzującymi się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, porowatością, modułem Younga i twardością, które można regulować, dostosowując warunki obróbki [68]. Badania wykazują, że dobre własności mechaniczne trzpieni protez stawu biodrowego wykonanych ze stopu Co-29Cr-6Mo uzyskano przez zastosowanie HIP. Spowodowało to zmniejszenie resztkowej porowatości, zmniejszenie rozmiaru ziarna i pojawienie się drobnej dyspersji cząstek węgla [30, 70].

Z drugiej strony poszukuje się takich warunków produkcji technologią MIM, które pozwalają osiągnięcie wymaganych właściwości bez konieczności prasowania izostatycznego na gorąco (HIP) lub konwencjonalnych obróbek cieplnych, obiecując MIM przewagę konkurencyjną w produkcji wielkoseryjnej części do elektroniki użytkowej 3C. Branża elektroniczna jest głównym użytkownikiem metalowych części formowanych wtryskowo, co odpowiada za solidną i rosnącą sprzedaż globalną, szczególnie w Azji. Złącza o złożonej geometrii są obecnie głównymi produktami MIM. Miniaturyzacja urządzeń elektronicznych wymaga mniejszych komponentów, aby osiągnąć lepszą wydajność przy niższych kosztach. MIM ma przewagę konkurencyjną w takich zastosowaniach [179].

Jeśli chodzi o technologie przyrostowe opierające się na złożu proszkowym, to są to technologie które świetnie nadają się do wytwarzania elementów z zaprojektowaną porowatością, ściśle dostosowanych do danego pacjenta. Głównym problemem tych technologii są pojawiające się naprężenia szczątkowe w materiale oraz chropowatość powierzchni stanowiące one kluczową rolę w pomyślnym wdrożeniu tego procesu do zastosowań klinicznych. Proces produkcji komplikuje konieczność usuwania nadmiaru proszku lub częściowo stopionych cząstek na powierzchni elementu w celu zapobieżenia ich oderwania się od powierzchni wszczepionego. Specyfika procesu SLM oraz parametry



stosowanych materiałów proszkowych decydują o wysokiej chropowatości powierzchni stopów Co-Cr stosowanych w stomatologii [7, 9, 49, 57, 133, 141, 186, 209]. Uważa się, że znacznie większa chropowatość i częściowo stopiony proszek na powierzchni próbek SLM, może prowadzić do zwiększenia adhezji składników porcelany do stopów kobaltu zwiększając wytrzymałość powłoki porcelanowej. Obecne badania pokazują, że system metalowo-ceramiczny SLM wykazuje siłę wiązania przekraczającą wymagania normy ISO 9691: 1:2012 [34]. Inne doniesienia badawcze wskazują, że selektywne spiekanie laserowe wszczepu implantu kobaltowo-chromowego z ukształtowaną powierzchnią i powłoką hydroksyapatytową (HA) [41, 64] może zapewnić powierzchnię, która będzie sprzyjać wzmocnieniu procesu osteogenezy co wpływa na spójności implantu tkankowego na wczesnym etapie tworzenia nowej kości [1, 9, 30, 34, 65, 108, 135, 141, 191]. Ważnym tematem, który wzbudza szerokie zainteresowanie oraz wywołuje różnorodne opinie badaczy to biokompatybilność i ewentualna toksyczność implantów wykonanych z Co-Cr-Mo. Może ona wynikać z kilku czynników takich jak: korozja, uwalnianie jonów metali do otaczających tkanek i krwiobiegu i reakcje alergiczne. Szczególne kontrowersje wzbudza zlecenie Komitetu ds. Oceny Ryzyka (RAC) Unii Europejskiej (UE) w 2017 roku, aby dokonać klasyfikacji metalicznego kobaltu (Co) jako kategorii 1B ze względu na jego potencjalne zagrożenie rakotwórcze i reprodukcyjne oraz kategorii 2 ze względu na mutagenność, pomimo że badania naukowe i długoterminowe analizy epidemiologiczne nie wskazują na w/w zagrożenia. Wynika to z faktu, że Komitet nie ocenił istotności tych klasyfikacji dla pacjentów narażonych na stopy zawierające Co stosowane w wyrobach medycznych. Uważa się, że stop Co-Cr-Mo (F75), jest w dalszym ciągu materiałem interesującym, również z punktu widzenia branży medycznej. Jak dotąd, żaden inny materiał nie dorównuje niepowtarzalnej kombinacji biokompatybilności, wytrzymałości, odporności na korozję i odporności na zużycie ściernie oraz długofalowej analizie biokompatybilności i rozważań potencjalnego ryzyka dla pacjentów [43].

Badania biomateriałów prowadzone są od wielu lat na Wydziale Mechanicznym Technologicznym. To głównie pracownicy tego Wydziału stanowią kadrę pierwszego powołanego w kraju Wydziału Inżynierii Biomedycznej w roku 2010-tym. Niniejsza praca doktorska stanowi kontynuację i dalszy rozwój tych badań, co przedstawiono w publikacjach [116, 117, 118, 119, 159].

W przeglądzie piśmiennictwa przedstawiono znaczenie rozwoju biomateriałów, głównie stopów Co-Cr-Mo oraz technologii umożliwiających ich wytwarzanie, a także wpływ niektórych dodatków stopowych jak azotu na ich własności użytkowe. Analiza literaturowa pozwoliła na postawienie tezy pracy doktorskiej, na temat wpływu azotu pochodzącego z atmosfery na możliwość wydzielania się azotków w badanych materiałach [25, 144]. W części badawczej niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono trzy technologie wytwarzania biomateriałów z proszków, począwszy od najbardziej znanego prasowania i spiekania swobodnego, dedykowanego do masowej produkcji elementów o prostych kształtach. Druga technologia polegająca na formowaniu wtryskowym proszku, to wprowadzona w latach 80-tych ubiegłego wieku w Europie metoda, przewidziana właśnie do produkcji zaczepów ortodontycznych z biomateriałów. Technologia ta dedykowana jest do masowej produkcji małych elementów o skomplikowanych kształtach [29, 35, 36, 51, 52, 53, 63, 115]. Wielkość elementu ograniczona jest z uwagi na konieczność stosowania degradacji lepiszcza, co jest trudną i czasochłonną operacją technologiczną, silnie zależną od wielkości produktu [10, 44, 115]. Trzecią metodą wytwarzania jest dynamicznie rozwijająca się technologia selektywnego topienia proszków laserem. Jest to obecnie jedna z najbardziej popularnych metod wytwarzania biomateriałów [3, 66, 141, 149, 210]. Do wszystkich metod zastosowano podobne atmosfery ochronne. W technologii SLM nie stosowano mieszanin gazów z wodorem oraz próżni ponieważ urządzenie nie jest do tego przystosowane. Próżni nie stosowano również do materiałów formowanych wtryskowo ponieważ całkowita degradacja lepiszcza stosowana bezpośrednio przed spiekaniem mogłaby spowodować uszkodzenie pompy próżniowej przez produkty degradacji.

We wszystkich metodach wytwarzania zastosowano ten sam proszek aby zbadać wpływ warunków wytwarzania na strukturę i własności gotowych produktów wykluczając przy tym różnicę w składzie chemicznym proszku. Oczywiście nie jest to do końca możliwe ponieważ skład chemiczny zmienia się podczas procesu technologicznego. W szczególności może dochodzić do utlenienia, wzrostu stężenia węgla w wyniku powstawania węgla resztkowego podczas degradacji cieplnej lepiszcza oraz jak założono w tezie pracy, pożądanego wzrostu stężenia azotu w materiałach wytwarzanych w atmosferze tego gazu. Udział azotu w wytworzonych materiałach nie był szczegółowo badany natomiast udział węgla w materiałach formowanych wtryskowo z proszków był badany i nie odbiegał od stężenia węgla w proszku. Aby nie dopuścić do wzrostu stężenia węgla cały proces

technologiczny musi być ściśle kontrolowany na każdym etapie wytwarzania, w szczególności podczas degradacji lepszca. Dotyczy to ilości materiału obrabianego w jednym cyklu, czasu degradacji, szybkości przepływu gazu ochronnego, czystości reaktorów pieców lub ceramicznych podkładek. Wszystkie te czynniki mają wpływ na końcowy udział węgla w spiekach.

Założenia przedstawione w tezie pracy, że wytwarzanie biomateriałów Co-Cr-Mo w atmosferze zawierającej azot powinno spowodować wydzielanie się azotków chromu okazało się prawdziwe w przypadku stosowania spiekania proszku, podczas którego dochodzi do dyfuzji azotu [25, 144]. Obecność tych wydzielen potwierdzono trzema różnymi metodami dyfrakcyjnymi z czego najbardziej dokładana, transmisyjna mikroskopia elektronowa umożliwiła identyfikację faz CrN (rys. 4.3.29) oraz Cr<sub>2</sub>N (rys. 4.3.31). Występowanie tych ostatnich zostało potwierdzone metodą EBSD (rys. 4.3.24) oraz częściowo metodą rentgenowskiej analizy fazowej (rys. 4.3.32), ponieważ zidentyfikowano tylko jeden najbardziej intensywny refleks od płaszczyzny (111). W materiałach wytwarzanych technologią SLM do wydzielen azotków nie dochodzi. Oprócz wydzielen azotków wszystkie materiały wytwarzane w atmosferze z azotem charakteryzują się wysoką zawartością fazy  $\gamma$ , która zwiększa plastyczność materiału (rys. 4.2.9, 4.3.17, 4.4.5; tab. 4.2.1, 4.3.3, 4.4.2) oraz odporność korozyjną (tablica 4.5.3). Jest to związane z rozpuszczalnością azotu w osnowie i stabilizacją fazy  $\gamma$  występującej w wysokiej temperaturze, zaś rozpuszczalność azotu jest zależna od udziału Cr [16, 25, 72, 114, 137, 138, 144, 183, 203, 221, 225].

Wydaje się, że głównym problemem jaki stanowił zakupiony proszek to jego utleniona powierzchnia. Jak udowodniono tlenki te pozostają po spiekaniu mimo stosowanej atmosfery bogatej w wodór, najpierw o udziale 5%, dobranym na podstawie literatury [48], a następnie zwiększonym do 10%. W przypadku spiekania w próżni oraz w atmosferze argon-wodór tlenki lokują się na granicach ziaren spieku lub są zamknięte w sferycznych porach które nie ulegają anihilacji (rys. 4.2.11-12, 4.2.19, 4.3.18). Tlenki znajdujące się na granicach ziaren stanowią często szczelną, ciągłą fazę, która najprawdopodobniej stanowi barierę dla rozrastających się ziaren podczas spiekania w wysokiej temperaturze. W materiałach formowanych wtryskowo i spiekanych w atmosferze azot-wodór również występują lokalnie duże pory sferyczne ale powstają one w procesie degradacji lepszca (rys. 4.3.19). Są to pęcherze gazowe, które w tej technologii są częstymi wadami

materiałowymi również w elementach produkowanych komercyjnie [179]. Pory te są zamknięte, więc można je częściowo zagęścić przez dogęszczanie izostatyczne na gorąco [16, 68]. W materiałach spiekanych w atmosferze azot-wodór, warstwy tlenków znajdujących się na granicach ziaren, są poprzerywane wydzieleniami azotków  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Większe wydzielenia tych faz na granicach ziaren są związane najprawdopodobniej z łatwiejszą dyfuzją azotu najpierw po powierzchni cząstek a następnie po granicach ziaren. Dyfuzja objętościowa zachodzi wolniej i dopiero w wysokich temperaturach spiekania [152], stąd wydzielenia azotków w środku ziaren są mniejsze, mimo to występują w całej objętości. Wydzielenia te nie powstają w materiałach wytwarzanych w technologii SLM, ponieważ czas topienia mikroobszaru wiązką lasera jest krótki, stąd dyfuzja azotu trwa o wiele krócej. Dla porównania w materiałach spiekanych czas wygrzewania w maksymalnej temperaturze wynosi 30 min, a poniżej tej temperatury również dochodzi do dyfuzji. Reasumując warunki zapewniające dyfuzję azotu do wytwarzanego materiału są bardziej korzystne podczas spiekania. Mimo że analiza składu chemicznego w mikroobszarach materiałów wytwarzanych metodą SLM w atmosferze azotu nie wykazała występowania tego pierwiastka (rys. 4.4.8.), w tym materiale występuje więcej fazy  $\gamma$  (rys. 4.4.9.), w stosunku do materiału wytwarzanego w argonie, co może wskazywać na występowanie tego pierwiastka w niewielkich ilościach ponieważ to on właśnie stabilizuje tę fazę [97, 101, 114, 123]. W pozostałych, spiekanych materiałach w atmosferze bogatej w azot, oprócz występowania tego pierwiastka związanego w azotkach osnowa również charakteryzuje się dużym udziałem fazy  $\gamma$  (rys. 4.2.20 i 4.3.32). Wyniki badań korozyjnych wskazują, że faza  $\gamma$  jest bardziej odporna na korozję niż  $\epsilon$  [123, 163, 204]. Największą rezystancję polaryzacyjną wynoszącą  $452 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  posiadają próbki SLM wytwarzane w atmosferze azotu. Pozostałe materiały o dużym udziale fazy  $\gamma$  również charakteryzują się wysoką rezystancją polaryzacyjną. Podobne wyniki otrzymali inni autorzy [137, 144, 154]. Duży udział fazy  $\gamma$  w materiałach wytwarzanych metodą SLM [204] wpływa na ich wzrost plastyczności kosztem obniżenia wytrzymałości na zginanie lub rozciąganie (rys.4.4.5). W materiałach spiekanych w atmosferze bogatej w azot, plastyczna osnowa  $\gamma$  jest umocniona przez wydzielenia azotków, co powoduje że własności mechaniczne są wyższe niż pozostałych materiałów, w których występuje twarda faza  $\epsilon$  (rys. 4.5.3-5). Również odporność na zużycie ścierne jest najwyższa w materiałach, w których wydzieliły się azotki [72, 114, 123]. Wartość współczynnika  $W_r$  jest bardzo podobna dla materiałów prasowanych

lub formowanych wtryskowo i spiekanych w atmosferze azot-wodór i wynosi odpowiednio 0,5 i  $0,49 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{min}$ . Zużycie ściernie pozostałych badanych materiałów jest o wiele wyższe.

Analizując wybrane technologie wytwarzania, należy stwierdzić, że w metodzie formowania wtryskowego proszku jego przesianie obniżyło udział dużych cząstek, które pozostały na sicie (rys. 4.1.1-3, tab. 4.1.1.). To spowodowało zwężenie krzywej rozkładu wielkości cząstek i podwyższenie współczynnika  $S_w$ . Mimo to proszek nadaje się do formowania wtryskowego. Wyniki badań momentu skręcającego ślimaków gniotownika oraz badań reologicznych dowodzą, że wszystkie wytworzone gęstwy polimerowo-proszkowe nadają się do formowania wtryskowego [44, 52, 69]. Bardzo niską lepkością charakteryzowała się gęstwa O4 z dodatkiem kopolimeru EVA, co potwierdzały próby formowania wtryskowego. Szczególnie interesujący pod względem technologicznym jest szeroki zakres degradacji termicznej tego kopolimeru, co przy małych elementach pozwoliłoby usunąć go podczas nagrzewania do temperatury spiekania bez przystanku izotermicznego. Niestety pęcznienie kopolimeru w heptanie wyklucza możliwość stosowania go jako składnika lepiszcza lub wyklucza stosowanie degradacji rozpuszczalnikowej, która jednak ułatwia proces technologiczny. Wysoka lepkość gęstwy O1 powodowała trudności przy formowaniu wtryskowym. Gniazdo matrycy często nie było wypełnione całkowicie przez materiał, co wymagało zwiększenia temperatury matrycy i następnie chłodzenia jej aby nie uszkodzić kształtki podczas wyjmowania. Wydłużało to niestety czas przygotowania próbek. W przypadku mieszaniny O2, o jej wykluczeniu zdecydował fakt wzrostu momentu obrotowego podczas dłuższego niż 20 min. czasu homogenizacji. Ponadto wąski zakres temperatury degradacji tego polimeru wymusza wolne nagrzewanie oraz długi przystanek izotermiczny, zatem zastosowanie blendy, jako to miało miejsce w mieszaninie O3 jest lepszym rozwiązaniem ponieważ najpierw zaczyna degradować PP a następnie HDPE, co poszerza zakres temperatury, a produkty gazowe uwalniane są stopniowo. Powoduje to generowanie mniej wad materiałowych w postaci pęcherzy gazowych.

Technologia polegająca na prasowaniu proszku w matrycy zamkniętej jest zdecydowanie łatwiejsza i nie generuje wad materiałowych w postaci pęcherzy gazowych, jednak jak wiadomo pozwala ona produkować elementy o nieskomplikowanych kształtach. Proszek do prasowania powinien mieć bardziej rozbudowany kształt co zwiększyłoby jego

prasowalność [20, 25, 114, 206]. W tym wypadku dobrany optymalny udział objętościowy parafiny podczas prasowania wynoszący 20% powoduje, że nie stanowi ona jedynie środka poślizgowego ale jest lepszycem, który pozwala utrzymać kształt wypraski podczas formowania, odparafinowania i następnie nagrzewania do procesu spiekania.

Parametry procesu SLM zostały dobrane na podstawie danych literaturowych [45, 49, 186, 209]. Aby szczegółowo zbadać wpływ parametrów procesu należałoby zaplanować odpowiednio szeroką matrycę warunków wytwarzania i następnie wykonać materiał i ocenić jego strukturę i własności. Poszerzyłoby to już i tak dość znaczny zakres badań przedstawiony w tej rozprawie. Ponadto analizując wyniki badań własności mechanicznych, warunki wytwarzania zostały dobrane prawidłowo ponieważ wytworzone w procesie SLM materiały, niezależnie od zastosowanego gazu posiadają najlepsze własności mechaniczne (rys. 4.5.4 i 4.5.5.) Ponadto wartość  $R_m$  i wydłużenie są wyższe w stosunku do wartości zawartych w normie (ISO 5832-4). Generalnie stop ten ulega umocnieniu podczas odkształcenia tj. próby zginania lub rozciągania [25]. Dochodzi wtedy do przemiany fazowej  $\gamma$  w  $\epsilon$  [12], co powoduje, że krzywa podczas rozciągania jest niestabilna (rys. 4.2.9 i 4.3.17.). Taką przemianę można również uzyskać przez obróbkę cieplną stopu [31, 151], której nie planowano w tej rozprawie doktorskiej, a która najprawdopodobniej pozwoliłaby zwiększyć własności materiałów [192], które w stanie po wytwarzaniu nie spełniają zaleceń normy (ISO 5832-4). Wysoką wytrzymałość na rozciąganie, zgodną z normą spełniają materiały wytworzone metodą SLM oraz spiekane w atmosferze azot-wodór. Niestety materiały prasowane charakteryzują się niskim wydłużeniem, zatem nie są zgodne z normą. Niewątpliwie badania te powinny być kontynuowane celem określenia wpływu obróbki cieplnej na własności wytworzonych materiałów.

Analizując dobrane technologie wytwarzania należy stwierdzić, że niezależnie od sposobu formowania proszku, jego swobodne spiekanie bez dodatkowego zagęszczenia nie zapewnia tak wysokich własności mechanicznych i antykorozyjnych jak technologia SLM. Należy jednak zauważyć, że materiały te mają niższą odporność na zużycie ściernie z uwagi na brak wydzielenia azotków w osnowie [13, 29, 30, 31, 32].

## 6. Wnioski

Na podstawie wyników badań własnych, obejmujących swoim zakresem analizę wpływu wybranych metod i warunków procesu wytwarzania biomateriałów Co-Cr-Mo oraz ich struktury i wybranych własności, sformułowano następujące wnioski:

1. Udowodniono postawioną tezę pracy doktorskiej wykazując, że dobór odpowiednich metod i warunków wytwarzania biomateriałów z proszków, w szczególności zastosowanie atmosfery bogatej w azot podczas spiekania, umożliwia dyfuzję tego pierwiastka i wydzielanie się azotków umacniających osnowę i silnie wpływających na wzrost odporności na zużycie ściernie.
2. Analiza wyników badań ujawniła ponadto, że zastosowanie azotu stabilizuje fazę  $\gamma$  niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania, co zwiększa odporność korozyjną stopu, jego plastyczność, a w przypadku materiałów spiekanych w których wydzielają się dodatkowo azotki chromu wytrzymałość mechaniczną w stosunku do materiałów spiekanych w atmosferze bez azotu.
3. Niewątpliwie technologia SLM jest najmniej skomplikowaną metodą wytwarzania biomateriałów Co-Cr-Mo i pozwala osiągnąć najlepsze własności mechaniczne, wynikające z dużych naprężeń cieplnych wygenerowanych podczas wytwarzania, na co wskazuje ich dystorsja. Mimo stosowania licznych podpór, próbki są one często oderwane od podłoża w wyniku tych naprężeń, co nie gwarantuje wytworzenia właściwego implantu i wymaga zweryfikowania zastosowanych warunków wytwarzania.
4. Wydaje się, że mimo trudności technologicznych jakimi jest obarczona metoda formowania wtryskowego, może ona być z powodzeniem stosowana w produkcji seryjnej lub masowej małych implantów o skomplikowanych kształtach, w szczególności jeśli będą one spiekane w atmosferze bogatej w azot. Z uwagi na wysokie własności tych materiałów nie jest konieczne stosowanie dodatkowej obróbki cieplnej, co rekompensuje konieczność degradacji lepiszcza. Łatwość degradacji zapewnia natomiast lepiszcze wieloskładnikowe, umożliwiające stosowanie wstępnej degradacji rozpuszczalnikowej oraz szeroki zakres temperatury degradacji cieplnej w której usuwane są kolejne składniki polimerowe.

5. Mimo najgorszych własności materiałów prasowanych i spiekanych, nie należy całkowicie wykluczać tej technologii wytwarzania. W szczególności wysokie własności mechaniczne próbek spiekanych w atmosferze bogatej w azot przy ich niskim wydłużeniu, pozwalają na postawienie tezy, że zmiana warunków wytwarzania poprawi własności mechaniczne do poziomu zgodnego z normą. W tym celu należy w pierwszej kolejności zastosować odpowiedni proszek dedykowany do tej technologii. Niewątpliwie zastosowanie obróbki cieplnej zapewni odpowiednie własności tym spiekom.



## Literatura

1. Adjamskyi S.V. et al., Influence of technological parameters of slm-process on porosity of metal products. *The Paton Welding Journal*, 10, **2020**, 13-18.
2. Antunes L.H.M., Lima de C.R.P., *Cobalt-Chromium Alloys – Properties and Applications*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, **2008**, 1-5.
3. Araee A., Li Y., Wen C., A comparative study on the nanoindentation behavior, wear resistance and in vitro biocompatibility of SLM manufactured CP-Ti and EBM manufactured Ti64 gyroid scaffolds, *Acta Biomaterialia*, 97, **2019**, 587-596.
4. Arputhavalli G.J., Saravanan S.A., Influence of sintering temperature on microstructure, magnetic properties of vacuum sintered Co(-Zn)-Ni-Al alloys, *Materials Letters*, 233, **2018**, 177-180.
5. Aslam M., Ahmad F., Yusoff P.S.M., B.M. German, et R. M. al., Powder injection molding of biocompatible stainless steel biodevices, *Powder Technology*, 295, **2016**, 84-95.
6. Avila de E.D., Castro A.G.B., Tagit O. et al., Anti-bacterial efficacy via drug-delivery system from layer-by-layer coating for percutaneous dental implant components, *Applied Surface Science*, 488, **2019**, 194-204.
7. Badiru A.B., Valencia V.V., Liu D., *Additive Manufacturing Handbook - Product Development for the Defense Industry*, CRC Press, **2017**.
8. Balagna C., Spriano S., Faga M.G., Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance, *Materials Science and Engineering*, Volume 32, Issue 7, 1 October 2012, Pages 1868-1877
9. Bandyopadhyay A., Traxel K.D., Avila J.D. et al., Chapter 1.3.3C - CoCr Alloys, Editor(s): W.R. Wagner, S.E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M.J. Yaszemski, *Biomaterials Science (Fourth Edition)*, Academic Press, **2020**, 257-269.
10. Banerjee S., Joens C.J., Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components, *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier, **2019**.
11. Bao Y et al., Assessment of in-vivo corrosion of Ti and CoCrMo joint implants by electrochemical measurements in human synovial liquids, *Electrochimica Acta*, Vol. 476, **2024**, 143708

12. Baron Sz., Ahearne E., Fundamental mechanisms of chip formation in orthogonal cutting of medical grade cobalt chromium alloy (ASTM F75), *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Vol. 23, **2018**, 54-63
13. Barucca G., Santecchia E., Majni G. at al., Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering., *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 48, **2015**, 263-269
14. Bigham A., Aghajanian A.H., Saudi A. et al., Hierarchical porous Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomagnetic scaffold for bone cancer therapy and regeneration: Surface modification and in vitro studies, *Materials Science and Engineering: C*, 109, **2020**, 110579.
15. Bistolfi A., Giustra F., Bosco F. et al., Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for hip and knee arthroplasty: The present and the future, *Journal of Orthopaedics*, Vol. 25, **2021**, 98-106.
16. Chauhan M., Microstructural characterization of cobalt chromium (ASTM F75) cubes produced by EBM technique. Influence of carbon and nitrogen content as well as hot isostatic pressing., Diploma work No. 198/**2017**, Department of Industrial and Materials Science Chalmers University of Technology, Gothenburg
17. Che Daud Z., Jamaludin S.B., Bari Md.F., Characterization of Co-Cr-Mo (F-75) Alloy Produced by Solid State Sintering, *AMR* **2010**;173:106–10.
18. Chen Q., Thouas G.A., Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 87, **2015**, 1-57.
19. Cheng A, Cohen DJ, Kahn A, Clohessy RM, Sahingur K, Newton JB, et al. Laser sintered porous Ti–6Al–4V implants stimulate vertical bone growth. *Ann Biomed Eng* 2017:1–11. [31] Pałka K, Pokrowiecki R. Porous titanium implants: a review. *Adv Eng Mater*, **2018**; 20(5):1700648.
20. Chun Li K., Prior D.J., Neil Waddell J. et al., Comparison of the microstructure and phase stability of as-cast, CAD/CAM and powder metallurgy manufactured Co-Cr dental alloys, *Dental Materials*, 31, **2015**, e306-e315.
21. Ciał A., Frydryc H., Pieczonka T., *Zarys metalurgii proszków*, WSiP, Warszawa, **1992**.
22. Craig R.C., *Materiały Stomatologiczne*, Elsevier Urban&Partner, Wrocław **2008**.

23. Cutulo A., Neirinck B., Litaert K. et al., Influence of layer thickness and post-process treatments on the fatigue properties of CoCr scaffolds produced by laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing*, 23, **2018**, 498-504.
24. Cyunczyk A., *Podstawy inżynierii spieków metalowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów **2000**.
25. Dąbrowski J. R., *Spiekane biomateriały na bazie stopu CoCrMo*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, **2004**.
26. Dąbrowski J.R., Siudun J., Piszczatowski Sz., *Ceramic-Metallic Porous Composites Based on CoCrMo Alloy, Potential Materials For Implants, Composites*, 2(4), **2002**, 167-170.
27. Dearnley P.A. et. al., The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti–6Al–4V. *Wear*. 2004;256(5):469-479.
28. Dehghan-Manshadi A., Bermingham M.J., Dargush M.S. et al. Metal injection moulding of titanium alloys: Challenges and recent development, *Powder Technology*, 319, **2017**, 289-301.
29. Dehghan-Manshadi A., Metal injection moulding of surgical tools, biomaterials and medical devices: A review, *Powder Technology*, Vol. 364, **2020**, 189-204
30. Dewidar M. M., Yoon Ho-Chel, Lim J. K., Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review, *Metals and Materials International*, 2006, 193.
31. Disegi J.A, Kennedy R.L., *Cobalt-base alloys for biomedical applications*, ASTM, 1999
32. Dobrzański L. A. et al., *Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies*, Chapter 2: Fabrication Technologies of the Sintered Materials Including Materials for Medical and Dental Application, *IntechOpen Downloads*, **2017**, 17-52.
33. Dobrzański L.A., Achtelik-Franczak A., Król M.: Computer Aided Design in Selective Laser Sintering (SLS) - application in medicine, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 60/2, **2013**, 66-75.
34. Dobrzański L.A., *Biomaterials in Regenerative Medicine*, Chapter 5: Tsanka Dikova - Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated Using Additive Technologies, *INtechopen*, **2017**.

35. Dobrzański L.A., Matula G., Podstawy Metalurgii Proszków i Materiały Spiekane, AMME, 8(14), **2012**, 8-156.
36. Dobrzański L.A., Matula G., Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies, Chapter 10: Powder Injection Moulding of Tool Materials and Materials Containing One-Dimensional Nanostructural Elements, **2017**.
37. Dobrzański L.A., Matula G., Varez A. et al., Fabrication methods and heat treatment conditions effect on tribological properties of highspeed steels., Journal of Materials Processing Technology 157:324-330, **2004**.
38. Dolgov A., Mechanical properties of dental Co-Cr alloys fabricated via casting and selective laser melting, International Scientific Journal, Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations, **2016**, 3-7.
39. Doni Z., Alves A. C., Toptan F. et al., Tribocorrosion behavior of hot pressed CoCrMo-HAP biocomposites, Tribology International, 91, **2015**, 221-227.
40. Doni Z., Alves A.C., Toptan F. et al., Dry sliding and tribocorrosion of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with cast CoCrMo and Ti6Al4V, Materials and Design, 52, **2013**, 47-57.
41. Dottore A.M., Kawakami PY, Bechara K, Rodrigues JA, Cassoni A, Figueiredo LC, et al. Stability of implants placed in augmented posterior mandible after alveolar osteotomy using resorbable nonceramic hydroxyapatite or intraoral autogenous bone: 12-month follow-up. Clin Impl Denti Relat Res., **2014** ;16(3):330–6.
42. Dyl T., Kosek K., Ziółkowski M., Technologie wytwarzania przyrostowego, Uniwersytet Morski w Gdyni, Gdynia **2022**.
43. Eichenbaum G., Wilsey J.T., Fessel G. et al., An integrated benefit-risk assessment of cobalt-containing alloys used in medical devices: Implications for regulatory requirements in the European Union, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 125, **2021**.
44. Enneti R.K., Onabattuvelli V.P., Gulsov O. et al., Powder-binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM), Handbook of Metal Injection Molding, Elsevier, **2019**.
45. EPMA, Introduction To Additive Manufacturing Technology, A guide for Designers and Engineers, www.epma.com/am, 3rd Edition Printed 2019

- fabrication of porosity-graded composite structures, *Materials Science and Engineering A*, 472 (2008), 338–346
46. Fellah M., et. al., Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis, *Adv. Tribol.* **2014**
  47. Franca de D.G.B., M. H. S. T. Morais, F. D. das Neves et al., Influence of CAD/CAM on the fit accuracy of implant-supported zirconia and cobalt-chromium fixed dental prostheses, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 113(1), **2015**, 22-28.
  48. Garcia-Cabezón C., Garcia-Hernandez C., Rodríguez-Mendez M., Herranz G., Martín-Pedrosa F., Role of carbon and nitrogen in the improvement of corrosion resistance of new powder metallurgy Co-Cr-Mo alloys, *Corrosion Reviews.*, **2020**;38(3): 273-286
  49. Gatto A. et. al., Characterization of Selective Laser Sintered Implant Alloys: Ti6Al4V And Co-Cr-Mo, *Global Product Development*, Berlin, Springer Berlin Heidelberg, **2011**, p. 729-736
  50. Gawęł T.G., Review of Additive Manufacturing Methods, *Solid State Phenomena*, Vol. 308, Trans Tech Publications, **2020**, 1–20.
  51. German R. M., Alternatives to powder injection moulding: variants on almost the same theme, *Powder Injection Moulding International* 4/2, **2010**, 31-40.
  52. German R.M., Bose A., *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 3, **1997**.
  53. German R.M., *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, **1990**.
  54. German R.M., Suri P., Park S.J., Review: liquid phase sintering, *Journal of Materials Science* 44, **2009**, 1–39.
  55. González-Gutiérrez J., Stringari G., Emri I., *Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts*, Center for Experimental Mechanics, University of Ljubljana, Slovenia **2012**.
  56. Gordon, S., & Conzemius, M. G., Biomedical materials in veterinary orthopedics: From the lab to the clinic. *Veterinary Surgery*, **2003**, 32(6), 561-570
  57. Gu D., Meiners W. et al., Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, *International Materials Reviews*, 57:3, **2012**, 133-164.

58. Guo Z., Pang X., Yan Y. et al., CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation, *Applied Surface Science*, 347, **2015**, 23-34.
59. Gupta K.P., *The CoCrMo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System, Phase Diagram Evaluations: Section II*, ASM International, **2005**, 87-92.
60. Ha Kim K., Hwan Lee S., Dang Nam N. et al., Effect of cobalt on the corrosion resistance of low alloy steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 53, **2011**, 3576-3587.
61. Habashi F., *Alloys: Preparation, Properties, Applications*, John Wiley&Sons, Vol. 21, **2008**.
62. Hagedorn-Hansen, D., Bezuidenhout, M., Dimitrov, D., & Oosthuizen, T., the effects of selective laser melting scan strategies on deviation of hybrid parts, *The South African Journal of Industrial Engineering*, 28(3), (**2017**) 200–212
63. Hamidi M.F.F.A., Harun W.S.W., Samayanko M. et al., A review of biocompatible metal injection moulding process parameters for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, 78, **2017**, 1263-1276.
64. Hao J., Acharya A., et al., Novel bioresorbable strontium hydroxyapatite membrane for guided bone regeneration. *Clin Oral Impl Res.*, **2015** ;26(1):1–7.
65. Harun W.S.W., Kamariah M.S. I. N. et al., A review of powders additive manufacturing processes for metallic biomaterials, *Powder Technology*, 327, **2018**, 128-151.
66. Harun W.S.W., Manam N.S., Kamariah M.S.I.N. et al., A review of powdered additive manufacturing techniques for Ti-6Al-4V biomedical applications, *Powder Technology*, 331, **2018**, 74-97.
67. Hayat M. D., Goswami A., Matthews S. et al., Modification of PEG/PMMA binder by PVP for titanium metal injection moulding, *Powder Technology*, 315, **2017**, 243-249.
68. Heaney D.F., Binet C., Hot isostatic pressing (HIP) of metal injection molding (MIM) Advanced Powder Products, Chapter 9 - *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier, **2019**

69. Heaney D.F., Greene C.D., Handbook of Metal Injection Molding 2nd edition: 6-Molding of components in metal injection molding (MIM), Elsevier, **2019**, 105-127
70. Henriques B. et al., Mechanical properties of hot pressed CoCrMo alloy compacts for biomedical applications, Materials & Design 83, **2015**, 829–834.
71. Heraeus Kulzer, Heraenium P MSDS
72. Herranz G., Berges C., Naranjo J. A. et al., Mechanical performance, corrosion and tribological evaluation of a CoCrMo alloy processed by MIM for biomedical applications, Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 105, **2020**, 103706.
73. Hidalgo, J., Jimenez-Morales, A. and Torralba, J.M. Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding, Journal of the European Ceramic Society, 32/16 (**2012**), 4063– 4072.
74. Hoellwarth J.S., Tetsworth K., Rozbruch S.R., et al., Osseointegration for Amputees: Current Implants, Techniques, and Future Directions. JBJS Rev. 8(3), **2020**.
75. Hong S., Lee H., Yeo J. et al., Digital selective laser methods for nanomaterials: from synthesis to processing, Nanotoday, 11(5), **2016**, 547-564.
76. Hu Y., Cong W., A review on laser deposition-additive manufacturing of ceramics and ceramics reinforced metal matrix composites, Ceramics International, 22, **2018**, 20599-20612.
77. Huang P., López H., Strain induced  $\epsilon$ -martensite in Co-Cr-Mo alloy: grain size effects., Materials Letters, Vol. 39, 4, **1999**, 249-253.
78. Iatecola, A.; Longhitano, G.A.; Antunes, L.H.M. et al. Osseointegration Improvement of Co-Cr-Mo Alloy Produced by Additive Manufacturing. Pharmaceutics, 13, 724, **2021**.
79. Ivoclar Vivadent, Colado CC MSDS
80. Ivoclar Vivadent, d.SIGN 30
81. Jachowicz T., Godlewska A., Skurcz przetwórczy wyprasek wtryskowych napełnionych włóknem szklanym, Postępy Nauki i Techniki nr 7, **2011**, 195- 204.
82. Jakubowicz J., Jurczyk M., Bionanomateriały, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań **2008**.
83. Jin W., Chu P. K., Orthopedic Implants, Encyclopedia of Biomedical Engineering, Elsevier, 2019, 425-439

84. Johnson J.L., Metal injection molding (MIM) of thermal management materials in microelectronics, Handbook of Metal Injection Molding, Elsevier, **2019**.
85. Ju J., Zhou Y., et. al., Tribological investigation of additive manufacturing medical Ti6Al4V alloys against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic balls in artificial saliva, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 104 (**2020**) 103602
86. Kaiser R. et al., The influence of cooling conditions on grain size, secondary phase precipitates and mechanical properties of biomedical alloy specimens produced by investment casting, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 24, **2013**, 53-63.
87. Karaali, A., Mirouh, K., Hamamda, S., & Guiraldenq, P. Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys. Materials Science and Engineering A, **2005**, 390 (1–2), 255–259
88. Karatas C., Kocer A., Ünal H.I., Saritas S., Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders, Journal of Materials Processing Technology 152, **2004**, 77–83.
89. Karpiński R., Walczak M., Śliwa J., Tribological research of cobalt alloys used as biomaterials, Journal of technology and exploitation in mechanical engineering, vol 1, **2015**.
90. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Peter K. Johnson - Powder Metallurgy, John Wiley & Sons, **2001**.
91. Kirmanidou Y, Sidira M, Bakopoulou A, Drosou M-E, Bennani V, Tsouknidas A, et al. New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: a review. Biomed Res Int; **2016**:2908570.
92. Klocke F. et al., State-of-the-art Laser Additive Manufacturing for Hot-work Tool Steels, Procedia CIRP, Vol. 63, **2017**, 58-63.
93. Koc M., Özel T., Metal injection Moulding a Micro-Scales, Wiley, New York, 2011.
94. Konstany J., Teoretyczne podstawy procesów prasowania i spiekania proszków, Wydawnictwo AGH, 2023.



95. Kovoich M., Monnot A., Kougiass D.G. et al., Carcinogenic hazard assessment of cobalt-containing alloys in medical devices: Review of in vivo studies, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 122, **2021**.
96. Krzysteczko-Witek J., „Struktura i własności kompozytów otrzymywanych przez formowanie wtryskowe proszku i nasycanie ciśnieniowe”, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Gliwice **2019**
97. Kurosu S., Matsumoto H., Chiba A., Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo alloy without addition of carbon or nitrogen, *Metallurgical and materials transactions A*, 41A, **2010**, 2613-2625.
98. Lanzutti A., Andretta F., Rossi L., et al., Corrosion fatigue failure of a high carbon CoCrMo hip prosthesis: Failure analysis and electrochemical study, *Engineering Failure Analysis*, 105, **2019**, 856-868.
99. Lee H. et al., Lasers in additive manufacturing: A review, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 4, Springer, **2017**, 307–322.
100. Lee J-W, Timilsina S., Kim G-W et al., A new strategy for novel binder discovery in nano and  $\mu$  powder injection molding: A metaheuristics-assisted virtual combinatorial materials search, *Powder Technology* 302, **2016**, 187–195.
101. Lee S.-H., Nomura N., Chiba A., Significant Improvement in Mechanical Properties of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Combination of N Addition and Cr-Enrichment, *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 2, **2008**, 260-264
102. Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, **2014**;7(3):1709–800. 92 pp.
103. Li Y., Fan X., Tang N. et al., Effects of partially substituting cobalt for nickel on corrosion resistance of a Ni-16Cr-15Mo alloy to aqueous hydrofluoric acid, *Corrosion Science*, 79, **2014**, 101-110.
104. Lian Y., Gan Z., Yu C. et al., A cellular automaton finite volume method for microstructure evolution during additive manufacturing, *Materials & Design*, Vol. 169, **2019**.
105. Loh N.H., Tor S.B., Khor K.A., Production of metal matrix composite part by powder injection molding, *Journal of Materials Processing Technology* 108, **2001**, 398-407.

106. Löhme D., Hausselt J., *Advanced Micro and Nanosystems: Micro Metal Injection Moulding*, Wiley, New York, 2005.
107. M. Grądzka-Dahlke, Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co–Cr–Mo alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, 204, **2008**, 199–205.
108. Maconachie T., Leary M., Lozanovski B. et al., SLM lattice structures: Properties, performance, applications and challenges, 183, **2019**, 108137.
109. Manashadi A. D., Yu P., Dargush M. et al., Metal injection moulding of surgical tools, biomaterials and medical devices: A review, *Powder Technology*, 364, **2020**, 189-204.
110. Manhabosco T.M., et. al., Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution, *Corros. Sci.* 53 (**2011**) 1786–1793.
111. Marcarm Engineering GmbH, Software documentation Version 1.2, **2009** and **2012**.
112. Marciniak J., *Biomateriały*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice **2013**.
113. Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A., *Biomateriały w stomatologii*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, **2008**.
114. Marek I., Novák P. et al., Powder Metallurgy Preparation of Co-Based Alloys for Biomedical Applications, *Acta Physica Polonica*, No. 4, Vol. 128, **2015**, 597-601.
115. Matula G., Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane, *Open Access Library*, Vol. 7 (13), **2012**.
116. Matula G., Szatkowska A., Matus K., Tomiczek B., Pawlyta M., Structure and properties of Co-Cr-Mo alloy manufactured by powder injection molding method, *Materials*, MDPIAG, vol. 14, nr 8, **2021**, s. 1-13
117. Matula G., Szatkowska A., Tomiczek B. et al., Comparison of Co-Cr-Mo alloy properties manufactured by PM, PIM and SLM methods, W: XVI Congreso Nacional de Materiales, Libro de Abstracts, **2022**, Sociedad Española de Materiales, s.690-691
118. Matula G., Szatkowska A., Tomiczek B., Król M., Comparison of Co-Cr-Mo alloy properties manufactured by PM, PIM and SLM methods, W: XVI Congreso Nacional de Materiales, Libro de Abstracts, **2022**, Sociedad Española de Materiales, s. 690-691

119. Matula G., Tomiczek B., Król M., Szatkowska A., Sotomayor M. E., Application of thermal analysis in the selection of polymer components used as a binder for metal injection moulding of Co-Cr-Mo alloy powder, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Akademiai Kiado Rt., vol. 134, nr 1, **2018**, s. 391399
120. Mazurkiewicz A., Konstituowanie powierzchni i addytywne kształtowanie wyrobów obróbką laserową, Wydawnictwo UTH, **2018**.
121. McKee, W.M., Smith K.C., Total hip replacement in 24 dogs using the BFX™ acetabular cup system. *Veterinary Surgery*, **2008**, 37(1), 1-6
122. Miljanovic D. et al., Design and Fabrication of Implants for Mandibular and Craniofacial Defects Using Different Medical-Additive Manufacturing Technologies: A Review, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 48, **2020**, 2285–2300.
123. Milošev, I., CoCrMo Alloy for Biomedical Applications. In: Djokić, S. (eds) *Biomedical Applications. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 55. Springer, (**2012**), Boston, MA.
124. Mischlera S., Muñozb A., Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints: A tribocorrosion appraisal, *Wear* 297 (**2013**) 1081–1094
125. Mizuuchi K., Takeuchi T., Inoue K., et al., Properties of boron fiber reinforced aluminum matrix composites fabricated by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP), *Materials Science Forum*, 539-543, **2007**, 3139-3144.
126. Mohamed et al., Mechanical properties of additive manufactured CoCrMo meta-biomaterials for load bearing implants. *Jurnal Tribologi* 21, **2019**, 93-107.
127. Moodley D., Claeys M., Steen van E., Sintering of cobalt during FTS: Insights from industrial and model systems, *Catalysis Today*, 342, **2020**, 59-70.
128. Mori M., Yamnaka K., Kuramoto K. et al., Effect of carbon on the microstructure, mechanical properties and metal ion release of Ni-free CoCrMo alloys containing nitrogen, *Materials Science and Engineering C*, 55, **2015**, 145-154.
129. Moskalewicz T., Łukaszczyk A., Kruk A. et al., Porous Ha and nanocomposite nc-TiO<sub>2</sub>/Ha coatings to improve the electrochemical corrosion resistance of the Co-28Cr-5Mo alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 199, **2017**, 144-158.

130. Mower T.M., Long M.J., Mechanical behavior of additive manufactured, powder-bed laser-fused materials, *Materials Science and Engineering*, Vol. 651, Elsevier, **2016**, 198-213.
131. Mróz A., Jakubowicz J. et al., The effect of manufacturing technology of a Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alloy on physical and mechanical properties and corrosion resistance, *Materials Engineering*, 1, **2015**, 2-8.
132. Mróz A., Jakubowicz J., Gierzyńska-Dolna M., Wpływ technologii wytwarzania wyrobów ze stopu Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo na ich własności fizyczne, mechaniczne i odporność korozyjną, *Inżynieria Materiałowa*, 1(203), **2015**, 2-8.
133. Mugwagwa L, Yadroitsev I, Matope S. Effect of Process Parameters on Residual Stresses, Distortions, and Porosity in Selective Laser Melting of Maraging Steel 300. *Metals*. **2019**; 9(10):1042
134. Muonz A. I., Schwiesau J., Jolles B.M. et al., In vivo electrochemical corrosion study of a CoCrMo biomedical alloy in human synovial fluids, *Acta Biomaterialia*, 21, **2015**, 228-236.
135. Murr L.E., Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: an overview, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), **2020**, 1087-1103.
136. Muterlle P.V., Microstructural and mechanical properties of Co and Ti alloys for biomedical applications produced by metal injection molding (MIM), University of Trento, Italy, Doctoral School in Materials Engineering, **2010**
137. Muterlle P.V., Zendron M., Perina M. et al., Microstructure and tensile of metal injection molding Co-29Cr-6Mo-0.23C alloy, *Journal of Materials Science*, 45, **2010**, 1091-1099.
138. Narayan R., *Biomedical Materials*, Chapter 2: Robert M. Pilliar, *Metallic Biomaterials*, Springer, Boston MA, Springer US **2009**, 41-79.
139. Neikov O.D., Naboychenko S.S., Murashova I.B., *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders 2<sup>nd</sup> Edition: Chapter 22 – Production of Cobalt and Cobalt-Alloy Powders, Technologies and Applications*, **2019**, 669-684.
140. Nganbe M., Khan U., Louati H. et al., In vitro assessment of strength, fatigue durability, and disassembly of Ti6Al4V and CoCrMo necks in modular total hip

- replacements, *Journal of biomedical materials research B: applied biomaterials*, 97B (1), **2011**, 133-138.
141. Ni J., Ling H., Zhang S. et al., Three-dimensional printing of metals for biomedical applications, *Materials Today Bio*, 3, 100024, **2019**.
142. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng, A* **1998**; 243(1–2):231–6.
143. Niinomi M., *Metals for Biomedical Devices*, Chapter 17: T. Matsushita, H. Takahashi, *Orthopedic applications of metallic biomaterials*, Elsevier, **2019**, 431-463.
144. Niinomi M., Narushima T., Nakai M., *Advances in Metallic Biomaterials -Tissues, Materials and Biological Reactions*, Chapter 7 - Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2015**, 157-178.
145. Noronha T., Paula A.J., Duran G. et al., Silver nanoparticles in dentistry, *Dental Materials*, 33, **2017**, 1110-1126.
146. Nowacki J., *Spiekane materiały i kompozyty z osnową metaliczną*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2005**.
147. Oksiuta Z., Dąbrowski J.R., The Influence of Bioactive Additions on Sintering of Porous Composites Based on CoCrMo Alloy, *Composites*, 2(4), **2002**, 195-198.
148. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W., A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminum alloy powders: Processing, microstructure, and properties, *Progress in Materials Science*, 74, **2015**, 401-477.
149. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W., A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminum alloy powders: processig, microstrcture, and properties, *Progress in Materials Science*, 74, **2015**, 401-477.
150. Olivier D., Abounanky A., Antonia J. M. et al., Experimental and numerical analysis of effects of supercritical carbon dioxide debinding in Inocel 718 MIM components, *Powder Technology*, 355, **2019**, 57-66.
151. Olson G.B., Cohen M., A mechanism for the strain-induces nucleation of martensitic transformations, *J. Lss-Common Met.*, 28, **1972**.
152. Pampuch R., Lis J., *Spiekanie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Techniczne*, Kraków, **2000**.

153. Peck J.N., Marcellin-Little D.J., *Advances in Small Animal Total Joint Replacement*, First Edition, Inc. Published 2013 by John Wiley & Sons, Inc; Li H., Wu W., Liu X., Wen C., A comprehensive review on metallic biomaterials for airway stenosis repair, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 152, **2023**, 148-158.
154. Phasani M., et al., Synthesis and characterization of Cobalt-chromium based alloys via spark plasma sintering for biomedical applications, *Next Materials*, Vol. 6, **2025**, 100291
155. Pourzal, R., Hall, D.J., Tribological behavior and micromechanisms of CoCrMo alloys under physiological conditions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **2014**, 102(6), 1123-1130
156. Rak Z., *Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących*, ITME, Warszawa, **1996**.
157. Ramil M.I., Sulong A.B., Muhamad N. et al., Effect of sintering on the microstructure and mechanical properties of alloy titanium-wollastonite composite fabricated by powder injection moulding process, *Ceramics International*, 45, **2019**, 11646-11653.
158. Reclaru L., Ardelean L.C., *Alternative Processing Techniques for CoCr Dental Alloys*, *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, **2019**, 1-15.
159. Reszka E., Szatkowska A., Matula Grzegorz: *Struktura i własności stopu Co-Cr-Mo wytwarzanego metodą formowania wtryskowego proszku*, W: *Konferencja Studenckich Kół Naukowych: TalentDetector'2018 / Bonek Mirosław (red.), Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny. Politechnika Śląska*, vol. 5, **2018**, Politechnika Śląska, ISBN 978-83-65138-22-4, s. 36
160. Revilla-León M., Meyer M. J., Özcan M., *Metal additive manufacturing technologies: literature review of current status and prosthodontic applications*, *International Journal of Computerized Dentistry*, **2019**, 22(1):55–67.
161. Sadaqat A., Rani A., Majdi A. et al., *Biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomaterials*, *Corrosion Reviews*, Vol. 38, 5, **2020**, 381-402.
162. Salleh F.M., Sulong A.B., Muhamed N. et al., *Co-powder injection moulding (Co-PIM) processing of titanium alloy (Ti-6Al-4V) and hydroxyapatite (HA)*, *Procedia Engineering*, 184, **2017**, 334-343.

163. Saravanan, R., Hamidon, R., Murad, N.M., Zailani, Z.A., Machining of Cobalt Chromium Molybdenum (CoCrMo) Alloys: A Review. In: Bahari, M.S., Harun, A., Zainal Abidin, Z., Hamidon, R., Zakaria, S. (eds) Intelligent Manufacturing and Mechatronics. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore, **2021**.
164. Schweiger J., Guth J.F., Erdelt K.J. et al., Internal porosities, retentive force, and survival of cobalt-chromium alloys clasps fabricated by selective laser sintering, *Journal of Prosthodontic Research*, **2020**, 210-216.
165. Serin G. et al., A review of additive manufacturing technologies, The 17 th International Conference on Machine Design and Production, Bursa, Turkiye, **2016**.
166. Serra-Prat J., Camo-Batalla J., Cabratosa-Termes J. et al., Adhesion of dental porcelain to cast, milled, and laser-sintered cobalt-chromium alloys: Shear bond strength and sensitivity to thermocycling, *The Journal of Prosthodontic Dentistry*, 112(3), **2014**, 600-605.
167. Shi, W., Wang, P., Liu, Y., Han, G., Experiment of Process Strategy of Selective Laser Melting Forming Metal Nonhorizontal Overhanging Structure., *Metals*, 9, 385, **2019**.
168. Silva-Bailao M.A., da Silva K.L.P., Mechanism of copper and zinc homeostasis in pathogenic black fungi, *Fungal Biology*, 122, **2018**, 526-537.
169. Singh R., Singh S., Hashmi M.S.J., Implant Materials and Their Processing Technologies, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, **2016**, 1-24.
170. Song C.B., Park H.B., Seong H.G. et al., Development of athermal  $\epsilon$ -martensite in atomized CoCrMo implant alloy powder, *Acta Biomaterialia*, 2, **2006**, 685-691.
171. Song Ch. et al., Morphology and properties of CoCrMo parts fabricated by selective laser melting *Materials Science and Engineering*, Vol. 713, **2018**, 206-213.
172. Sosa A.F., Michaud G.C., Metallic stents in the airway: should we continue to use them and can we remove them? *Current Respiratory Care Reports*, 2, **2013**, 54-60.
173. Sotomayor M. E., Krupa I., A. Várez, B. Levenfeld, Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials, *Renewable Energy* 68, **2014**, 140-145

174. Stewart C., et. al., A review of biomimetic surface functionalization for bone-integrating orthopedic implants: Mechanisms, current approaches, and future directions, *Progress in Materials Science*, Vol. 106, **2019**, 100588
175. Strona internetowa: <http://www.uni-export.com.pl/analiza-wlasnosci-proszkow-i-pianek/pomiar-gestosci-rzeczywistej>, dostęp: 08.2023.
176. Strona internetowa: <https://labnano.pl/index.php/pl/aparatura/piknometr-helowy/piknometr-helowy-accupyc-1340>, dostęp 08.2023.
177. Strona internetowa: <https://www.carpenteradditive.com/metal-powders/powderrange-ccm>, dostęp 08.2023.
178. Strona internetowa: <https://www.epma.com/metal-injection-moulding>, dostęp **02.2022**
179. Strona internetowa: <https://www.pim-international.com/articles/mim-f75-co-cr-mo-for-high-volume-production-the-impact-of-sintering-conditions-on-microstructure-and-properties/>, dostęp 09.2024
180. Strona internetowa: <https://zasoby.open.agh.edu.pl/>, dostęp 10.2024
181. Sulzer Orthopedics Inc., Protasul-2 MSDS
182. Sun S.H. Koizumi Y., Kurosu S. et al., Build direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of CoCrMo alloy fabricated by electron beam melting., *Acta Materialia*, Vol. 64, **2014**, 154-168.
183. Surowska B., *Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin, **2009**, 18-23.
184. Suwanpreecha Ch. et al., A novel low-modulus titanium alloy for biomedical applications: A comparison between selective laser melting and metal injection moulding, *Materials Science and Engineering*, vol 812, **2021**, 141081.
185. Świczko-Żurek B., *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, **2009**, 84-89
186. Takaichi, Atsushi et al. "Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* vol. 21 (**2013**): 67-76.
187. Thavanayagam G., Pickiering K. L., Swan J. E. et al., Analysis of rheological behavior of titanium feedstock formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding, *Powder Technology*, 269, **2015**, 227-232.



188. Thavanayagam G., Swan J.E., Aqueous debinding of polyvinyl butyral binder system for titanium metal injection moulding, *Powder technology*, 326, **2018**, 402-410.
189. Thesleff, A., Brånemark, R., Håkansson, B. et al. Biomechanical Characterization of Bone-anchored Implant Systems for Amputation Limb Prostheses: A Systematic Review. *Ann Biomed Eng* 46, **2018**, 377–391.
190. Todd I., Sidambe A.T, *Advances in Powder Metallurgy Properties, Processing and Applications*, Chapter 6: Developments in metal injection moulding (MIM), Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, **2013**, 109-146.
191. Tonelli L., Fortunato A., Ceschini L., CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): Effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness, *Journal of Manufacturing Processes*, 52, **2020**, 106-119.
192. Tonelli, L., Ahmed, M.M.Z., Ceschini, L., A novel heat treatment of the additively manufactured Co28Cr6Mo biomedical alloy and its effects on hardness, microstructure and sliding wear behavior. *Prog Addit Manuf* 8, **2023**, 313–329.
193. Tsutsumi K. & Horiuchi T. & Hongo K., Mechanical evaluation of cerebral aneurysm clip scissoring phenomenon: comparison of titanium alloy and cobalt alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 28, 159, **2017**.
194. Ucar Y., Ekren O., Effect of layered manufacturing techniques, alloy powders and layer thickness on mechanical properties of Co-Cr dental alloys, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 120(5), **2018**, 763-770.
195. Vafadar A. et al., *Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges*, *Applied Sciences*, 11, **2021**, 1213.
196. Vignesh M. et al., *Development of Biomedical Implants through Additive Manufacturing: A Review*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, **2021**, 4735–4744.
197. Wahab N.A., Ahmad I. N., Omar M. A. et al., Determination of optimized solvent moulded 316L stainless steel using Taguchi approach, *Materials Today: Proceedings*, 16, **2019**, 2357-2366.
198. Wahi A. et al., Effect of Sintering Temperature on Density, Hardness and Strength of MIM Co30Cr6Mo Biomedical Alloy, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol. 63, 7, **2016**, 434-437.

199. Walter M., Benefits of PM Processed Cobalt-Based Alloy for Orthopedic Medical Implants, Carpenter Technology Corp., Wyomissing, PA, USA, **2006**.
200. Wang W. et al., Numerical Simulation of Densification of Cu–Al Mixed Metal Powder during Axial Compaction, *Metals*, 8, **2018**, 537.
201. Wang X. et al., Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 19, **2002**, 351–357.
202. Wang Y., Che M., Zheng Z., Animal Models for Postoperative Implant-Related Spinal Infection, *Orthopedic Surgery*, **2022**, 14(6):1049-1058.
203. Wang Z., Tang S.Y., Scudino S. et al., Additive manufacturing of a martensitic Co–Cr–Mo alloy: Towards circumventing the strength–ductility trade-off, *Additive Manufacturing*, Vol. 37, **2021**, 101725.
204. Wang Z., Yan Y., Qiao L. Effect of deformed subsurface on the corrosion resistance of biomedical CoCrMo alloy in simulated physiological solution. *J Mater Sci* 55, **2020**, 13351–13362.
205. Wischeropp T. M. et al., Measurement of Actual Powder Layer Height and Packing Density in a Single Layer in Selective Laser Melting, *Additive Manufacturing*, Volume 28, **2019**, Pages 176-183
206. Wiśniewski T., Majchrzak W., Garbiec D., Heyduk F., Sintering process of products made using powder metallurgy technology, *Obróbka Plastyczna Metali*, t. XXIII, nr 1, **2012**, 29-38
207. Wongpanit P., Khanthasri S., Puengboonsri S., Manonukul A., Effects of acrylic acid-grafted HDPE in HDPE-based binder on properties after injection and debinding in metal injection molding, *Materials Chemistry and Physics* 147, **2014**, 238-246.
208. Wyckoff, R. W. G. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Cubic closest packed, ccp, structure. *Crystal Structures*, **1963**, 1, 7-83
209. Xin, Xian-zhen, J. Chen, Nan Xiang, Yue Gong and Bin Wei. Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co-Cr dental alloy after porcelain firing.” *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 30 3 (**2014**): 263-70

210. Yablokova G., Speirs M., Humbeeck Van J. et al., Rheological behavior of  $\beta$ -NiTi powders produced by atomization for SLM production of open porous orthopedic implants, *Powder technology*, 283, **2015**, 199-209.
211. Yan L., Chen Y., Liou F., Additive manufacturing of functionally graded metallic materials using laser metal deposition, *Additive Manufacturing*, 31, **2020**, 100901.
212. Yao C., Lu J., Webster T.J., Titanium and cobalt–chromium alloys for hips and knees, *Biomaterials for Artificial Organs Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, **2011**, 34-55.
213. Ye H., Liu X.Y., Hong H., Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding-A review, *Journal of materials processing technology*, 200, **2000**, 12-24.
214. Yosinari M., Uzawa S., Komiyama Y.Y., Hybrid framework with cobalt-chromium alloy and gold cylinder for implant superstructure: Bond strength and corrosion resistance, *Journal of Prosthodontic Research*, 60, **2016**, 274-281.
215. Yurtal Z., Kulualp K., Alakus I. et al., Total Knee Replacement Applications in Veterinary Surgery: A Review. *International Journal of Veterinary and Animal Research*, **2022**, 5(2): 102-106.
216. Zeng L., Xiang N., Wei B. et al., A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(5), **2014**, 1217-1224.
217. Zhang W-N., Wang L.-Z., Feng Z-X. et al., Research progress on selective laser melting (SLM) of magnesium alloys: A review, *Optik*, 207, 163842, **2020**.
218. Zhang X.Z., Leary M., Tang H. P. et al., Selective electron beam manufactured Ti-6Al-4V lattice structures for orthopedic implant applications: Current status and outstanding challenges, *Current Opinion in Solid State&Materials Science*, 22, **2018**, 75-99.
219. Zhao D.P., Chen Y.K., Chang K.K. et al., Surface topography and cytocompatibility of metal injection molded Ti-22Nb alloy as biomaterial, *Transactions of nonferrous metals society of China*, 28, **2018**, 1342-1350.
220. Zhao Y., Koizumi Y., Aoyagi K. et al., Manipulating local heat accumulation towards controlled quality and microstructure of a CoCrMo alloy in powder bed fusion with electron beam, *Materials Letters*, 254, **2019**, 269-272.

221. Ziębowicz A. et. al, Comparison of the Crystal Structure and Wear Resistance of Co-Based Alloys with Low Carbon Content Manufactured by Selective Laser Sintering and Powder Injection Molding, *Crystals* 10, 197, **2020**.
222. Zimmer GmbH, Protasul-10 MSDS
223. Zimmer GmbH, Protasul-21 MSDS
224. Zivic F. et al., *Biomaterials in Clinical Practice*, Chapter 2: D. Adamovic, B. Ristic, F. Zivic, Review of Existing Biomaterials—Method of Material Selection for Specific Applications in Orthopedics, Springer, **2018**, 47-99.
225. Zivic F. et al., *Biomaterials in Clinical Practice*, Chapter 7: Goran Radenković and Dušan Petković, *Metallic Biomaterials*, Springer International Publishing AG, **2018**, 183-224.
226. Zivic, F. et al. *Biomaterials in Clinical Practice (Advances in Clinical Research and Medical Devices)*, Part II Biomaterial Properties and Characterization: Krašnik, M., Đurić, A., Milutinović, M., Characterization of Mechanical Properties of Metal Biomaterials, **2018**, 601-632.

## **Streszczenie**

Niniejsza praca doktorska pt. „Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo z proszków na ich strukturę i własności” przedstawia sposób wytwarzania oraz wyniki badań biomateriałów otrzymanych trzema technologiami: formowania wtryskowego, selektywnego topienia laserem oraz prasowania jednoosiowego w matrycy zamkniętej, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu atmosfery zastosowanej podczas spiekania lub topienia, na ich strukturę i własności. Dobór technologii był determinowany przez popyt rynku, tj. potrzeby produkcji elementów z biomateriałów o skomplikowanych kształtach, produkowanych jednostkowo i dostosowanych do potrzeb pacjenta lub produkowanych seryjnie.

Każdą z wybranych technologii cechuje inny zestaw zalet i wad oraz ich przeznaczenie. Prasowanie jednoosiowe w zamkniętej matrycy stosuje się do produkcji wielkoseryjnej elementów o prostym kształcie. Również na dużą skalę produkowane są elementy formowane wtryskowo które dodatkowo cechują się skomplikowanym kształtem, natomiast personalizacja produktu jest domeną technologii selektywnego topienia laserem. Wybór materiału był podyktowany jego wysokimi własnościami mechanicznymi i odpornością korozyjną. Stop Co-Cr-Mo jest najbardziej ze wszystkich stosowanych stopów metali, odpowiedni do produkcji implantów ortopedycznych, złązek, elementów kotwiczących w stomatologii oraz podbudów protetycznych, czyli wszędzie tam gdzie występują duże obciążenia.

Na podstawie szeregu wykonanych badań wykazano, że technologia SLM wytwarzania biomateriału z proszku Co-Cr-Mo, stanowi najbardziej optymalny wybór biorąc pod uwagę zarówno brak pośrednich etapów procesu wytwarzania, jak i najlepsze uzyskane własności mechaniczne materiału. Technologia ta wymaga optymalizacji procesu wytwarzania, tak aby uzyskać materiał o pożądanej strukturze oraz pozbawiony efektu dystorsji jaka zachodziła podczas przebiegu stapienia i stygnięcia stopu.

Materiały prasowane oraz formowane wtryskowo i poddane spiekaniu, również wykazywały się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi, jednak nie spełniały one lub były na dolnej granicy normy ISO 5832-4. Analiza wytworzonych materiałów wykazała, że bez względu na zastosowaną technologię, przeważającą fazą w strukturze spieków była faza  $\gamma$ . Zastosowanie atmosfery azotu podczas spiekania, powoduje wydzielanie się azotków

umacniających osnowę i silnie wpływających na wzrost odporności na zużycie ścierne oraz wytrzymałość mechaniczną. Zaobserwowano również, że azot stabilizuje fazę  $\gamma$  zwiększającą odporność korozyjną stopu oraz jego plastyczność.

Prawidłowo dobrane warunki, na każdym etapie wytwarzania materiałów prasowanych lub formowanych wtryskowo pozwalają na wytworzenie elementów o akceptowalnych lub wykraczających poza normę własności otrzymanego stopu, a ponadto przewiduje się, że obróbka cieplna poprawi ich własności wytrzymałościowe.

## **Abstract**

This doctoral dissertation, entitled "The Influence of Selected Manufacturing Technologies of Co-Cr-Mo Alloys from Powders on Their Structure and Properties," presents the manufacturing methods and research results of biomaterials produced using three technologies: injection molding, selective laser melting, and uniaxial pressing in a closed die, with particular emphasis on the influence of the atmosphere used during sintering or melting on their structure and properties. The choice of technology was determined by market demand, i.e., the need for producing biomaterial components with complex shapes, either produced individually and tailored to the patient's needs or mass-produced. Each of the selected technologies has a different set of advantages and disadvantages, as well as specific applications. Uniaxial pressing in a closed matrix is used for large-scale production of elements with a simple shape. Injection molded elements are also produced on a large scale, which additionally have a complex shape, while product personalization is the domain of selective laser melting technology. The choice of material was dictated by its high mechanical properties and corrosion resistance. The Co-Cr-Mo alloy is the most suitable of all metal alloys for the production of orthopedic implants, connectors, anchoring elements in dentistry and prosthetic substructures, i.e. wherever high loads occur.

Based on a series of conducted studies, it was demonstrated that the SLM (Selective Laser Melting) technology for producing biomaterial from Co-Cr-Mo powder is the most optimal choice, considering both the elimination of intermediate production steps and the best mechanical properties of the material. This technology requires the optimization of the production process in order to obtain a material with the desired structure and without the distortion effect that occurred during the melting and cooling of the alloy.

Pressed and injection-molded, sintered materials also exhibited good strength parameters but did not fully meet or were at the lower limit of the ISO 5832-4 standard. The analysis of the produced materials showed that, regardless of the applied technology, the predominant phase in the sintered structures was the  $\gamma$  phase. The use of a nitrogen atmosphere during sintering promotes the formation of nitrides that strengthen the matrix and significantly improve wear resistance and mechanical strength. It was also observed that nitrogen stabilizes the  $\gamma$  phase, increasing the alloy's corrosion resistance and plasticity.

Properly chosen conditions at every stage of the production process of pressed or injection-molded materials allow for the creation of components with acceptable or even

superior properties of the obtained alloy, and it is anticipated that heat treatment will further improve their mechanical properties.