

# INSTITUTTET FOR METALLÆRE

DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

BYGNING 204 - 2800 LYNGBY

PRÆCISIONSSTØBNING AF Co-Cr-Mo IMPLANTATER.

=====

Torben Vedel, E.W.Langer

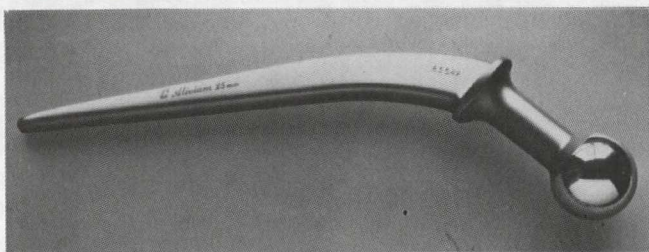
Instituttet for Metallære

DTH

## Indledning.

En legering med den omtrentlige sammensætning: 65% Co - 30% Cr - 5% Mo og 0,3% C blev i 1930'erne udviklet i USA med henblik på fremstilling af implantater, d.v.s. metalliske proteser til indoperation i det menneskelige legeme på grund af sine gode korrosionsbestandighed og sin høje slidstyrke.

Den blev kaldt "Vitallium" (af lat. vita= liv); andre firmaer betegnede tilsvarende legeringer som "Haynes Stellite no. 21" eller "Alivium". I ASTM standard F 75 -82 betegnes den som: "Cast Co-Cr-Mo alloy", og i DS/ISO 5832/IV er den blot omtalt som "Støbt kobolt--krom-molybdæn legering".



Figur 1. Implantat mrk. "Alivium"

Materialet har mange fremragende egenskaber, men også nogle mindre heldige. Det kan kun formgives ved støbning, idet hverken spåntagende bearbejdning, valsning eller smedning er mulig på grund af materialets mikrostruktur. Også dets opførsel ved udmattelsespåvirkning er usædvanlig, idet udmattelsesbrud tilsyneladende udbreder sig som et sprødbrud.

Dette indlæg skal handle om præcisionsstøbning af hofteproteser af legeringen, udført som et eksamensarbejde efterår 85 -forår 86 ved Instituttet for Metallære. Navnet på denne metode hidrører fra, at den tillader fremstilling af meget komplicerede emner med stor nøjagtighed og med god overflade finish.

Den direkte anledning til undersøgelsen var en henvendelse fra en iværksætter, der ønskede at starte en indenlandsk produktion af implantater, fremstillet i vitallium og formgivet ved præcisionsstøbning.

## Metode.

Præcisionsstøbeprocessen ("Cire perdu", "Lost wax") kan skematisk beskrives således:

1. Model
2. Form for voksstøbning
3. Voksemner
4. Keramisk form ved overtrækning
5. Udsmeltning af voks, brænding
6. Støbning af metal
7. Færdigt emne

1. Vi fik fra vor samarbejdspartner leveret en model i voks. Den blev brugt til fremstilling af en todelt gibsform, som så igen kunne benyttes til at støbe flere voksemner i.

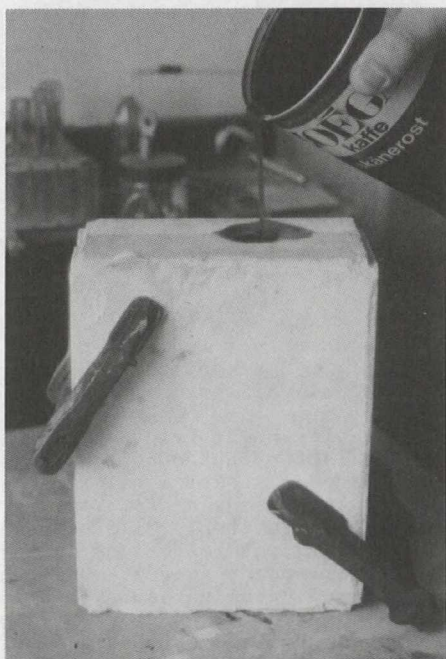
2. En passende støbekasse blev halvt fyldt op med gibs, den indfedtede voksmodel blev lagt ovenpå og vibreret ned i gibsstøbemassen, indtil den var sunket i til midteplanet, idet der er slip herfra og til begge sider. Ved vibreringen fjernes også så vidt muligt luftbobler i gibsmassen. Efter afbinding blev modellen forsigtigt løftet ud, og formen tørrede et par dage. Efter ilægning igen af modellen og smøring af gibsoverfladen med vaseline som skillemiddel blev den anden halvpart støbt. Da den var afbundet, færdiggjordes formen med isætning af styretappe og udskæring af indløb.

3. Det voks, der skulle tjene til fremstilling af de egentlige modeller for de keramiske forme, skal have en lav varmeudvidelse; for en blanding af følgende sammensætning er den 1/2%.

55 dele kolophoniumharpiks  
30 dele paraffin  
10 dele candelillavoks  
5 dele carnaubavoks

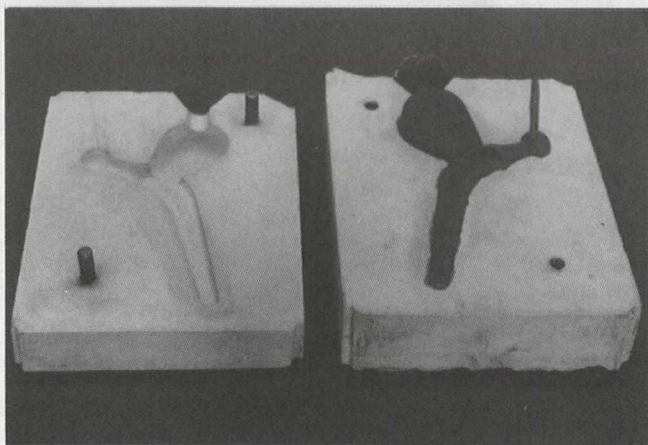
Smeltepunktet af denne blanding er omkring 80 C, og voksen er på grund af sit høje harpiksindhold hård og temmelig sprød efter nogle timers afkøling.

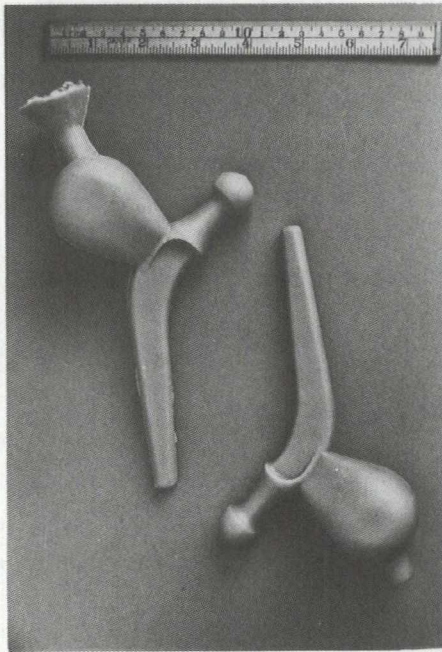
Det viste sig, dels at silicone-spray var nødvendig som skillemiddel for at få emnerne løs fra gibsformen, og dels at støbetemperaturen var vigtig for at opnå et godt resultat. Den skal være ca. 95 C, idet højere temperatur medfører vedhæftning i formen og sugninger i overfladen.



Figur 2.  
Støbning af voks  
i gibsform.

Figur 3.  
Efter afkøling  
deles formen, og  
emnet kan udtages.





Figur 4.  
De færdige voks-  
modeller.

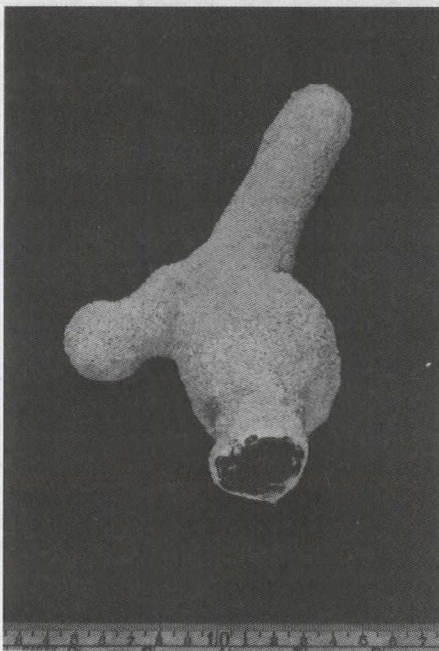
4. Som keramisk materiale anvendes kaolin i forskellige korn- størrelser, den indeholder ca. 55 %  $\text{SiO}_2$  og ca. 43 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , den er højtemperaturkalcineret, således at den for 57 %'s vedkommende består af mineralet mullit.

Som bindemiddel anvendes hydrolyseret ethylsilikat, hvor geldannelsen styres ved hjælp af saltsyre . Et ethylpolysilikatprodukt, betegnet "Dynasil 40", blandes med alkohol og en 1 % vandig saltsyre i forholdet 5:4:1 efter volumen, den masse, der herved dannes, kan bruges i ca. 1 uge ved passende opbevaring.

Den blandes nu med kaolin i kornfraktion 200 i forholdet: 500 ml bindemiddel til 750 g kaolin, konsistensen bliver limagtig.

Nu dyppes modellen i denne suspension, tages op og drysses med tørt kaolinpulver, dyppes igen, drysses med kaolinpulver etc. Der anvendes kaolin af fraktion 200 tre gange, dernæst den grovere fraktion 30 tre-fem gange og til sidst den groveste fraktion 16-30 to-tre gange.

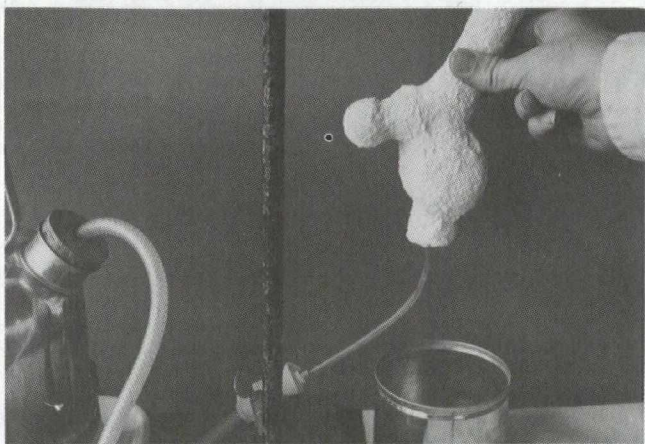
For at fremskynde geldannelsen førstøves for hver anden dykning 1 % ammoniakvand over formens yderside; procestiden forkortes herved væsentligt. Efter tørring ved stuetemperatur til næste dag kunne formene håndteres og var således klar til udsmeltning af voksen.



Figur 5.  
Model og form u-  
middelbart før  
voksuudsmeltningen

5. Denne udsmeltning må foregå således, at der ikke opstår for store volumenændringer af voksen, så at den keramiske form, der på dette stadium er meget skrøbelig, ikke revner.

Det viste sig efter nogen eksperimenteren mest hensigtsmæssigt at bruge damp, der gennem et tyndt rør blev ledt op i formens forskellige hulheder, så at voksen smeltede og kunne løbe ud ad formens indløb.



foroven:

Figur 6.

Udsmeltning af  
voks med damp



Figur 7.

Klar til brænding

Voksen blev opsamlet for genbrug, idet det vand, der var blevet emulgeret i den, blev kogt af. Brændingen for stabilisering af keramikken og for fuldstændig fjernelse af de sidste voksrester fandt sted i en elektrisk ovn ved opvarmning med ovnen, (altså meget langsomt) til 500 C under god afsugning, dernæst videre til 1000 C, holdetid 2 timer og afkøling langsomt med ovnen.

6. Ved smeltning af Co-Cr-Mo legeringer i luft vil de oxydere med tab af Mo til følge. Af denne grund og for at undgå en Cr-rig glødeskal blev metallet i form af klumper nedsmeltet i instituttets vakuumovn med højfrekvensopvarmning under en argonatmosfære.

Digelaterialet var massivt, sintret aluminiumoxid, der dog på grund af sin følsomhed for temperaturchok voldte kvaler i form af revnedannelse.

Dette kunne have været undgået ved at benytte den porøse form for aluminiumoxid, men tiden og økonomien tillod ikke videre gennemprøvning af dette.

Efter nedsmeltning af legeringen blev der under argondække udstøbt i den kolde keramikform, der stod i en grafitdigel og var støttet af sand.

En kraftig og ensartet ihældning af metalsmelten i formen viste sig her (som altid) at være nødvendig for at undgå koldløbninger.

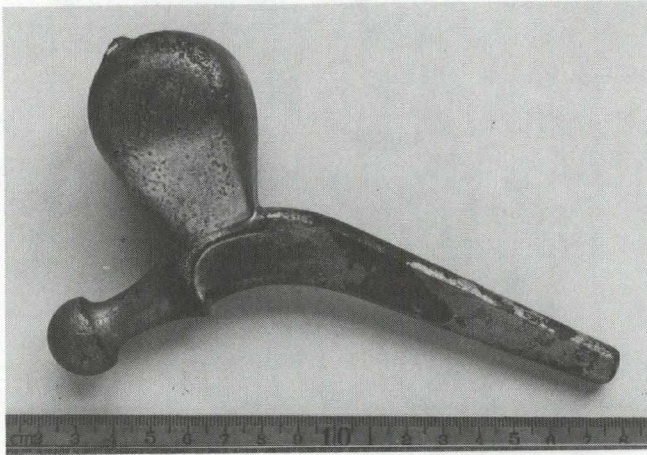
Vi ønskede ikke at opvarme formen, således som det ofte gøres for af forbedre udfyldningen af de fine formdetaljer; dette giver samtidigt en meget grov kornstruktur på op til 5 mm store korn i det færdige gods, som det ikke er muligt at påvirke senere ved varmebehandling.

Da vi er af den opfattelse, at man netop i den grove kornkornstørrelse skal søge en del af årsagen til adskillige af de fejl, der er blevet iagttaget tidligere i forbindelse med støbte vitalliumproteser, valgte vi at udstøbe i forme ved stuetemperatur.

Det hævdes iøvrigt i en helt ny litteraturreference, at en kornforfiningseffekt kan opnås ved præcisionsstøbning af den her omtalte legeringstype, hvis formen køles ned til -40 C i en dybfryser indtil umiddelbart før der støbes i den.

## Resultater.

Det første emne, der blev støbt som ovenfor beskrevet, er vist på figur 8.



Figur 8. Det første emne, en mørk oxidskaleses på skaftet

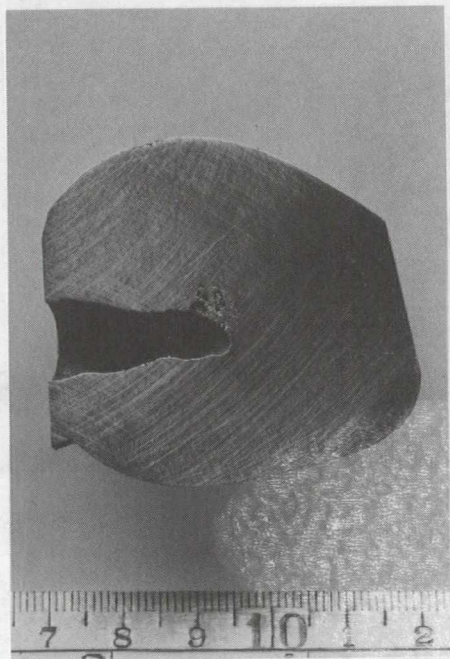
Undersøgelserne af dette og de følgende emner omfattede:

1. Forekomst af sugninger og lunkere
2. Undersøgelse i lysmikroskop
3. Undersøgelse i TEM
4. Undersøgelse i SEM

1. Dødhovedet af det ovenfor viste emne blev skåret fra og delt aksialt, se figur 9.

Det ses tydeligt, at der foruden en kraftig ydre sugetragt findes en vis porøsitet nær tragtens bund. Dette var til at forvente, fordi legeringen kun har meget lidt restsmelte i de interdendritiske hulrum.

Den øvrige del af støbningen synes ved inspektion at være fejlfri; for at få dette bekræftet blev to emner undersøgt ved røntgengennemlysning på Laboratoriet for Teknisk Fysik III, DTH, se figur 10.

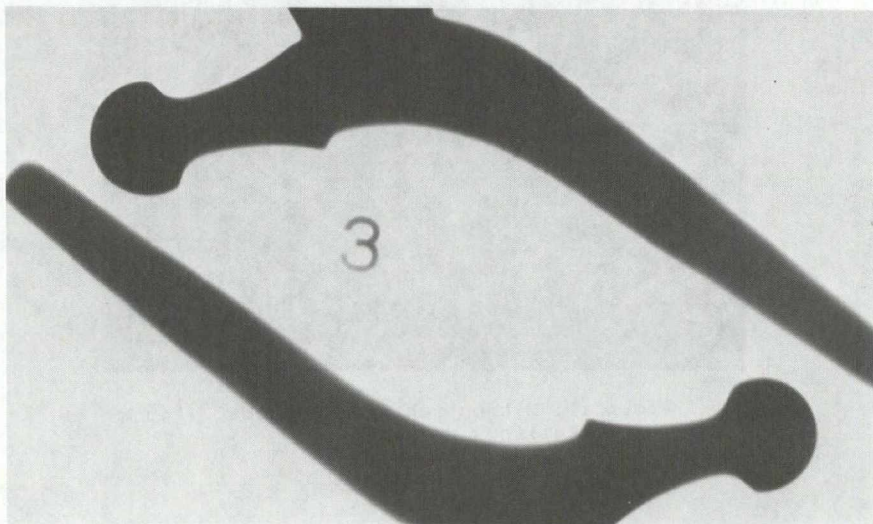


Figur 9.  
Det gennemskårne  
dødhoved fra fig.  
8.

De synes fejlfrie og det kan deraf konkluderes, at den anvendte støbe- og efterfødningssteknik gør det muligt at støbe denne type af emner i vitallium uden sugninger og lunkere.

2. Materialet har som støbt en stærkt sejgret mikrostruktur med store dendritter af den austenitiske grundmasse med  $M_{23}C_6$ -karbider i de sidst størknede interdendritiske områder, se fig. 11.

På grund af den gode korrosionsbestandighed og de stærke sejgringer er legeringen vanskelig at ætse jævnt.

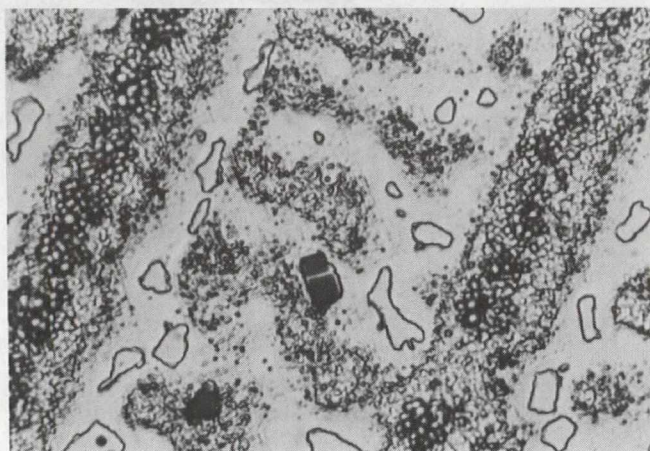


Figur 10.

Røntgengennemlysning af de to første støbte emner. Der ses i det ene billedet af et metallisk trådnet til kontrol og kalibrering. Ingen tegn på utætheder i godset. (LTF III fot. )



Figur 11. Mikrostruktur som støbt. (140 x)  
(Kallings reagens)

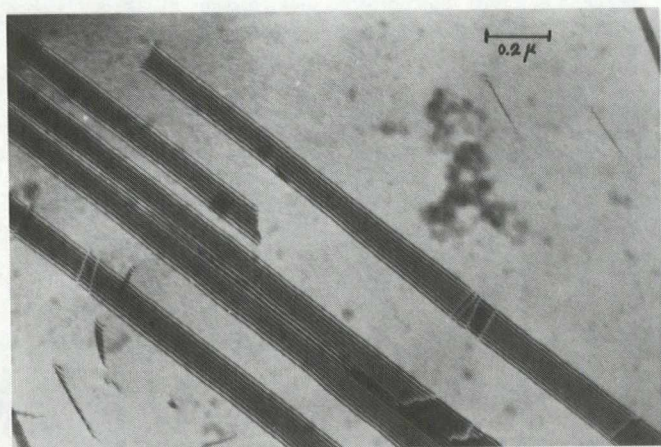


Figur 12. Interdenritiske karbider (1000 x)  
( Kallings reagens)

3. Til TEM undersøgelse blev der søgt fremstillet tyndfilm ved elektropolering i en svovlsyre-methanol-elektrolyt ved  $-50\text{ C}$ .

Den kraftigt inhomogene mikrostruktur var skyld i vanskeligheder, ved et samarbejde med STRUERS Metallografiske Afdeling lykkedes det at få fremstillet en enkelt tilstrækkelig tynd film. På figur 13 ses et typisk område med talrige stablefejl; dette er en følge af legeringens lave stablefejlenergi.

Det var ikke muligt i denne prøve at efterforske den omdannelse fra kubisk-fladecentreret til hexagonalt tæt-pakket gitter, som menes at være betydningsfuld for materialets mekaniske egenskaber.



Figur 13. Tyndfilm med talrige stablefejl.

4. Nogle af de elektropolerede prøver til TEM blev undersøgt ved SEM, og der blev foretaget EDAX-analyser af såvel grundmasse som udskillelser.

Grundmassen viste sig at have en gennemsnitsanalyse på:

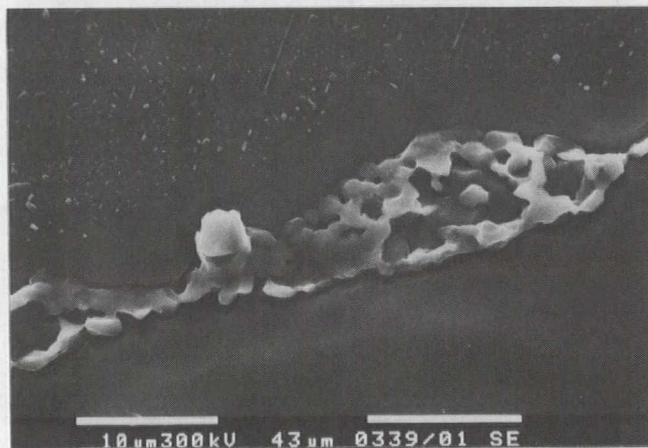
64% Co - 29% Cr - 7% Mo og ca. 0.1% Ni

hvilket er inden for specifikationerne i DS/ISO 5832/IV.

Det var tydeligt, at der omkring karbider etc. i legeringen var sket kraftigt angreb, herved blev flere strukturbestanddele blotlagt som vist i de nedenstående figurer.

I figur 14 ses en korngrænseudskillelse, som formentlig er en karbidpartikel. Det skal indskydes, at de viste billeder stammer fra varmebehandlede prøver, hvor der er sket en vis opløsning og genudfældning af karbidfasen.

Foroven i billedet ses det genudfældede materiale som fine nåle, og selve den massive partikel er delvis gået i opløsning.



Figur 14. Korngrænseudskillelse i varmebehandlet materiale. Foroven genudfældede karbidpartikler i vidmanstättensk struktur. Den lidt lysere partikel t.v. for midten er et mere Mo-rigt karbid. Elektropoleret.

Analysen af partiklen er:

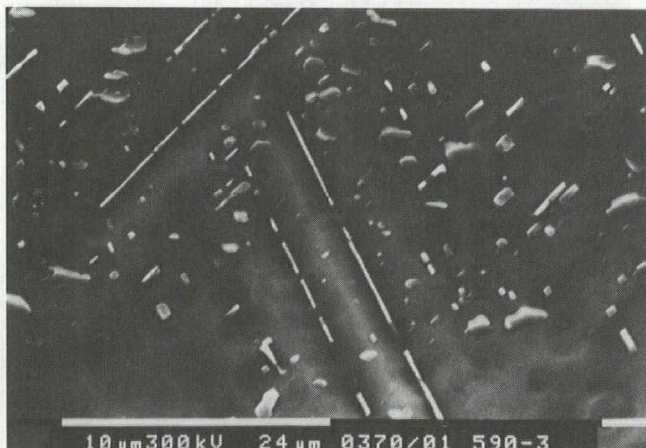
29% Co - 59% Cr - 11% Mo

idet C ikke kan bestemmes. Den lyse massive partikel lidt til venstre for midten viste sig at have en afvigende sammensætning; den bestod af:

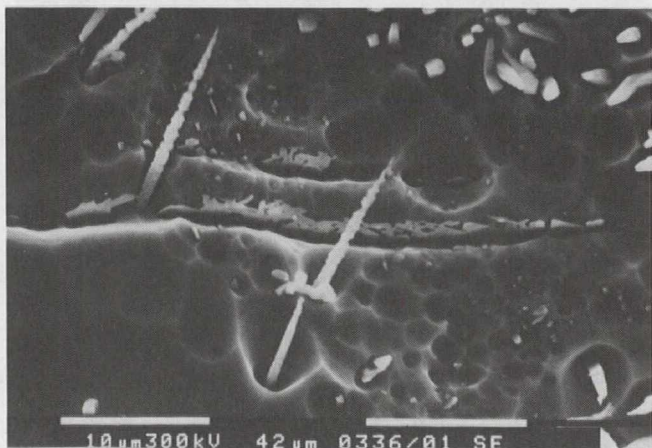
9% Co - 40% Cr - 50% Mo

hvilket antyder, at det drejer sig om et andet karbid.

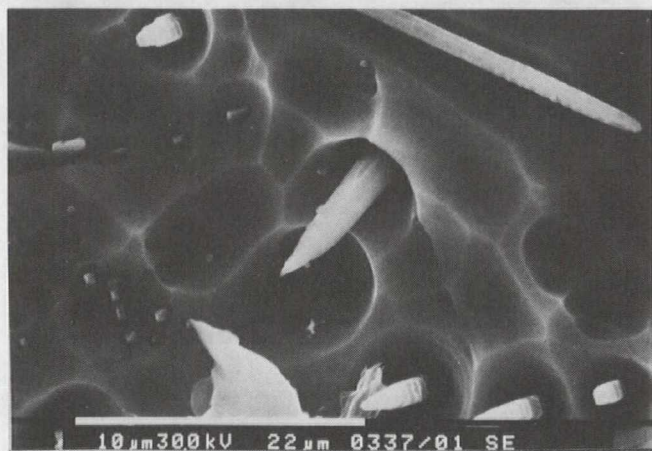
Den widmanstättenske struktur observeres også omkring andre karbider; i figur 15 ligger det ene sæt nåle i overfladens plan, i figurerne 16 og 17 stritter de frem ud af grundmassen.



Figur 15. Udfældede nåle af karbider i varmebehandlet materiale. Elektropoleret.



Figur 16. Nåleformede karbidkrystaller, der står ud fra overfladen i varmebehandlet materiale. Elektropoleret.



Figur 17. Samme område som vist i figur 16. Elektropoleret.

### Konklusion.

Det har vist sig muligt at fremstille støbte implantater af Co - Cr - Mo legering med tilfredsstillende resultat, når der sammenlignes med tilsvarende implantater, produceret i udlandet.

Vi har gjort den erfaring, at det er nødvendigt at følge nøje fastlagte procedurer igennem hele procesforløbet få at få tilfredsstillende resultater.

Ved en industriel produktion vil det være nødvendigt at optimere hvert enkelt procestrin.

### Referencer.

Torben Vedel: "Præcisionsstøbning samt Metallurgi og Mekaniske Egenskaber af Co -Cr -Mo Implantater"  
Eksamensarbejde, Institutet for Metallære,  
DTH, (1986), talrige referencer.



Det færdige produkt

