



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48648 (13) A

(51) 6 B22F3/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКІВ КОБАЛЬТ-ХРОМОВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ГАЗО-
ТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА МЕДИЧНІ ВИРОБИ

1

2

(21) 2001117465

(22) 01 11 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Бесов Анатолій Володимирович, Маслюк
Віталій Арсенійович, Степанчук Анатолій Мико-
лайович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ"(57) Спосіб виготовлення порошків кобальт-
хромових сплавів для нанесення газотермічних

покривів на медичні вироби, що включає змішування вихідних кобальт-хромових компонентів, пресування, введення домішок, спікання, подрібнення і розсіювання, який відрізняється тим, що як вихідні компоненти використовують їхні оксиди, що змішують у стехіометричній пропорції, пресують, відновлюють, подрібнюють, до порошку отриманого сплаву Co-Ni-Mo додають порошок хрому та проводять його термодифузійне насичення, подрібнюють, очищають від хлоридів і розсіюють

Винахід відноситься до порошкової металургії і стосується способу одержання порошків для плазменого напилення покриттів на поверхню зубних протезів і внутрікісткових імплантантів

В останні 6-8 років в ортопедичній стоматології широко застосовуються плазмові ретенційні покриття (мікроперли), що дозволяють підвищити міцнісні і естетичні властивості зубних протезів із пластмасовим або керамічним облицюванням, а також внутрікісткових імплантантів

Для нанесення ретенційних покриттів потрібні порошкові матеріали, ідентичні за стехіометричним складом металевій основі зубних протезів, що виготовляється зі стоматологічних кобальт-хромових, кобальт-нікелевих сплавів, спеціальної нержавіючої сталі

Відомий спосіб виготовлення порошків кобальт-хромових сплавів для нанесення газотермічних покриттів (Авторське посвідчення СРСР № 173-2961, 1992 р.), що включає здрибнення шихти, просіювання, змішування, пресування отриманого матеріалу в таблетки, причому в кобальт-хромову суміш додають порошки молібдену і нікелю, просіяні до розмірів 40-80 мкм. Суміш спікають при температурі 1000-1300°C. Співвідношення компонентів у стоматологічному матеріалі, мас. %

Cr-25,4-28,5, Ni-3,1-3,8, Mo-3,5-4,5, залишок - Co

Недоліком його є великі витрати, пов'язані з використанням дорогих матеріалів у виді порошків

перерахованих металів і він являє собою напівпродукт, а не сплав гомогенного складу. Крім того, представляють деякі труднощі при одержанні невеликих кількостей матеріалів

Найбільш близьким до заявленого, є спосіб (Патент РФ № 2021882, B22F 3/12, 1994 г.) Задачею винаходу є удосконалення відомого способу готування порошків кобальт-хромових сплавів для нанесення газотермічних покриттів на медичні вироби шляхом використання замість металевих порошків Co, Ni, Mo їхніх оксидів, з яких спочатку одержують порошок методом спільного відновлення, а потім проводять насичення хромом. Що дозволяє значно удешевити процес готування порошку, наблизити його за хімічним складом до монолітних стоматологічних матеріалів, за рахунок чого поліпшується якість і естетичний вид зубних протезів і продовжується термін їхньої експлуатації

Поставлена задача виконується так, що в способі виготовлення порошків кобальт-хромових сплавів для нанесення газотермічних покриттів на медичні вироби, що включає змішування вихідних кобальт-хромових компонентів, пресування, введення домішок, спікання, здрибнення і розсіювання, відповідно до винаходу, новим є те, що як вихідні компоненти використовують їхні оксиди, що змішують у стехіометричній пропорції, пресують, відновлюють, подрібнюють, у порошок отриманого сплаву Co-Ni-Mo, додають порошок хрому, та про-

(13) A
48648
(11) UA
(19)

водять його термодифузійне насичення, подрібнюють, очищають від хлоридів і розсіюють.

Спосіб проводять наступним чином. Для одержання порошкового матеріалу в барабанному змішувачі або в кульовому млині приготівляють стехіометричну суміш необхідних оксидних компонентів (Co_3O_4 , MoO_3 , NiO) шляхом мокрого розмелу в середовищі етилового спирту протягом 24 годин. Приготовлену суміш сушать у вакуумній сушильній шафі, просіюють через сито 01 і роблять спільне відновлення шихти в муфельній печі в човниках при температурі 1073K протягом 3 годин у середовищі водню.

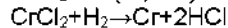
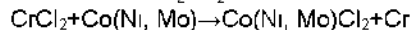
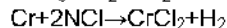
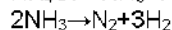
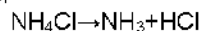
Отриману губку матричного сплаву подрібнюють у кульовому млині в режимі перекочування. Отриманий порошок Co-Ni-Mo (67,5мас %) змішують у лабораторному змішувачі з порошком Cr (24мас %) Крім того, у шихту додають хлористий амоній (0,5мас %) і саджу – (8мас %).

Оскільки порошок хрому і його сплаву мають низьку активність при підвищених температурах у зв'язку з наявністю на його поверхні плівки важко-відновних оксидів, проводять активацію процесу. З цією метою, для активації процесу шляхом переносу речовини через газову фазу при підвищених температурах, у суміш вводять хлористий амоній.

Для того суміш засипають у контейнер із плавким затвором. Перед засипанням порошок контейнер вистилають азбестом. Зверху порошок закривають азбестом і засипають шаром піску. На пісок рівномірним шаром насипаємо крихту силікату-глиби. Хромування проводять у середовищі водню в муфельній печі при температурі 1373K протягом 4 годин.

Суть процесу одержання порошоків сплавів методом дифузійного насичення з точкових джерел полягає у вирівнюванні концентрацій металів, що насичуються і металів, що насичують, які знаходяться в замкненому об'ємі шляхом їхнього переносу через газову фазу. У зв'язку з тим, що необхідно одержувати порошок багатоконпонентних систем, що містять такі елементи, як Ni , Co , Mo , рекомендується проводити їхнє одержання в двох стадіях. Спочатку одержувати порошок сплаву Co-Ni-Mo методом спільного відновлення, а потім проводити його дифузійне насичення хромом із точкових джерел. При одержанні порошоків багатоконпонентних сплавів значно спрощується схема взаємного переносу металів через газову фазу. Крім того, використання замість металевих порошоків Co , Ni , Mo їхніх оксидів, значно здешевлює процес у цілому.

Механізм процесу термодифузійного насичення з точкових джерел порошку Co-Ni-Mo сплаву хромом, являє собою складний процес взаємодії сплаву, що насичується і металу, що насичує, з воднем і продуктами дисоціації хлористого амонію, що може бути представлений наступними реакціями



Після дифузійного насичення роблять розпакування контейнера, очищають від піску й азбе-

сту і подрібнюють у два етапи. Спочатку в щековій дробарці до розміру часток 5мм, а потім у кульовому млині в режимі перекочування. Потім цей порошок очищають від хлоридів шляхом кип'ятіння у воді, з наступним сушінням у сушильній шафі. Очищений і подрібнений порошок розсіюють на ситах до виходу основної фракції (-01+0063)мкм.

При виготовленні порошоків для плазмового напилення ретенційних покриттів зубних протезів, велику увагу варто приділяти коефіцієнтові термічного розширення (КТР). При значеннях КТР, рівних 0,85–0,9 від КТР матеріалу монолітної основи зубних протезів, міцність ретенційного шару та адгезія підвищуються. Це пояснюється тим, що при зміні температури, наприклад, при нагріванні, розширення поверхневого ретенційного шару буде менше, ніж монолітної основи. При цьому ретенційний шар як би "удавлюється" в основу і міцність зчеплення зростає. Збільшення КТР порошку понад 0,9 від КТР основи, може привести до розтріскування покриття і порушенню цілісності облицювання зубного протеза. Зменшення значення КТР менш нижньої межі (0,85) приводить до порушення ідентичності стехіометричного складу матеріалів основи і ретенційного покриття.

Застосування пропонованого способу дозволяє одержувати порошоків матеріали для ортопедичної стоматології, ідентичні або близькі за хімічним складом монолітним стоматологічним матеріалам. Використання отриманих пропонованим способом порошоків для плазмового напилення ретенційних покриттів зубних протезів дозволяє збільшити адгезійну міцність і, відповідно, поліпшити якість і зовнішній вигляд зубних протезів та подовжити термін їхньої експлуатації.

Приклад. Порошок для плазмового напилення ретенційних покриттів зубних протезів на основі кобальт-хромового сплаву має наступний хімічний склад, % C -0,25, Si -0,5, Mn -0,6, Cr -25–28, Ni -3,0, Co -62, Mo -4,4–5,5, Fe -0,5.

Приготування суміші проводилося шляхом змішування порошоків компонентів, що входять у кульовому млині, футерованому твердосплавними пластинами, у середовищі етилового спирту ГОСТ 128300-89 (співвідношення суміш-спирт – 1,0,5) протягом 48 годин. Після розмелу суміші розмір великих часток не перевищував 10мкм, а розмір основної фракції складав 5-6мкм. Суміш сушили у вакуумній електричній шафі ВШ-0,35М в плин 1 години. Просушену суміш замішували на пластифікаторі. Як пластифікатор використовували 2,5%-ний розчин полівінілового спирту ТУ 6-09-40004-87. Замішування суміші на пластифікатор робили вручну, у листі з нержавіючої сталі. Замишану суміш сушили у вакуумній шафі протягом двох годин при температурі 80-100°C. Для розпушення грудок, що утворилися, суміш протирали через сито з розміром комірки 120мкм.

Пресування здійснювали на гідравлічному пресі ПМТ-125 у спеціальних пресформах при загальному тиску пресування 1200МПа. Отримані стрижні мали довжину 144мм і діаметр 10мм. Для придання достатньої міцності спресовані заготовки сушили у вакуумній сушильній шафі при температурі 120-150°C протягом 3-4 годин. При цьому відбувалася полімеризація полівінілового спирту, що

підвищує механічну міцність заготовок, що спікаються

Спикання заготовок проводили в індукційній установці "Кристалл-106" ТУ 16-532-076-87. Заготовки завантажували в установку, закріплювали верхній і нижній кінці в цангові затискачі. На відстані 15мм від верхнього краю підводили індуктор. Камеру вакуумували, потім напускали аргон і водень у співвідношенні 10:1 до тиску в 10атм. Поступово збільшуючи потужність на індукторі, доводили температуру до 1000°, при якій починалося спикання. Після витримки протягом 10хв підвищували потужність до появи зони розплаву і включали механізм переміщення індуктора=4мм/хв. Після проходження зони розплаву стрижень охолоджу-

вали в камері протягом 40хв, потім витягали з установки.

Здрібнення переплавлених стрижнів здійснювалося в ступці Аббиха. Стрижні дробили до розмірів 10-15мм і завантажували в ступку. Здрібнення проходило протягом 20-30хв. Залишок повертався на додаткове подрібнення в ступку.

Після плазмового напилення ретенційних покриттів зубних протезів проводили дослідження коефіцієнта термічного розширення й адгезійну міцність КТР покриття складав 0,9 від КТР матеріалу монолітної основи зубних протезів і дорівнював $13,5 \times 10^6 \text{град}^{-1}$. Адгезійна міцність мала значення 13МПа.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71