

- [1] L. Lu, S. J. Peter, M. D. Lyman, H-L Lai, S.M. Leite, J.A. Tamada, S. Uyama, J.P. Vacanti, R. Langer, A. G. Mikos "In vitro and in vivo degradation of porous poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams", *Biomaterials* 21 (2000), 1837-1845.
- [2] I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, M. Vert: "Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size-dependence", *Biomaterials* 16 (1995), 305-311.
- [3] Ch. E. Holy, S. M. Dang, J. E. Davies, M. S. Shoichet "In vitro degradation of a novel poly(lactide-co-glycolide) 75/25 foam", *Biomaterials* 20 (1999), 1177-1185.
- [4] R. C. Thomson, A. G. Mikos, E. Beahm, J. C. Lemon, W. C. Satterfield, T. B. Aufdemorte, M. J. Miller "Guided tissue fabrication from periostum using preformed biodegradable polymer scaffolds", *Biomaterials* 20 (1999), 2007-2018.

- [5] E. M. Ooms, E. A. Egglezos, J. G. C. Wolke, J. A. Jansen, "Soft tissue response to injectable calcium phosphate cements", *Biomaterials* 24 (2003), 749-757
- [6] P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, H. Janeczek, M. Bero "Synthesis of biodegradable copolymers with the use of low toxic zirconium compounds. 1. Copolymerisation of glycolide with L-lactide initiated by Zr(acac)<sub>4</sub>", *Macromolecules* 34 (2001), 5090-5098.
- [7] A. G. Mikos, J. S. Temenoff: "Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering", *Biotechnology of Human Disorders* 3(2) (2000), 1-7.
- [8] G. Seretoudi, D. Bikiaris, C. Panayiotou: "Synthesis, characterization and biodegradability of poly(ethylene succinate)/poly(?-caprolactone) block copolymers", *Polymer* 43 (2002), 5405-5415.
- [9] S. Zawistowski, *Technika histologiczna, histologia i podstawy histopatologii*, PZWL 1986, str. 145.

## BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH ODLEWNICZEGO STOPU KOBALTU

B. SUROWSKA\*\*, M. BŁASZCZAK\*

\*POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,  
INSTYTUT TECHNOLOGICZNYCH SYSTEMÓW INFORMACYJNYCH

\*\*POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,  
KATEDRA IŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43,(2004),27-29]

### Wprowadzenie

Zawartości chromu, niklu i molibdenu zarówno w stopach odlewniczych jak i przerabianych plastycznie są tak dobrane, by osnową stopów był paramagnetyczny roztwór  $\beta$ -Co o strukturze A1. Ze względu na alotropię kobaltu w stopach tych może być obecny ferromagnetyczny roztwór  $\alpha$ -Co o strukturze A3.

Stopy kobaltu posiadające strukturę roztworu A1 na bazie  $\beta$ -Co nie wykazują spontanicznego namagnesowania przy braku pola zewnętrznego, nawet, jeśli wytworzy się w ich strukturze pewna ilość fazy ferromagnetycznej np. w procesie przeróbki plastycznej na zimno. Redukcja pola magnetycznego wynika ze struktury domenowej. Małe wydzielenia fazy ferromagnetycznej, np. roztworu  $\alpha$ , mogą być pojedynczymi domenami o chaotycznym rozmieszczeniu [3]. Zmiana kierunku namagnesowania w takich strukturach wymaga bardzo silnych pól. Prawdopodobieństwo uzyskania namagnesowania biomateriału w warunkach eksploatacji wydaje się znikomo małe. Dlatego problem odstępstw od paramagnetyzmu biomateriałów w świetle zaleceń ISO i dostępnej literatury jest traktowany marginesowo, ale nie może być pomijany [1, 4].

Celem badań, jest określenie wpływu zabiegów technologicznych - obróbki cieplnej - na właściwości magnetyczne stopu zawierającego fazy: paramagnetyczną i ferromagnetyczną.

W pierwszym etapie badano wpływ obróbki cieplnej na zmiany struktury

## MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT CAST ALLOY

B. SUROWSKA\*\*, M. BŁASZCZAK\*

\*LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,  
INSTITUTE OF TECHNOLOGICAL INFORMATIVE SYSTEMS

\*\*LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,  
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE

[*Engineering of Biomaterials*, 38-43,(2004),27-29]

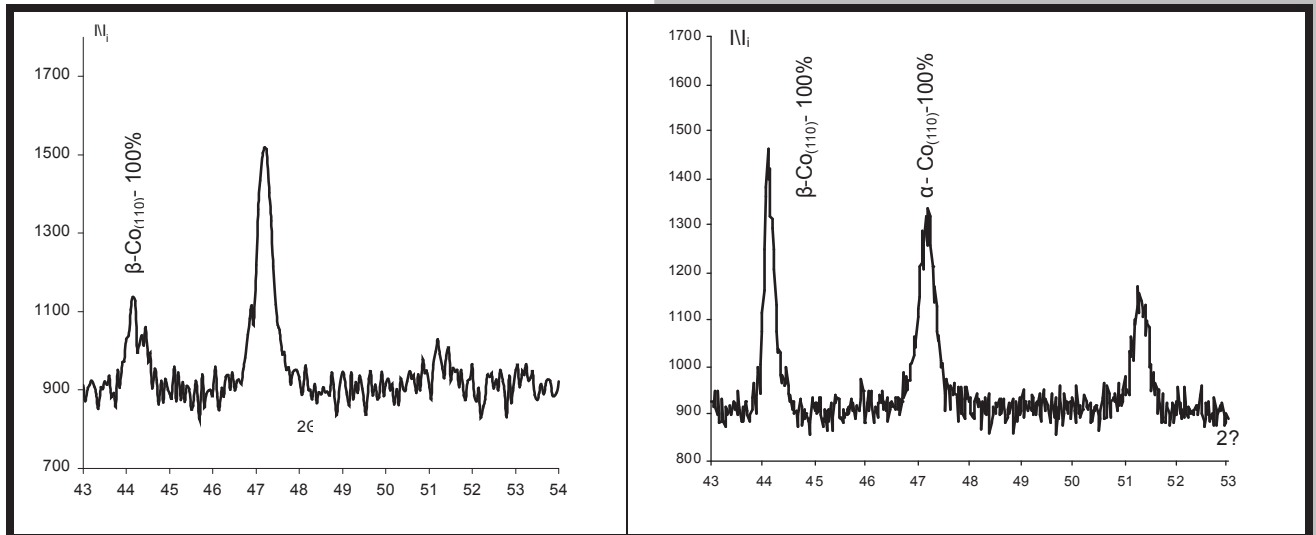
### Introduction

Additions of chromium, nickel, molybdenum in cast and worked plastically alloys are so selected that matrix of these alloys was paramagnetic  $\beta$ -Co solution with A1 crystallographic structure. Due to allotropy of cobalt in these alloys ferromagnetic  $\alpha$ -Co solution with A3 crystallographic structure may be present.

Cobalt alloys with A1 crystallographic structure on the  $\beta$ -Co base do not show spontaneous magnetization with the lack of external magnetic field, even if some amount of ferromagnetic phase is present in their structure eg. after cold working process. Reduction of magnetic field results from domain structure. Insignificant precipitates of ferromagnetic phase eg.  $\alpha$  solution may be single domain with chaotic disposition [3]. Change of direction of magnetization in such structures demands very strong magnetic fields. Probability of obtaining the magnetization of biomaterials in working conditions seems low. In the light of ISO standard recommendation and available literature data the problem of departure from paramagnetism of biomaterials is treated marginally, but it can not be omitted.

The aim of the study is estimation of the influence technological processes - heat treatment - on magnetic properties of the alloy containing paramagnetic and ferromagnetic phases.

In the first stage the influence of heat treatment on the change of structure was studied.



RYS. 1. Dyfraktogramy stopów kobaltu po wyżarzaniu: a) 1223K - 0,75h , b) 1173 K - 12 h.

FIG. 1. Diffraction pattern of cobalt alloys after annealing a) 1223K - 0,75h, b) 1173K - 12 h.

## Material i metodyka badań

Badania przeprowadzono na doświadczalnym stopie odlewniczym kobaltu o składzie chemicznym (w % mas.): C - 0,01; Cr - 19,78; Ni - 9,97; Mo - 0,94; Ti - 0,01; Nb - 0,49; Mn - 0,01; Si - 0,3; Co - r, oraz 0,004% S, 0,003% P, N<sub>2</sub> <200 ppm, O<sub>2</sub> <100 ppm [2].

Stop wytopiono w próżniowym piecu indukcyjnym Balzers typ VSG 50. Topienie przeprowadzono w tyglu zasadowym w próżni 2,7 Pa (0,02 Tr), następnie odgazowywano ciekły stop próżniowo, rafinowano w atmosferze argonu o ciśnieniu 267 hPa (200 Tr) i odlewano do wlewnicy w temperaturze 1773±20K.

Próbki poddano wyżarzaniu w zakresie temperatur od 1173÷1473K przy wzroście temperatury o 50K w atmosferze powietrza w czasie 0,75 godz. chłodzone na powietrzu. W celu dokonania oceny przemian strukturalnych w stopach podczas obróbki cieplnej wykonano analizę fazową i badania mikrostrukturalne.

Analizę fazową przeprowadzono metodą dyfraktometryczną na dyfraktometrze rtg. TUR M62 z goniometrem HZG 4 sterowanym programem „XIMAGE”. Badania mikrostrukturalne po obróbce cieplnej wykonano metodą mikroskopii świetlnej. Wielkość namagnesowania badano przy użyciu wagi magnetycznej.

## Wyniki badań

Próbki poddane wyżarzaniu analizowane na mikroskopie świetlnym wykazały dużą niejednorodność pod względem krystalograficznym. Osnowę stopu stanowią dendryty z niewielką ilością fazy ziarnistej. Dla stopów wyżarzanych w temperaturach 1173 K, 1373 K, badania dyfrakcyjne wykazały istnienie tekstury, z tego też powodu stopy te nie były uwzględniane w dalszych badaniach.

Badania dyfrakcyjne wykazały, iż w stopach wyżarzanych zachodzi przemiana A1 → A3, w stopniu zależnym od temperatury obróbki cieplnej (RYS. 1).

Względny udział ilościowy fazy α-Co w osnowie stopów obliczono jako stosunek:

## Material and methods

The studies was conducted using experimental cobalt cast alloy with chemical composition (in wt.%): C-0,01; Cr-19,78; Ni-9,97; Mo-0,94; Ti-0,01; Nb-0,49; Mn-0,01; Si-0,3; Co-bal. and 0,004% S, 0,003% P, N<sub>2</sub><200ppm, O<sub>2</sub><100ppm [2].

The alloy was melted in Balzers VSG 50 vacuum induction furnace. The melting was carried out in basic crucible in the vacuum of 2,7 Pa (0,02Tr). Then liquid alloy was vacuum degassed, refined in argon with 267 hPa (200 Tr) pressure and casted into ingot mould at the temperature of 1773±20K. The samples were annealed with the temperature ranging from 1173K to 1473 K with the rise in temperature of 50 K in atmospheric air during 0,75 h. The samples were then cooled in air.

X-ray diffraction and microstructural analysis were investigated in order to estimate microstructural change during heat treatment.

The TUR M62 - HZG4 X-ray diffractometer was controlled by "XIMAGE" computer programme. The microstructure studies after heat treatment were investigated by optical microscopy. Intensity of magnetization was studied with magnetic balance.

## Results

The samples after annealing demonstrated high heterogeneity with regard to crystallographic structure. The alloy matrix consists of dendrites with not large amount of grainy phase. X-ray diffraction studies revealed texture in annealed alloys at the temperature of 1173K and 1373K. Therefore, these alloys were not taken into account in further investigation.

X-ray diffraction analysis demonstrated that in annealed alloys phase change A1 → A3 occurred to the extent depending on the temperature of heat treatment (FIG. 1).

Relative quantitative participation of α-Co phase in the matrix was presented as a relation:

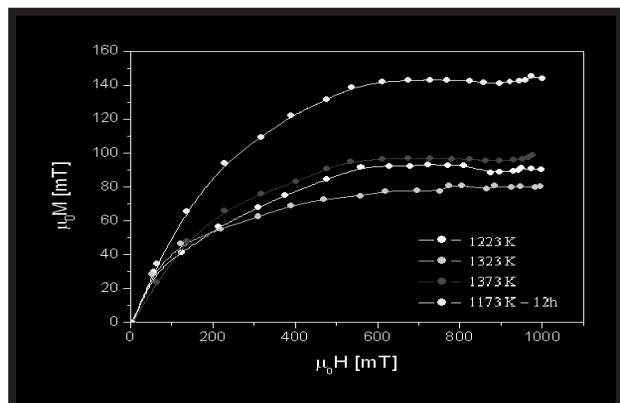
$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{R_\beta}{R_\alpha} \cdot \frac{S_{\alpha(011)}}{S_{\beta(111)}}$$

gdzie:  $R_\alpha, R_\beta$  - współczynniki zależne od rodzaju fazy, płaszczyzny dyfrakcji i kąta  $\varrho$ , obliczone na podstawie literatury [2]. Powierzchnia pików dyfrakcyjnych została obliczona przy użyciu programu XMASURE.

Uzyskane wyniki przedstawia RYS. 2.

Pomiary twardości wykazały nieznaczne różnice (w granicach błędu pomiaru) w mikrotwardości ziaren zbliźniaczonych (fazy  $\beta$ -Co) i ziaren bez bliźniaków - średnio twardość wynosiła 406,16HV.

Z właściwości magnetycznych badano namagnesowanie i koercję. Otrzymane wyniki przedstawia RYSUNEK 3



RYS. 3. Namagnesowanie próbek po obróbce cieplnej.  
FIG. 3. Magnetization of samples after heat treatment.

## Dyskusja wyników

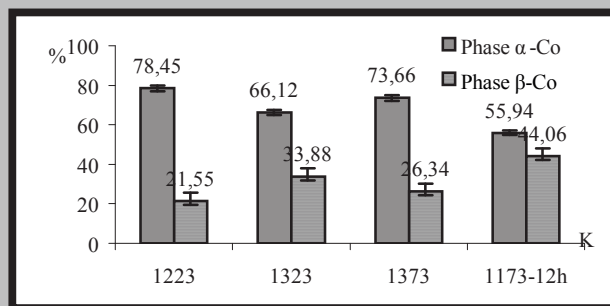
W stopach kobaltu z chromem, niklem i molibdenem przemiana  $A1 \rightarrow A3$  zachodzi wg Rajana [5] z bardzo małą prędkością, hamowaną obecnością niklu, umożliwiając utrzymanie metastabilnej fazy A1 (roztworu na bazie  $\beta$ -Co) do temperatury otoczenia przez właściwy dobór składu chemicznego oraz prędkości chłodzenia.

W badanych stopach po obróbce cieplnej udział fazy  $\alpha$ -Co obniża się wraz ze wzrostem temperatury, jednocześnie wzrasta udział fazy  $\beta$ -Co. Zaobserwowano, iż w temperaturze 1423 K następuje odwrócenie tendencji wzrostowej udziału fazy  $\beta$ -Co. Może to być związane z procesem wydzielania się faz wtórnych. Wydłużenie czasu obróbki cieplnej (wyżarzanie ujednoradniające - 12h) już w niższych zakresach temperatur obróbki cieplnej (1173 K) powoduje zwiększenie udziału fazy  $\beta$ -Co do 44%.

Wydaje się celowym wykonanie dwustopniowej obróbki cieplnej składającej się z wyżarzania ujednoradniającego i wyżarzania normalizującego celem uzyskania możliwie najwyższej ilości fazy  $\beta$ -Co.

## Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wyd. PŚ, Gliwice 2002.
- [2] Surowska B.: Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów, Wyd. Uczelniane PL, Lublin 1997.
- [3] Wadas R.: Biomagnetism, PWN, Warszawa 1991.



RYS. 2. Udział fazy  $\alpha$ -Co po obróbce cieplnej w wybranych stopach kobaltu.

FIG. 2. Participation of  $\alpha$ -Co phase in selected cobalt alloys after heat treatment.

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{R_\beta}{R_\alpha} \cdot \frac{S_{\alpha(011)}}{S_{\beta(111)}}$$

where  $R_\alpha$  and  $R_\beta$  - coefficients depending on the kind of phase, crystallographic plane and  $\varrho$  angle, calculated on the base of data literature [2]. The area of diffraction peaks was estimated using XMASURE computer programme.

The obtained results are given in FIG. 2.

Microhardness measurements revealed insignificant differences (within limits of error in measurements) between twinned grains ( $\beta$ -Co phase) and grains without twins - average microhardness was 406,16 HV. Magnetization and coercive force were investigated. The obtained results are shown in FIG. 3.

## Discussion

According to Rajan [5] in cobalt alloys with chromium, nickel and molybdenum phase change  $A1 \rightarrow A3$  occurred at a very low speed, which was braked by the presence of nickel, making it possible to maintain metastable A1 phase (the solution on the base of  $\beta$ -Co) to the ambient temperature through suitable selection of chemical composition and cooling speed.

In the studied alloys after heat treatment amount of  $\alpha$ -Co phase decreases along with the increase of temperature. Simultaneously the amount of  $\beta$ -Co phase increases. Reversal of growing tendency amount of  $\beta$ -Co phase at the temperature of 1423K was observed. It may be connected with the process of releasing of secondary phases. The increase of time duration of heat treatment (homogenizing treatment - 12 h) causes the increase of amount of  $\beta$ -Co phase to 44% already in low ranges of the temperature of heat treatment (1173K).

It seems purposeful to carry out two-stage heat treatment consisting of homogenizing and normalizing in order to obtain as much amount of  $\beta$ -Co phase as possible.

## References

- [4] Gonet B., Oddziaływanie stałego pola magnetycznego na organizmy żywe, Wyd. Pomorskiej Akademii Medycznej, Szczecin 1991.
- [5] Rajan K.: Metall. Trans. A, vol. 13A, no 7, 1982.