

BADANIA MATERIAŁOWE I KOROZYJNE KONWENCJONALNYCH STOPÓW Co-Cr-Mo-W PRZEZNACZONYCH NA ODLEWY KONSTRUKCJI SZKIELETOWYCH W PROTETYCE DENTYSTYCZNEJ

JOANNA AUGUSTYN-PIENIĄŻEK^{1*}, ALICJA ŁUKASZCZYK²,
JOANNA LOCH²

¹ AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
Wydział Inżynierii Metalu i Informatyki Przemysłowej,
Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

² AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
Wydział Odlewnictwa, Katedra Chemii i Korozji Metalu,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

* E-MAIL: JAP@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Podstawowe cechy jakimi powinny charakteryzować się materiały stosowane na protezy szkieletowe w stomatologii to biotolerancja w środowisku tkanek i płynów ustrojowych oraz duża odporność na korozję wewnętrzna i szczelinowa. Ważna jest również stabilność zespołu określonych własności fizyczno-mechanicznych (wysoka wytrzymałość, odpowiednia ciągliwość, twardość i odporność na ścieranie) oraz jednorodność składu chemicznego. W pracy przedstawiono wyniki badań konwencjonalnych stopów odlewniczych Co-Cr-Mo-W stosowanych do wykonywania odlewów szkieletów protez ruchomych, koron i mostów w protetyce dentystycznej. Badania wykonano na czterech stopach Co-Cr-Mo-W o różnej zawartości Mo, W oraz innych domieszek. W pracy dokonano analizy mikrostruktury stopów z zastosowaniem mikroskopu światelnego oraz elektronowego mikroskopu skanującego. Dodatkowo wykonano pomiary mikrotwardości metodą Vickersa oraz badania odporności korozyjnej. Dla każdego z badanych stopów Co-Cr-Mo-W wykroślo- no zależność potencjału stacjonarnego w funkcji czasu oraz wykonano badania woltamperometryczne w środowisku sztucznej śliny. Przeprowadzone obserwacje metalograficzne pozwoliły stwierdzić, że analizowane materiały charakteryzowały się budową dendrytyczną typową dla stopów odlewanych. Mikrostruktura ta jest chemicznie niejednorodna, złożona z austenitycznej osnowy składającej się z roztworu stałego kobaltu oraz chromu w rdzeniowej strukturze dendrytycznej. Stop charakteryzował się wysoką twardością. Wzrost mikrotwardości jest silnie determinowany występowaniem wydzieliny węglonikowej $M_{23}C_6$, które zapewniają dużo silniejsze umocnienie stopu. Analizowane stopy wykazywały zbliżone przebiegi krzywych polaryzacji. Zachowanie elektrochemiczne stopów Co-Cr-Mo-W w dużej mierze zależy od zawartości w stopie chromu i molibdenu, pierwiastków, które przyczyniają się do pasywacji stopów.

Słowa kluczowe: konwencjonalne stopy na osnowie kobaltu, protetyka dentystyczna, roztwór sztucznej śliny, odporność korozyjna, woltamperometria liniowa

[Inżynieria Biomateriałów 130 (2015) 2-9]

MATERIAL AND CORROSION STUDIES OF CONVENTIONAL Co-Cr-Mo-W ALLOYS FOR FRAME CONSTRUCTION CASTS IN DENTAL PROSTHETICS

JOANNA AUGUSTYN-PIENIĄŻEK^{1*}, ALICJA ŁUKASZCZYK²,
JOANNA LOCH²

¹ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF METALS ENGINEERING AND INDUSTRIAL COMPUTER
SCIENCE, DEPARTMENT OF PHYSICAL AND POWDER METALLURGY,
MICKIEWICZA AV. 30, 30-059 KRAKOW, POLAND

² AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF FOUNDRY ENGINEERING,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND CORROSION OF METALS
REYMONTA 23 STREET, 30-059 KRAKOW, POLAND

* E-MAIL: JAP@AGH.EDU.PL

Abstract

The basic characteristics of skeletal prosthetic materials used in dentistry are: biotolerance with tissues and body fluids, as well as high pitting and crevice corrosion resistance. Also important are such characteristics as: high strength, adequate ductility, hardness and abrasion resistance, as well as homogeneity of the chemical composition. The work presents the results of the studies of conventional Co-Cr-Mo-W casting alloys used in the production of frame casts of removable dentures, crowns and bridges in dental prosthetics. The studies were performed on four Co-Cr-Mo-W alloys of different contents of Mo, W and other additives. The work analyzes the alloys microstructures with the use of a light microscope and a scanning electron microscope. Additionally, hardness measurements were made by means of the Vickers method and corrosion resistance tests were conducted. For each examined Co-Cr-Mo-W alloy, the open circuit potential as a function of time was determined and voltamperometric tests were performed in artificial saliva. The microstructure of the examined alloys was of the dendrite type. This microstructure was chemically inhomogeneous and consisted of an austenitic matrix formed by a solid cobalt solution and chromium in the core dendritic structure. The investigated alloys were characterized by high hardness. The increase in the microhardness was depended on the presence of carbide precipitates $M_{23}C_6$, which provide a much stronger reinforcement of the alloy. The analyzed materials exhibited a similar progress of the polarization curves. The electrochemical corrosion of Co-Cr-Mo-W alloys was depended on the content of chromium and molybdenum, which largely contributed to alloy passivation.

Keywords: conventional cobalt-based alloys, dental prosthetics, artificial saliva solution, corrosion resistance, linear sweep voltammetry

[Engineering of Biomaterials 130 (2015) 2-9]

Wprowadzenie

Stopy kobaltu odporne na zużycie zwane są też po-wszechnie stellitami, zostały opracowane i opatentowane przez Elwooda Haynesa na początku XX w. W ostatnim czwierćwieczu wraz z postępem biomedycyny i rozwojem techniki wzrosły wymagania stawiane tym stopom. Materiały te powinny charakteryzować się nie tylko biokompatybilnością [1] czy odpornością korozyjną [2-4], ale również dobrymi właściwościami mechanicznymi i plastycznymi [5-9], ze względu na wciąż rosnące wymagania eksplotacyjne.

Omawiane w prezentowanej pracy stopy z grupy metali nieszlachetnych Co-Cr-Mo-W cechuje srebrzystobiała barwa, gęstość ich waha się w granicach 8,2-8,5 g/cm³. Są to stopy o dużej wytrzymałości mechanicznej, granica plastyczności ($R_{p0,2}$) wynosi 490-540 MPa, wytrzymałość na rozciąganie (R_m) waha się w granicach 680-790 MPa, zaś wydłużenie A_5 wynosi 5-14% [10-14].

Konwencjonalne stopy Co-Cr-Mo-W zawierają w swoim składzie chemicznym głównie 60% kobaltu, ok. 18-30% chromu, zmienną zawartość molibdenu (1-6%), wolframu (1-15%) i węgla (0,1-3,2%). W stanie lanych stopy Co-Cr-Mo-W posiadają strukturę dendrytyczną roztworu stałego chromu, molibdenu lub wolframu w kobalcie [6,7]. Stop umacniają dyspersyjnie wydzielenia twardych węglików o strukturze złożonej typu $M_{23}C_6$ [17-19].

Według Taylora i Waterhausa [20] powstają też pierwotne węgliki typu M_7C_3 , a według innych naukowców Clemowa i Daniella [21] również M_6C o twardości wynoszącej ok. 1600 HV. Obecność węglików w stopie jest jedną z przyczyn występowania w materiale korozji wewnętrznej i międzykristalicznej. Twardość stopu zależy nie tylko od zawartości węgla, ale głównie od powstałych węglików, ich dyspersji, kształtu i rozmieszczenia w stopie. Chrom w stopach z kobalem rozszerza pole roztworu β -Co, stosuje się go, by zapobiec dechromizacji osnowy w przypadku tworzenia się węglików.

Odpowiednio dobrana obróbka cieplna pozwala zmienić mikrostrukturę stopu Co-Cr. Po wyżarzaniu ujednorodniającym prowadzonym w zakresie 1220-1260°C struktura dendrytyczna zanika, a węgliki częściowo przechodzą do roztworu stałego kobaltu. Z kolei zbyt wysoka zawartość kobaltu w stopie uniemożliwia przeprowadzenie wyżarzania zmiękczającego, co w znacznym stopniu zmniejszyłoby twardość stopu, a tym samym ułatwiałoby to obróbkę mechaniczną gotowych, odlanych metalowych elementów protetycznych. Zgodnie z ostatnimi badaniami przeprowadzonymi w laboratoriach Cabot Corporation Technology zawartość kobaltu w stellitach może być z powodzeniem ograniczona do 30-35% bez pogorszenia ich właściwości eksplotacyjnych [22].

Twardość, sprężystość oraz dobra lejność sprawiają, że stopy Co-Cr przeznaczone są głównie do wykonywania odlewów szkieletów protez ruchomych [23,28]. Te o niższej twardości przeznacza się na odlewy koron i mostów. Ze względu na wysoką twardość stopy Co-Cr są trudno obrabialne, co w dalszej kolejności przekłada się na trudność przebiegu obróbki mechanicznej gotowych, odlanych elementów protetycznych. Szlifowanie gotowego elementu materiałami ściernymi, piaskowanie i polerowanie powierzchni do lustrzanego polysku jest determinowane właściwościami mechanicznymi obrabianego stopu.

Sama technologia odlewania stopów Co-Cr jest trudna i wymaga precyzyjnego dotrzymania warunków technicznych. Stopy te są topione w atmosferze powietrza w zakresie od 1285°C do 1400°C [10-14].

Introduction

Cobalt alloys resistant to wear are commonly called stellites. They were elaborated by Elwood Haynes at the beginning of the 20th century. In the last 25 years, together with the biomedicine progress and the development of technology, the requirements made for these alloys have risen. These materials should be characterized not only in terms of biocompatibility [1] and corrosion resistance [2-4], but also in good mechanical and elastic properties [5-9], due to the constantly rising performance requirements.

The alloys discussed in this work, which belong to the group of non-precious Co-Cr-Mo-W metals, characterize in a silver-white colour and a density varying in the range of 8.2-8.5 g/cm³. They are alloys of high mechanical strength; their yield point ($R_{p0,2}$) equals 490-540 MPa, their tensile strength (R_m) varies within the range of 680-790 MPa, and their elongation A_5 equals 5-14% [10-14].

Conventional Co-Cr-Mo-W alloys contain mainly 60% of cobalt, about 18-30% of chromium, as well as a varying content of molybdenum (1-6%), tungsten (1-15%) and carbon (0.1-3.2%). In the state as-cast, Co-Cr-Mo-W alloys have a dendritic structure of a solid solution of chromium, molybdenum or tungsten in cobalt [15,16]. The alloy is reinforced with dispersive precipitates of carbides of a complex $M_{23}C_6$ type structure [17-19].

According to Taylor and Waterhaus [20], also formed are primary carbides of the M_7C_3 type, and according to other scientists, Clemow and Daniell [21], M_6C is formed as well, the hardness of which equals about 1600 HV. The presence of carbides in the alloy is one of the causes of the occurrence of pitting and intercrystalline corrosion in the material. The hardness of the alloy depends not only on the carbon content, but mainly on the formed carbides - their dispersion, shape and distribution in the alloy. Chromium in the alloys with cobalt expands the solution β -Co region, and it is used in order to prevent dechromization of the matrix in the case of carbide formation.

A properly selected thermal treatment allows for a change in the microstructure of the Co-Cr alloy. After a homogenizing treatment, performed in the temperature range of 1220-1260°C, the dendritic structure decays, and the carbides are partially transferred to the solid cobalt solution. Too high content of cobalt, in turn, makes it impossible to perform soft annealing, which would significantly lower the alloy's hardness and thus facilitate the thermal treatment of ready cast metal prosthetic elements. According to the recent studies conducted at the Cabot Corporation Technology laboratories, the cobalt content in stellites can be successfully limited to 30-35% without impairing their performance [22].

Their hardness, elasticity and good castability make the Co-Cr alloys good candidates mainly for the production of removable denture frame casts [23,28]. Those of a lower hardness are assigned for casting crowns and bridges. Due to their high hardness, Co-Cr alloys are hard to treat, which further translates to a difficult course of mechanical treatment of ready cast prosthetic elements. The grinding of a ready element with the use of abrasive materials, as well as the sand blasting and polishing of the surface to obtain bright polish, are determined by the mechanical properties of the treated alloy.

The casting technology itself, in the case of Co-Cr alloys, is difficult and requires precision in the fulfilment of the technological requirements. These alloys are melted in air atmosphere within the range of 1285°C to 1400°C [10-14].

Stopy Co-Cr-Mo-W charakteryzują się również bardzo wysoką odpornością na korozję, nawet w skrajnie agresywnych środowiskach korozyjnych. Taką cechę zawdzięczają wysokiej zawartości chromu. Odporność stellitów na korozję w środowisku jamy ustnej determinowana jest przez ich naturalną zdolność do tworzenia warstwy pasywnej na powierzchni stopu. W jej skład wchodzą głównie tlenki chromu i pierwiastków stopowych. Podsumowując, im bardziej stabilna, dobrze przylegająca warstwa pasywna pokrywająca stopy Co-Cr-Mo, tym lepsza ich odporność korozyjna, a także mniejsza ilość jonów metali uwalniających się do organizmu. Stopy implantowane korodują w środowiskach biologicznych, głównie z powodu zużywania się materiałów implantowanych w wyniku obluzowywania protez, zakażeń, korozji ciernej oraz zachodzenia procesów metabolicznych [24].

Celem pracy była charakterystyka mikrostruktury, właściwości mechaniczne oraz odporności na korozję konwencjonalnych stopów odlewniczych Co-Cr-Mo-W stosowanych jako materiały metalowe na elementy wykonywane w protetyce dentystycznej. W ramach badań wykonano obserwacje mikroskopowe z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), pomiary mikrotwardości oraz badania odporności na korozję w roztworze sztucznej śliny.

Materiały i metody

Materiałem przeznaczonym do badań były cztery stopy odlewnicze: Co-Cr-Mo-W firmy: Eisenbacher Dentalwaren ED GmbH (Robur 400), Bego Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. (Wirobond 280), Feguramed GmbH (Comfibond BST Triumph), Heraeus (Heraenium PW). Składy chemiczne badanych stopów przedstawiono w TABELI 1.

Próbki do badań o wymiarach: $\varnothing = 8 \text{ mm}$, $h = 15 \text{ mm}$ poddano obróbce mechanicznej, która składała się z dwóch procesów, które następuły bezpośrednio po sobie: (1) szlifowanie mechaniczne na papierach ściernych (FEPA, o gradacji 120-1200), (2) polerowanie mechaniczne, które obejmowało końcowe etapy przygotowania próbki.

Do polerowania użyto pasty diamentowej o wstępnej gradacji 1 μm , natomiast końcowe polerowanie – o gradacji $1/4 \mu\text{m}$. Procesy szlifowania oraz polerowania zostały wykonane na maszynie polersko-szlifierskiej firmy Struers. W celu ujawnienia mikrostruktury badanych materiałów, próbki zostały poddane trawieniu chemicznemu, przy zastosowaniu następujących odczynników trawiących: 1 ml HNO_3 (stężenie kwasu 65%) + 3 ml HCl (stężenie kwasu 38%) oraz 3 ml HNO_3 (stężenie kwasu 65%) + 1 ml HF (stężenie kwasu 40%) + 1 ml gliceryny.

Próbki do badań obserwowano z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego LEICA DM 4000. Dodatkowo próbki poddano obserwacji mikroskopowej przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-3500N, wyposażonego w analizator EDS – firmy Noran.

Pomiary mikrotwardości przeprowadzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza firmy Innovatest stosując obciążenie 0,9807 N. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów obliczono wartość średnią mikrotwardości ($\text{HV} 0.1$) oraz odchylenie standardowe.

Pomiary elektrochemiczne miały na celu ocenę odporności korozyjnej badanych stopów. Każdorazowo powierzchnia badanej próbki stopu wynosiła 50 mm^2 . Próbki polerowano przy użyciu papierów ściernych z węglikiem krzemu (SiC) o ziarnistości do 4000. Badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone w wodnym roztworze sztucznej śliny o $\text{pH} = 6.8$ ze swobodnym dostępem tlenu w temperaturze 37°C . Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny podaje TABELA 2.

Owing to the high content of chromium, Co-Cr-Mo-W alloys characterize in a very high corrosion resistance, even in extremely aggressive corrosive environments. Stellites' corrosion resistance in the environment of the oral cavity is determined by their natural ability to form a passive layer on the surface of the alloy, which contains mainly oxides of chromium and other alloying elements. Generally, the stronger and the more stable the passive oxide film on the Co-Cr-Mo implant alloy, the better the corrosion resistance and also the lesser the release of the metallic ions from the implant alloy. Evidently, it was found that the implanted alloy corroded in the biological solution due to prosthesis loosening, infection, wear or fretting corrosion, and metabolism [24].

The aim of the work was to characterize the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of conventional Co-Cr-Mo-W casting alloys as metal materials assigned for dental prosthetics elements. The research included microscopic observations with the use of light and electron scanning (SEM) microscopy, microhardness measurements as well as corrosion resistance tests in the environment of artificial saliva.

Materials and Methods

The following casting alloys were used in the research: Co-Cr-Mo-W produced by: Eisenbacher Dentalwaren ED GmbH (Robur 400), Bego Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. (Wirobond 280), Feguramed GmbH (Comfibond BST Triumph), Heraeus (Heraenium PW). The chemical compositions of the tested alloys are presented in TABLE 1.

TABELA 1. Składy chemiczne badanych stopów Co-Cr-Mo-W, % wag.

TABLE 1. The chemical compositions of the tested alloys Co-Cr-Mo-W, wt%.

Pierwiastek (% wag.) Element (wt%)	Nazwa handlowa Commercial Name			
	Robur 400	Wirobond 280	Comfibond BST Triumph	Heraenium PW
Co	62.00	60.20	60.00	55.20
Cr	28.70	25.00	25.00	24.00
Mo	6.15	4.80	1.00	0.80
Si	0.42	< 2.00	1.00	1.00
Mn	0.50	< 2.00	< 1.00	0.80
W	1.11	6.20	9.00	15.00
C	0.54	< 0.35	< 0.10	< 0.35
Fe	< 0.01	-	< 1.00	4.00
Ga	-	2.90	-	-
Nb	-	-	2.00	-
V	-	-	1.00	-

The test samples of $\varnothing = 8 \text{ mm}$ and $h = 15 \text{ mm}$ underwent mechanical treatment, which consisted of two consecutive processes: (1) mechanical grinding with abrasive papers (FEPA gradation 120-1200), (2) mechanical polishing including the final stages of sample preparation.

The initial polishing involved the use of diamond paste, with the preliminary gradation of 1 μm , whereas, during the final polishing, the gradation of $1/4 \mu\text{m}$ was applied. The grinding and polishing processes were performed with the use of a polishing-grinding machine by Struers. In order to reveal the microstructure of the examined materials, the samples underwent chemical etching with the application of the following etching reagents: 1 ml of HNO_3 (concentration 65%) + 3 ml of HCl (concentration 38%) and 3 ml of HNO_3 (concentration 65%) + 1 ml of HF (concentration 40%) + 1 ml of glycerol.

TABELA 2. Skład sztucznej śliny [15].
TABLE 2. Composition of artificial saliva [15].

Składnik Component	NaCl	KCl	KH ₂ PO ₄
Ilość [g/l] Quantity [g/l]	0.70	1.20	0.20
Składnik Component	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄	KSCN
Ilość [g/l] Quantity [g/l]	1.50	0.26	0.33

Dla każdego stopu wyznaczono potencjał korozyjny oraz krzywą polaryzacji z prędkością zmiany potencjału wynoszącą 1 mV/s, na podstawie których określono ich właściwości korozyjne. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrydowym, w którym elektrodę pracującą stanowiły badane stopy, elektrodą pomocniczą była elektroda platynowa, zaś elektrodą odniesienia elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl w 3 mol/l KCl). Badania przeprowadzono na potencjostacie AutoLab PGSTAT302N.

Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe pozwoliły ujawnić mikrostrukturę badanych stopów Co-Cr-Mo-W. Materiały do badań obserwowano przy powiększeniu: 200x i 500x wykorzystując mikroskopię świetlną (RYS. 1 a, b - 4 a, c). Dodatkowo na RYS. 1 c - 4 c zamieszczono zdjęcia mikrostruktur wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego celem ujawnienia szczegółów mikrostruktury.

Badania z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej wykazały, że analizowana struktura pierwotna badanych stopów, po krystalizacji posiadała mikrostrukturę dendrytyczną charakterystyczną dla materiałów odlewanych. Mikrostruktura ta jest chemicznie niejednorodna, złożona z austenitycznej osnowy składającej się z roztworu stałego kobaltu oraz chromu w rdzeniowej strukturze dendrytycznej. Według danych literaturowych [15,17,26-30] w obszarach międzydendrytycznych zlokalizowane są wydzielenia węglikowe M₂₃C₆ tj. Cr₂₃C₆ i typu MC, które występują w charakterystycznych pasmach dendrytów. Węgliki te stanowią główne źródło umocnienia materiału.

Uzyskane wyniki pomiarów mikrotwardości stopów Co-Cr-Mo-W pozwoliły stwierdzić, że najwyższą mikrotwardością cechował się stop o nazwie *Robur 400*, mikrotwardość badanej próbki wynosiła 488 HV0.1, najniższą zaś stop o nazwie *Wirobond 280*, mikrotwardość wynosiła ok. 360 HV0.1. Poszczególne wartości średnich mikrotwardości i odchyлеń standardowych zamieszczono w TABELI 3. Wysoka twardość analizowanych materiałów jest pożądana, ponieważ przy leczeniu stomatologicznym ważne jest aby dany stop cechował się odpornością na zarysowania, zniszczenia oraz pęknięcia. Wzrost mikrotwardości prawdopodobnie jest silnie determinowany występowaniem wydzielin węglikowych M₂₃C₆, które zapewniają umocnienie stopu. Twardość stopu zależy również od dyspersji, kształtu i rozmieszczenia węglików w stopie.

The test samples were observed with the use of the LEICA DM 4000 light microscope. Additionally, the samples underwent microscopic observations with the application of the HITACHI S-3500N scanning electron microscope, equipped with an EDS analyzer by Noran.

The microhardness measurements were performed with the Vickers method, by means of a microhardness tester by Innovatest, load of 0.9807 N. On the basis of the obtained measurement results, the mean values of microhardness (HV0.1) and standard deviation were calculated.

The aim of the electrochemical measurements was an analysis of the corrosion behaviour of the tested alloys. The surface of the electrochemically tested alloys equalled 50 mm². Prior to the measurements, the samples Co-Cr alloys were polished with the use of abrasive papers made of silicon carbide (SiC) with the granularity of up to 4000. The corrosive environment was artificial saliva (pH = 6.8). The tests were carried out at 37°C. The composition of the artificial saliva is given in TABLE 2.

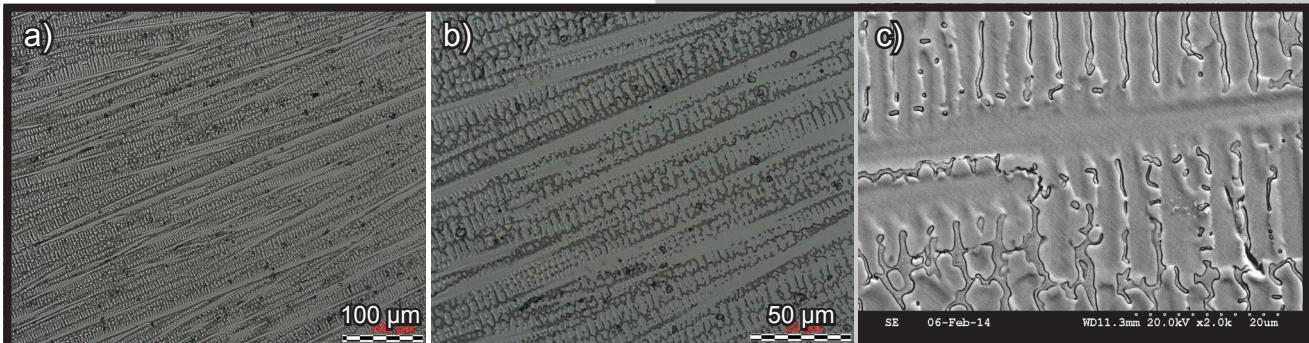
The polarization tests included open circuit potential as well as polarization measurements with the potential scan rate of 1 mV/s. The polarization curves were plotted with the use of a three-electrode system, where the auxiliary electrode was a platinum gauze, the working electrode was represented by the examined alloys and the reference electrode was Silver/Silver Chloride Electrode (SSCE) in 3 mol/l KCl. The measurements were carried out with the use of a potentiostat AutoLab PGSTAT302N.

Results and Discussions

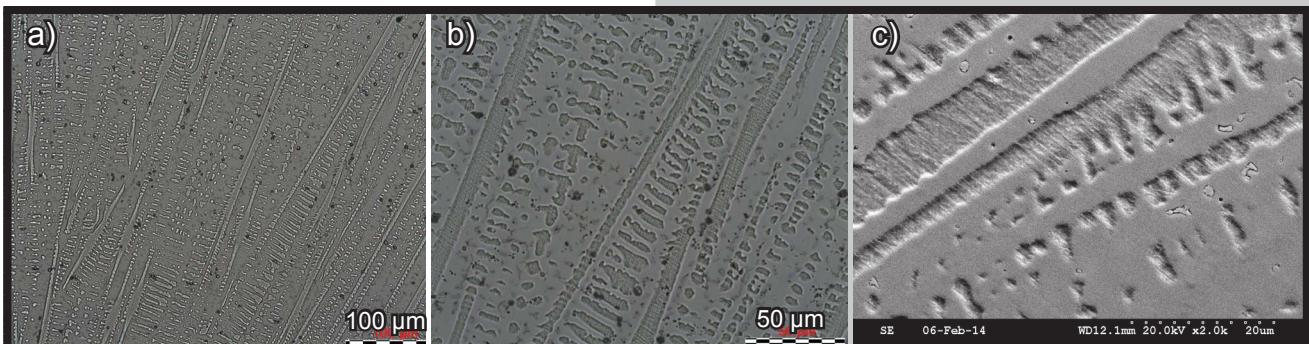
The performed microscopic observations made it possible to reveal the microstructure of the examined Co-Cr-Mo-W alloys. The test materials were observed with the magnifications of 200x and 500x, by means of light microscopy (FIG. 1 a, b - 4 a, c). Additionally, FIGS 1 c - 4 c include microstructure images made with the use of an electron scanning microscope, with the purpose to reveal the microstructure details.

The examinations with the use of light and scanning microscopy showed that the analyzed primary structure of the tested alloys, after crystallization, has a dendritic microstructure characteristic for cast materials. This microstructure is chemically homogeneous and consists of an austenitic matrix formed by a solid cobalt solution and chromium in the core dendritic structure. According to the literature data [15,17,26-30], in the interdendritic spaces, carbide precipitates M₂₃C₆ are located, i.e. Cr₂₃C₆ and MC type distributed in the characteristic dendritic bands. These carbides constitute the main source of the material's reinforcement.

The obtained microhardness test results for the Co-Cr-Mo-W alloys made it possible to state that the highest microhardness is exhibited by the alloy named *Robur 400* (the microhardness of the examined sample equaled 488 HV0.1), whereas the lowest value was shown by the alloy named *Wirobond 280*, whose microhardness equalled about 360 HV0.1. The particular mean microhardness and standard deviation values are presented in TABLE 3. The high hardness of the analyzed materials is desirable, as, in stomatological treatment, it is important for the alloy to be resistant to scratches, damage and cracks. The increase in microhardness is strongly determined by the presence of carbide precipitates M₂₃C₆, which provide a much stronger reinforcement of the alloy. The alloy's hardness depends on the dispersion, shape and distribution of the carbides.



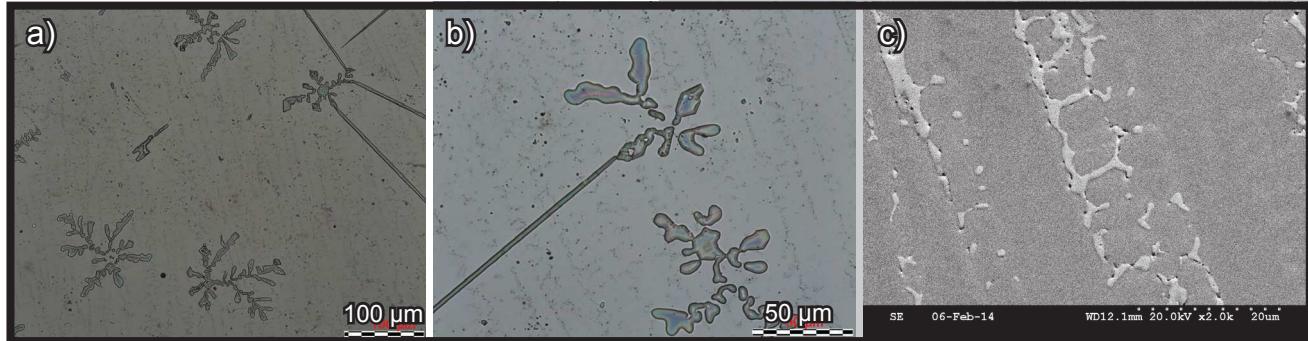
RYS. 1. Mikrostruktura stopu Robur 400: a) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 200x, b) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 500x, c) obraz wykonany przy pomocy SEM.
FIG. 1. Microstructures of Robur 400 alloy: a) light microscopy, magnification 200x, b) light microscopy, magnification 500x, c) SEM.



RYS. 2. Mikrostruktura stopu Wirobond 280: a) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 200x, b) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 500x, c) obraz wykonany przy pomocy SEM.
FIG. 2. Microstructures of Wirobond 280 alloy: a) light microscopy, magnification 200x, b) light microscopy, magnification 500x, c) SEM.



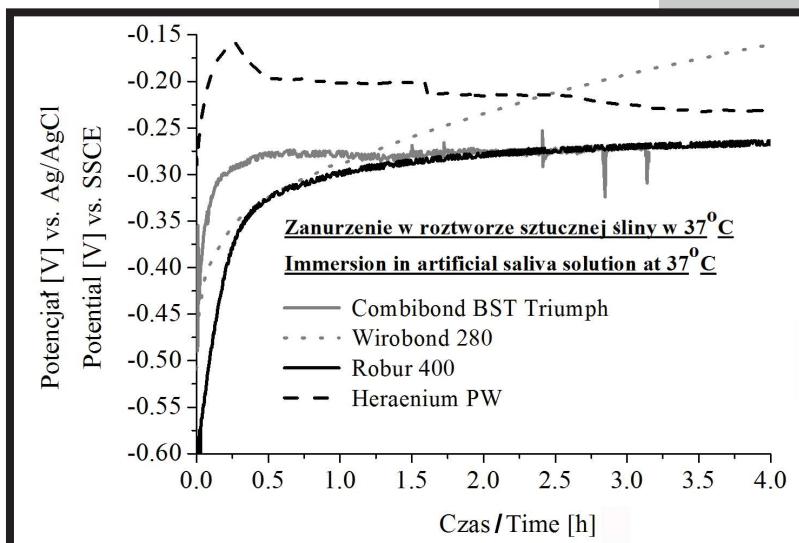
RYS. 3. Mikrostruktura stopu CombiBond BST Triumph: a) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 200x, b) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 500x, c) obraz wykonany przy pomocy SEM.
FIG. 3. Microstructures of CombiBond BST Triumph alloy: a) light microscopy, magnification 200x, b) light microscopy, magnification 500x, c) SEM.



RYS. 4. Mikrostruktura stopu Heraenium PW: a) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 200x, b) obraz wykonany przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej pow. 500x, c) obraz wykonany przy pomocy SEM.
FIG. 4. Microstructures of Heraenium PW alloy: a) light microscopy, magnification 200x, b) light microscopy, magnification 500x, c) SEM.

	Rodzaj badanego stopu Type of investigated alloy			
	Robur 400	Wirobond 280	Combibond BST	Heraenium PW
HV0.1	488	359	410	376
Odchylenie standardowe Standard deviation	12	28	20	20

TABELA 3. Wyniki pomiarów mikrotwardości HV0.1 i odchyлеń standardowych badanych stopów Co-Cr-Mo-W.
TABLE 3. The results of microhardness measurements HV0.1 and standard deviations of the tested alloys Co-Cr-Mo-W.



Dla każdego ze stopów określono wartość potencjału bezprądowego w funkcji czasu w badanym roztworze. RYS. 5 przedstawia zmianę potencjału korozyjnego w czasie. Potencjał korozyjny wzrastał dla każdego stopu i osiągnął stabilną wartość po około 2 godzinach. Najwyższy poziom potencjału jest zauważalny dla stopu *Wirobond 280 PW*, który osiąga wartość stabilną około $-0,15$ V vs. Ag/AgCl. Dla pozostałych stopów potencjał ten jest nieco niższy i wynosi około $-0,20$ V dla stopu *Heraenium PW* oraz $-0,30$ V dla stopów *Comfibond BST Triumph* i *Robur PW* vs. Ag/AgCl. Przebieg zależności $E = f(t)$ dla wszystkich stopów jest charakterystyczny dla materiałów dobrze pasywujących się.

Podobną charakterystykę zmiany potencjału bezprądowego widać dla dwóch stopów kobaltu: *Robur 400* i *Comfibond BST Triumph*, w których potencjał ten początkowo gwałtownie wzrasta przez 30 min, po czym utrzymuje już stały poziom. Nieco odmienny przebieg krzywej potencjału bezprądowego ma stop *Wirobond 280*, który po pierwszych 30 min zachowuje się podobnie, jak dwa wcześniej opisane stopy, natomiast po tym czasie wartość potencjału wzrasta i po około 4 godzinach osiąga wartość wynoszącą ok. $-0,15$ V, stale nieznacznie wzrastając.

RYS. 5. Potencjał obwodu otwartego (OCP) w funkcji czasu dla stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny, temp. 37°C .
FIG. 5. Evolution of open circuit potential vs. time of tested cobalt alloys in artificial saliva, temp. 37°C .

For each tested alloy, the open circuit potential as a function of time in the examined solution was determined. Free corrosion potential (FIG. 5) increased for each alloy and reached a stable value after about 2 hours. The highest potential value was recorded for the *Wirobond 280* alloy, which reached its stable value of about -0.15 V vs. SSCE. For the other alloys, the potential was slightly lower and equalled -0.20 V for the *Heraenium PW* and -0.30 V for the *Comfibond BST Triumph* and *Robur PW* vs. Ag/AgCl. The course of the relations $E = f(t)$ for all the alloys is characteristic of well-passivating materials.

A similar characteristic of the change in the open circuit potential can be observed in the case of the two cobalt alloys: *Robur 400* and *Comfibond BST Triumph*, in which the potential initially rapidly increases for 30 minutes, after which it maintains a constant level. A slightly different course of the open circuit potential curve is exhibited by the *Wirobond 280* alloy, which, after the initial 30 minutes, behaves similarly to the two other alloys, yet, after about 2 hours, its potential partially increases and after 4 hours, the potential is about -0.15 V and slightly increases.

Na każdej próbce stopu, wykonano klasyczne krzywe polaryzacyjne w roztworze sztucznej śliny (RYS. 6). Dla wszystkich badanych stopów krzywe polaryzacyjne mają podobny charakter. Powyżej potencjału bezprądowego istnieje plateau do wartości 0,55 V vs. Ag/AgCl, a następnie widoczny jest wyraźny wzrost gęstości prądu anodowego.

Przebiegi krzywych są charakterystyczne dla materiałów o wysokiej odporności na korozję. Badane stopy charakteryzują się szerokim obszarem pasywnym (-0,15 – 0,40 V) o bardzo niskiej gęstości prądu (około 0,005 mA/cm²). Płaski przebieg krzywej polaryzacji i małe gęstości prądu anodowego są charakterystyczne dla metali dobrze pasywujących się. Zachowanie elektrochemiczne stopów Co-Cr w dużej mierze zależy od zawartości w stopie chromu i molibdenu, pierwiastków, które przyczyniają się do pasywacji stopów. Szereg przeprowadzonych badań nad odpornością korozyjną stopów Co-Cr-Mo wskazuje, że skład filmu ochronnego tworzącego się na powierzchni stopów jest zdominowany obecnością Cr₂O₃ z niewielkim dodatkiem tlenków kobaltu i molibdenu [31]. Na krzywych polaryzacyjnych rozpatrywanych stopów widoczny jest wyraźny pik anodowego utleniania przy wartości potencjału wynoszącej -0,25 V. Pik ten jest związany z utlenianiem kobaltu. Jony kobaltu reagując z cząsteczkami wody przyczyniają się do tworzenia warstwy pasywnej na powierzchni stopów. Region transpasywny dla wszystkich stopów rozpoczyna się od wartości około 0,65 V vs. Ag/AgCl i jest związany z intensywnym utlenianiem kobaltu Co(III) do Co(IV) [26].

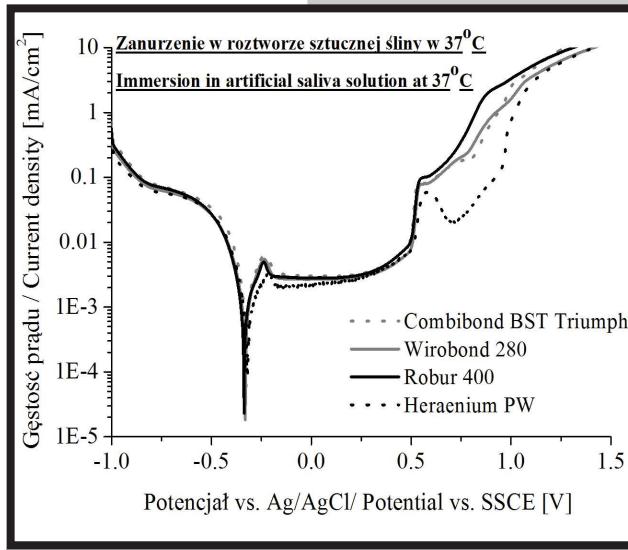
Wnioski

Na podstawie danych literaturowych i wyników badań własnych poniżej przedstawiono zależności pomiędzy mikrostrukturą, właściwościami mechanicznymi i odpornością korozyjną badanych stopów kobaltu dedykowanych sektorowi stomatologicznemu:

1. Strukturę pierwotną odlewów komercyjnych stopów Co-Cr-Mo-W stanowiły kryształy o zróżnicowanej geometrii oraz wielkości. Osnową badanych materiałów tworzy niejednorodny chemicznie roztwór stałego chromu, molibdenu, wolframu i węgla w β-Co. W granicach kryształów oraz w przestrzeniach międzymiędzydendrytycznych występują wydzieliny węglików typu M₂₃C₆ i MC.

2. Najwyższą mikrotwardość z pośród badanych materiałów posiada stop *Robur 400* (488 HV0.1). Na wzrost mikrotwardości prawdopodobnie ma wpływ ilość, typ i zmieszczanie węglików w obszarach międzymiędzydendrytycznych mogących występować w stopach Co-Cr-Mo-W.

3. Samorzutny proces utleniania stopów powodował wzrost wartości potencjału bezprądowego w początkowym okresie pomiaru. Potencjał korozyjny wzrastał dla każdego stopu i osiągnął stabilną wartość po około 2 godzinach. Najwyższy poziom potencjału jest zauważalny dla stopu *Wirobond 280*, który osiąga wartość potencjału bezprądowego wynoszącą około -0,15 V vs. Ag/AgCl po około 4 godzinach ekspozycji w roztworze sztucznej śliny.



RYS. 6. Krzywa polaryzacji anodowej stopów Co-Cr w roztworze sztucznej śliny, temperatura 37°C.
FIG. 6. Anodic polarization curve for Co-Cr alloys in artificial saliva at 37°C.

For each alloy sample, classic polarization curves were made (linear sweep voltammetry) in the solution of artificial saliva (FIG. 6). For all the examined alloys, the polarization curves have a similar character. Above the open circuit potential, there is a plateau up to the value of 0.55 V vs. SSCE. We can then observe an increase of the anodic current density.

The progress of the curves is characteristic for materials of a high corrosion resistance. The tested alloys are characterized by a wide passive region (-0.15 – 0.40 V) of a very low current density (about 0.005 mA/cm²). The flat course of the polarization curve and the low densities of the anodic current are characteristic of well-passivating metals. The

electrochemical corrosion of Co-Cr alloys is significantly dependent on the content of chromium and molybdenum, which largely contribute to alloy passivation. A number of tests performed on the corrosion resistance of the Co-Cr-Mo alloys points to the fact that the content of the protective film which forms at the surface of the alloys is dominated by the presence of Cr₂O₃ with a minor addition of cobalt and molybdenum oxides [31]. On the polarization curves, the oxidation peak is visible at -0.25 V for the tested alloys. This peak is related to the oxidation of cobalt. Cobalt ions react with water molecules and the passive film is formed. The transpassive region for all the alloys begins with the value of about 0.65 V vs. SSCE and it is related to the intense oxidization of cobalt Co(III) to Co(IV) [26].

Conclusions

Based on the literature data and the results of our own studies, presented below are the relations between the microstructure, the mechanical properties and the corrosive resistance of the examined cobalt alloys dedicated to the stomatological sector:

1. The primary structure of the Co-Cr-Mo-W alloys was constituted by crystallites of a diversified geometry and size. The matrix of the tested materials is formed by a chemically homogeneous solution of chromium, molybdenum, tungsten and carbon in β-Co. In the crystallite boundaries and the interdendritic areas, we can observe precipitations of M₂₃C₆- and MC-type carbides.

2. The highest microhardness of the examined materials is exhibited by the *Robur 400* alloy (488 HV0.1). The increase of the microhardness is probably affected by the amount, type and distribution of the carbides in the interdendritic areas, which can be present in Co-Cr-Mo-W alloys.

3. The spontaneous process of alloy oxidation caused an increase in the values of the open circuit potential at the initial stage of the measurement. The corrosion potential increased for each alloy and it reached a stable value after about 2 hours. The highest potential level was observed for the *Wirobond 280* alloy, which reached the value equal to about -0.15 V vs. SSCE after 4 hours of exposition to artificial saliva.

Dla pozostałych stopów potencjał ten jest nieco niższy i wynosi około $-0,30$ V vs. Ag/AgCl. Przebieg zależności $E = f(t)$ dla wszystkich stopów jest charakterystyczny dla materiałów dobrze pasywujących się.

4. Dla wszystkich badanych stopów krzywe polaryzacyjne mają podobny charakter. Przebiegi krzywych są charakterystyczne dla materiałów o wysokiej odporności na korozję. Badane stopy charakteryzują się szerokim obszarem pasywnym ($-0,15 - 0,40$ V) o bardzo niskiej gęstości prądu (około $0,005$ mA/cm 2). Płaski przebieg krzywej polaryzacji i małe gęstości prądu anodowego są charakterystyczne dla metali dobrze pasywujących się.

Podziękowania

Praca realizowana jest w ramach badań statutowych nr 11.11.110.299 AGH.

Piśmiennictwo

- [1] Lin H-Y., Bumgardner J.D.: Changes in the surface oxide composition of Co-Cr-Mo implant alloy by macrophage cells and their released reactive chemical species. *Biomaterials* 25 (7-8) (2004) 1233-1238.
- [2] 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 C* 32 (2012) 1868-1877.
- [3] Hanawa T.: Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. *Science and Technology of Advanced Materials* 3 (2002) 289-295.
- [4] Julián L.C., Muñoz A.I.: Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behavior in simulated body fluids. *Tribology International* 44 (2001) 318-329.
- [5] Cawley J., Metcalf J.E.P., Jones A.H., Band T.J., Skupien D.S.: A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal –on–metal resurfacing hip arthroplasty. *Wear* 255 (2003) 999-1006.
- [6] Lassila L.V.J., Vallittu P.K.: Effect of water and artificial saliva on the low cycle fatigue resistance of cobalt-chromium dental alloy. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 80 (6) (1998) 708-713.
- [7] Lee S-H., Takahashi E., Nomura N., Chiba A.: Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of a wrought C-Cr-Mo implant alloy. *Materials Transactions* 47(2) (2006) 287-290.
- [8] Zhuang L.Z., Lander E.W.: Effects of alloy additions on the microstructures and tensile properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants. *Journal of Materials Science* 24 (1989) 4324-4330.
- [9] Lee S-H., Nomura N., Chiba A.: Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloys with combination of N and Cr-enrichment. *Materials Transactions* 49 (2) (2008) 260-264.
- [10] DIN EN ISO 22674 Instructions ROBUR 400®
- [11] ISO 9693 Instructions Wirobond 280®
- [12] EN ISO 22674 Instructions Combibond® BST Triumph
- [13] EN ISO 9693 Instructions Combibond® BST Triumph
- [14] DIN EN ISO 9693 Instructions Heraenium® Pw
- [15] Giachci J.V., Morando C.N., Fornaro O., Palacio H.A.: Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Materials Characterization* 62 (2011) 53-61.
- [16] Heda H.: Engineering materials for biomedical applications, Publisher University of Technology, Poznan 2011 (in Polish).
- [17] Yamanaka K., Mori M., Chiba A.: Effects of carbon concentration on microstructure and mechanical properties of as cast nickel –free Co-28Cr-9W-based dental alloys. *Materials Science and Engineering C* 40 (2014) 127-134.

For the remaining alloys, this potential was slightly lower and it equalled about $-0,30$ V vs. SSCE. The course of the relations $E = f(t)$ for all the alloys is characteristic of well-passivating materials.

4. For all the examined alloys, the polarization curves have a similar character. The shape of the curves is characteristic for materials of a high corrosion resistance. The tested alloys characterize in a wide passive region ($-0,15 - 0,40$ V) of a very low current density (about $0,005$ mA/cm 2). The flat course of the polarization curve and the low densities of the anodic current are characteristic of well-passivating metals.

Acknowledgments

The work has been implemented within the framework of statutory research of AGH University of Science and Technology, contract No. 11.11.110. 299 AGH.

References

- [18] Podrez-Radziszewska M., Haimann K., Dudziński W., Morawska-Soltysek M.: Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy. *Archives of Foundry Engineering* 10 (3) (2010) 51-56.
- [19] Komorek Z., Józwiak S., Kuchta M.: The influence of production conditions on the strength of Co-Cr-Mo-C stomatology alloy. *Archives of Foundry Engineering* 6(18) (2006) 279-282.
- [20] Taylor R.N.J., Waterhouse R.B.: *Journal Materials Science* 18(11) (1983) 3265-3280.
- [21] Clemow A.J.T., Daniell B.L.: Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 13(2) (1979) 265-279.
- [22] Ciszewski B., Przetakiewicz W.: Modern materials in technology, Publisher Bellona, Warszawa 1993 (in Polish).
- [23] Spechowicz E.: *Prosthetics Dental*, Medical Publishing PZWL, Warszawa 2008 (in Polish).
- [24] Hsu R. W-W., Yang C-C., Huang C-A., Chen Y-S.: Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions. *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 531-538.
- [25] PN-EN ISO 10993-15. Biological evaluation of medical devices – Vol. 15, 2005 (in Polish).
- [26] Metikos-Huković M., Pilić Z., Babić R. & Omanović D.: Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 693-700.
- [27] Augustyn-Pieniążek J., Łukaszczuk A., Zapala R.: Microstructure and corrosion resistance characteristics of Co-Cr-Mo alloys designed for prosthetic materials. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2013) 1281-1285.
- [28] Augustyn-Pieniążek J., Łukaszczuk A., Szczurek A., Sowińska K.: Structure and properties of dental cobalt alloys used to perform framed dentures. *Materials Science* 2 (2013) 116-120.
- [29] Augustyn-Pieniążek J., Stopka J., Ciaputa K.: Technology of metal-ceramic crowns impact on the microstructure and mechanical properties of dental materials, *Modern Dental Technician* 3 (2013) 40-44.
- [30] Loch J., Łukaszczuk A., Augustyn-Pieniążek J., Krawiec H.: Electrochemical behaviour of Co-Cr and Ni-Cr dental alloy. *Solid State Phenomena* 227 (2015) 451-454.
- [31] Valero Vidal C., Igual Muñoz A.: Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8445-8452.