

# WŁAŚCIWOŚCI ŚCIERNE STOPÓW Co-Cr W ZAWIESINIE CERAMIKA-SZTUCZNA ŚLINA

JOANNA AUGUSTYN-PIENIAŻEK<sup>1\*</sup>, PAWEŁ KURTYKA<sup>2</sup>,  
JOLANTA STOPKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ,  
KATEDRA METALOZNAWSTWA I METALURGII PROSZKÓW,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

<sup>2</sup> INSTYTUT TECHNIKI, UNIwersYTET PEDAGOGICZNY,  
UL. PODCHORĄŻYCH 2, 30-084 KRAKÓW

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

## Streszczenie

*Publikacja zawiera wyniki badań odporności na ścieranie stopów Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W przeprowadzonych na aparacie Millera. W celu oceny podatności na zużycie ścierne w naturalnych warunkach pracy w/w stopów, badania prowadzono w specjalnie zasymulowanym środowisku, składającym się z ceramicznego proszku Dentyna oraz roztworu sztucznej śliny o pH równym 6,7. W ramach badań przeprowadzono obserwacje mikrostruktury przy wykorzystaniu mikroskopu świetlnego stosując kontrast interferencyjno-różniczkowy (kontrast Nomarskiego), wykonano pomiary twardości, zaś powierzchnie po procesie ścierania poddano obserwacji przy wykorzystaniu elektronowej mikroskopii skaningowej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stopy Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W charakteryzują się wysoką twardością około 400-450 HV10 i minimalnym ubytkiem masy w procesie ścierania. Cechy te świadczą o wysokiej odporności na ścieranie badanych stopów w środowisku proszek ceramiczny-sztuczna ślina. Dodatkowo stwierdzono również, że trzy z badanych stopów Remanium 2001, Colado CC oraz Heraenium P w odróżnieniu od stopu Wironit LA, posiadają przystanki na krzywych ubytku masy w czasie związane z różnicami twardości materiału osnowy  $\beta$ -Co, wydzielęń węglkowych oraz ramion dendrytów. W przypadku stopu Wironit LA obserwowano równomierne zużycie materiału na całej powierzchni. Stwierdzono również, że pomimo różnic w mechanizmach ścierania pomiędzy stopem Wironit LA i Remanium 2001 wielkość ubytku masy jest dla nich na podobnym poziomie, jednak jest ona znacznie niższa niż dla pozostałych dwóch badanych stopów Colado CC oraz Heraenium P.*

**Słowa kluczowe:** stopy Co-Cr, testy zużycia ściernego w zawieszynie, protetyka stomatologiczna

[Inżynieria Biomateriałów 127 (2014) 7-15]

## Wprowadzenie

Uzębienie człowieka jest bardzo charakterystycznym „systemem”, który w dużym stopniu jest narażony na różne procesy mogące powodować jego niszczenie. Z tego względu od materiałów stosowanych w protetyce stomatologicznej oczekuje się dobrej biogodności, wysokich właściwości mechanicznych oraz odpowiedniej odporności na ścieranie [1-3].

# ABRASIVE BEHAVIOUR OF Co-Cr ALLOYS IN THE CERAMIC MATERIAL-ARTIFICIAL SALIVA SUSPENSION

JOANNA AUGUSTYN-PIENIAŻEK<sup>1\*</sup>, PAWEŁ KURTYKA<sup>2</sup>,  
JOLANTA STOPKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PEDAGOGICAL UNIVERSITY OF KRAKOW,  
PODCHORĄŻYCH 2 STREET, 30-084 KRAKOW, POLAND

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

## Abstract

*The publication contains the results of the abrasion resistance tests carried out on Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys using Miller apparatus. To assess the susceptibility to abrasive wear of the above mentioned alloys under natural operating conditions, tests were carried out in a specially simulated environment, consisting of a ceramic Dentine powder and artificial saliva solution with pH of 6.7. The scope of studies included the examinations of microstructure performed by light microscopy using differential interference contrast (Nomarski contrast), measurements of hardness, and SEM examinations of surfaces after the abrasion process. The results of these studies enabled formulating the conclusion that alloys from the Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W systems are characterised by high hardness of about 400-450 HV10 and minimum weight loss in the process of abrasion. These features prove high abrasive wear resistance of the examined alloys in the environment of ceramic powder and artificial saliva. Additionally, it was also found that three of the tested alloys, i.e. Remanium 2001, Colado CC and Heraenium P, unlike the Wironit LA alloy, show time-related arrests on the weight loss curves caused by different hardness values of the  $\beta$ -Co matrix, carbide precipitates and dendrite arms. The Wironit LA alloy was observed to wear evenly across the whole surface. It was also found that, despite differences in abrasion mechanism operating in the Wironit LA and Remanium 2001 alloys, the magnitude of weight loss has been similar and, at the same time, much lower than for the other two alloys tested, i.e. Colado CC and Heraenium P.*

**Keywords:** Co-Cr alloys, abrasive wear tests in suspension, prosthodontics

[Engineering of Biomaterials 127 (2014) 7-15]

## Introduction

Human teeth form a very specific “system” largely affected by various processes that may cause its destruction. For this reason, the materials used in dental prosthetics must have good biocompatibility, high mechanical properties and abrasion resistance [1-3].

Własności mechaniczne oraz odporność korozyjna tych stopów stanowiące ich podstawowe zalety wynikają głównie ze składu chemicznego oraz struktury, która z kolei jest uzależniona od rodzaju technologii i warunków wytwarzania [4].

Ze względu na zastosowanie, odlewnicze stopy z rodziny Co-Cr można podzielić na dwie podstawowe grupy. Pierwsza, to materiały, które wykorzystuje się w chirurgii narządów ruchu oraz druga grupa, to stopy z przeznaczeniem głównie w pracowniach protetyczno-stomatologicznych do wytwarzania implantów protetycznych, protez szkieletowych czy obudów metalowych pod ceramiczne korony [4,5].

Stopy Co-Cr-Mo stanowią odlewnicze stopy typu Vitalium o zawartości węgla do 0,35% [6]. Zawartości chromu i molibdenu w stopach Vitalium są tak dobrane, aby osnowę stopów stanowił  $\beta$ -Co. Obecność węglotwórczych pierwiastków stopowych przy obecności węgla spowodowało tworzenie się w tych stopach podczas obróbki cieplnej węglików typu  $M_{23}C_6$  [6-8]. Według Taylora i Waterhausa [9] w strukturze tych stopów powstają także pierwotne węgliki  $M_7C_3$ , natomiast według innych naukowców Clemowa i Daniella [10] również węgliki  $M_6C$ . Stopy Co-Cr-Mo są bardzo podatne na umocnienie, dlatego do odlewania stosuje się precyzyjną metodę – technikę traconego wosku [2,6].

Drugą grupą stopów na osnowie kobaltu o zastosowaniu stomatologicznym stanowią stopy Co-Cr-Mo-W [6]. Skład chemiczny tych stopów obejmuje dodatkowo wolfram. Stopy te cechują się niższą grubością warstwy utlenionej powstającej w procesie wytwarzania, co sprzyja tworzeniu trwałych połączeń z ceramiką. Z tego względu, stopy te wykorzystuje się do napalania ceramiki bezpośrednio na metalu lub do pokrywania akrylem. Stopy Co-Cr-Mo-W są przeznaczone do wykonywania konstrukcji szkieletowych, koron i mostów [6,8].

Podstawowym problemem podczas ich stosowania jest konieczność ich bezpośredniego przetworzenia przez końcowego użytkownika. Wynika z tego, że nawet najlepiej przygotowane komercyjne stopy, w których producent zadbał o odpowiednią strukturę i właściwości użytkowe i tak muszą zostać przetworzone – przetopione, co powoduje całkowitą zmianę ich struktury, a co za tym idzie i właściwości. Prowadzi to w efekcie do licznych problemów natury eksploatacyjnej. Możliwa jest bowiem sytuacja, w której stop komercyjny, ze względu na sposób przetopienia i odlania, posiada właściwości użytkowe znacznie gorsze od deklarowanych przez producenta [11,12].

Odrębnym zagadnieniem, jest również metodyka badania stopów Co-Cr, w której niejednokrotnie nie uwzględnia się dodatkowych czynników mogących istotnie wpływać na właściwości badanego materiału, np. środowiska pracy, tworzyw współpracujących etc. Stąd też, w pracy podjęto próbę określenia wybranych właściwości tribologicznych oraz mechanicznych komercyjnych stopów Co-Cr po odlewaniu w wykorzystaniem techniki traconego wosku oraz zaprojektowanego cyklu technologicznego w warunkach pracy w symulowanym środowisku.

Podstawowym celem niniejszej pracy było porównanie zużycia ściernego, jego mechanizmów oraz wybranych właściwości mechanicznych, czterech wybranych stopów na bazie kobaltu z grupy Co-Cr po procesie odlewania techniką traconego wosku. Badania prowadzono pod kątem ich zastosowania w protetyce stomatologicznej, wykorzystując symulowane środowisko w postaci zawiesiny Dentyna-sztuczna ślina.

The mechanical properties and corrosion resistance of these alloys, which are their main advantages, are inherently related with the chemical composition and structure, the latter one being in turn dependent on the type of technology and manufacturing conditions [4].

In terms of their application, foundry alloys from the Co-Cr family can be divided into two main groups. The first group includes the materials that are used in orthopedics, while the second group consists of alloys used in prosthetic-dental laboratories for the production of prosthetic implants, frame prostheses or metal restorations in ceramic crowns [4,5].

Alloys from the Co-Cr-Mo system are casting Vitalium-type alloys with carbon content of up to 0.35% [6]. The content of chromium and molybdenum in Vitalium alloys is selected in such a way as to make the  $\beta$ -Co phase play the role of alloy matrix. The addition of carbide-forming alloying elements to these alloys in the presence of carbon results in the formation of  $M_{23}C_6$  type carbides during heat treatment [6-8]. According to Taylor and Waterhaus [9], the structure of these alloys may also contain the primary  $M_7C_3$  carbides, while according to other researchers, e.g. Daniell and Clemow [10],  $M_6C$  carbides are additionally formed. Co-Cr-Mo alloys are very susceptible to hardening, and therefore for casting, high-precision processes, such as e.g. the lost wax process, are usually the technology of choice [2,6].

The second group of cobalt-based alloys for dental applications includes Co-Cr-Mo-W alloys [6]. The chemical composition of these alloys is additionally enriched with tungsten. They have lower thickness of the oxidised layer generated in the manufacturing process, which helps to create a stable bond with the ceramic material and makes these alloys suitable for direct application of ceramic or acrylic coatings. Co-Cr-Mo-W alloys are used to make frameworks, crowns and bridges [6,8].

The main problem in their practical application is the fact that they must undergo final processing performed by the end user. Hence it follows that even the best-prepared commercial alloys, in the case of which the manufacturer did his best to provide the required structure and properties, must be further processed, i.e. remelted, which will cause a complete change in their structure and thus also in their properties. Eventually this leads to a number of operational problems, since the situation is possible in which a commercial alloy, due to the adopted method of remelting and casting, will have the properties much inferior to those declared by the producer [11,12].

A separate issue is the research methodology applied to Co-Cr alloys, which often does not take into account some additional factors that can significantly affect the properties of the examined material, to mention as an example the working environment, mate materials, etc. Therefore, in this study an attempt has been made to determine the selected mechanical and tribological properties of commercial Co-Cr alloys cast by the lost wax process in a pre-established production cycle and operating under the conditions of simulated environment.

The primary objective of the study was to compare the abrasive wear and its mechanism, as well as the selected mechanical properties of four cobalt-based alloys from the Co-Cr alloy family, cast by the lost wax process. Another aim of the study was to confirm the applicability of these alloys in dental prosthetics, using simulated "natural" environment in the form of a Dentin-artificial saliva suspension.

## Materiały i metody

Materiał do badań stanowiły cztery wybrane stopy na osnowie kobaltu stosowane do wykonywania protez szkieletowych, prac kombinowanych, implantów oraz podbudowy metalowej pod ceramikę. Skład chemiczny badanych stopów Co-Cr-Mo oraz Co-Cr-Mo-W przedstawiono w TABELI 1.

## Materials and Methods

Tests were carried out on four selected cobalt-based alloys used to make prostheses, combined work, implants and metal framework for porcelain. The chemical composition of the tested Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys is given in TABLE 1.

**TABELA 1. Skład chemiczny wybranych stopów Co-Cr, % wag. Zawartość węgla była niższa niż 0.35%.**  
**TABLE 1. Chemical composition of selected Co-Cr alloys, wt%. Carbon content was lower than 0.35%.**

Pierwiastki Elements (% wag./wt.%)	Nazwa handlowa / Trade name			
	Wironit LA	Remanium 2001	Colado CC	Heraenium P
Co	63.5	63.0	59.0	59.0
Cr	29.0	23.0	25.5	25.0
Mo	5.0	7.3	5.5	4.0
Si	1.2	1.6	-	1.0
W	-	4.3	5.0	10.0
Ga	-	-	3.2	-
Mn	-	-	-	0.8

Próbki do badań zostały odlane techniką traconego wosku. Pierwszym etapem procesu odlewania było przygotowanie dla każdego stopu modeli woskowych o określonych wymiarach: 25,4×12×(9-11) mm (wymiały próbek wymaganych do przeprowadzenia próby procesu ścierania przy wykorzystaniu aparatu Millera). Kolejnym etapem było umieszczenie modeli woskowych w pierścieniu, który zalano masą ogniotrwałą na bazie fosforanów. Po zalaniu pierścienie włożono do komory ciśnieniowej i poddano ciśnieniu 0,4 MPa przez czas 20 minut celem prawidłowego związania się masy ogniotrwałej. Gdy masa uległa związaniu włożono powstały tygiel do pieca i rozpoczęto proces nagrzewania z prędkością 7°C/min. Wykonano dwa przystanki izotermiczne podczas nagrzewania. Pierwszy, przy temperaturze 250°C przez czas 20 minut - następuje odparowanie wody z pierścienia odlewniczego i wyparowanie wosku. Drugi postój zastosowano przy temperaturze 600°C i takim samym czasie tj. 20 minut kiedy to zachodzi przemiana krzemionki. Zakończenie procesu nastąpiło przy temperaturze 950°C. Kolejnym etapem pracy było przeprowadzenie procesu odlewania, w celu tym wykorzystano piec Vulcan 3-550. Po odlaniu, próbki wyciągnięto z pieca i chłodzono na wolnym powietrzu. Kolejnym etapem pracy było usunięcie masy ogniotrwałej i piaskowanie mechaniczne na maszynie Ecoblast Kombi piaskiem o ziarnistości 200 µm, przy ciśnieniu 0,6 MPa. Ostatnim etapem przygotowania próbek było mechaniczne usunięcie kanałów wlewowych.

Badania twardości prowadzono metodą Vickersa. Twardość została zbadana przy pomocy twardościomierza ZWICK/ZHU 187.5, przy obciążeniu 100 N (HV10). Testy prowadzono w losowo wybranych miejscach odlewu, a liczba pomiarów na próbce wynosiła każdorazowo 10.

Obserwacje mikrostruktury prowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu świetlnego Olympus GX51 z kontrastem Nomarskiego i LEICA DM 4000. Powierzchnie próbek po kolejnych procesach zużycia ściernego poddano obserwacjom przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej z użyciem mikroskopu HITACHI S-3500N.

Celem przygotowania materiałów do obserwacji mikrostruktury badanych stopów Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W próbki o wymiarach 10×15×5 mm poddano obróbce mechanicznej, która składała się z następujących bezpośrednio po sobie procesów: szlifowania mechanicznego na papierach ściernych o gradacji: 400-4000 oraz polerowania mechanicznego.

Test specimens were cast by the lost wax technique. The first step in the casting process was to prepare for each alloy the wax patterns of predetermined 25.4×12×(9-11) mm dimensions (the dimensions of samples required in the Miller abrasion test). The next step consisted in placing the wax patterns in rings and pouring them with a refractory mixture based on phosphates. After pouring, the rings were placed in a pressure chamber and subjected to the effect of a pressure of 0.4 MPa operating for a period of 20 min to obtain proper binding of the refractory material. When the mixture was bonded, thus formed crucibles were inserted into the furnace and the process of heating at a rate of 7°C/min was started. Two isothermal stops were made during heating - first, at a temperature of 250°C for 20 min, mainly to let water and wax evaporate from the casting ring. The second stop was made at a temperature of 600°C and for the same time of 20 min, when the transformation of silica took place. The process was completed at a temperature of 950°C. The next step in the tests was the execution of the casting process. For this purpose, a Vulcan 3-550 furnace was used. After casting, specimens were taken out from the furnace and cooled in the open air. The next step was the removal of a refractory mixture and mechanical blasting of the specimens with sand of 200 µm grain size. The operation of sand blasting was performed in an Ecoblast Kombi machine at a pressure of 0.6 MPa. The last step in the preparation of specimens was mechanical de-gating.

Hardness was measured by the Vickers method, using a ZWICK/ZHU 187.5 hardness tester under a load of 100 N (HV10). Hardness measurements were taken at places randomly selected on the casting. Each time, ten measurements were taken on each of the specimens.

Microstructure was examined using an Olympus GX51 light microscope with Nomarski contrast and a LEICA DM 4000. The specimen surfaces after the subsequent processes of abrasion were examined by SEM under a HITACHI S-3500N microscope.

To prepare samples of the Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys for microstructure examinations, the specimens with 10×15×5 mm dimensions were subjected to mechanical treatment, which consisted in the repeated process of mechanical grinding with a 400-4000 grit abrasive paper and polishing.



W celu ujawnienia mikrostruktury badanych materiałów, zglądy metalograficzne zostały poddane trawieniu chemicznemu, przy zastosowaniu odczynnika trawiącego: 1 cz.  $\text{HNO}_3$  + 3 cz.  $\text{HCl}$ .

Badania zużycia ściernego przeprowadzono na aparacie Millera [13] zgodnie z procedurą zawartą w normach ASTM. Stosowany jednostkowy nacisk na próbkę wynosił około 0,07 MPa, a obciążenie całkowite próbki wynosiło 22,24 N. Prędkość ruchu próbki była stała i wynosiła 0,254 m/s natomiast częstotliwość ruchu była równa 48  $\text{min}^{-1}$ .

W związku z tym, że badane stopy mają zastosowanie stomatologiczne, w pracy podjęto próbę zasymulowania warunków naturalnych pracy stopu. Z tego względu badania ścierania prowadzono w mieszaninie proszku ceramicznego DB1 (Dentyna) firmy CCS (Compact Ceramic System) [14] i sztucznej śliny. Skład roztworu sztucznej śliny był następujący [15]:  $\text{NaCl}$  0,7 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KCl}$  1,7 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,2 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  1,5 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  1,5 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,26 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KSCN}$  0,33 g/ $\text{dm}^3$ , a jej pH wynosiło 6,7. Zawartości poszczególnych składników sztucznej śliny podano w przeliczeniu na 1  $\text{dm}^3$  wody. W przypadku badań prowadzonych na stopach Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W proces ścierania obejmował cykle: 2, 4, 6, 8, 12 i 16 h. Po każdym cyklu próbki płukano w płuczce ultradźwiękowej w cyklach 3 x po 3 min w etanolu. Następnie poddawano je procesowi suszenia w strumieniu powietrza w temperaturze 50°C przez 10 min oraz ważono na wadze analitycznej RADWAG AS 220/C/2.

## Wyniki i dyskusja

Badane stopy podlegały procesowi przetopienia, w związku z tym przed ich dalszym badaniem należało określić jak wygląda ich mikrostruktura po odlaniu. Stąd też w pierwszej kolejności wykonano obserwacje mikrostruktury przy wykorzystaniu mikroskopu świetlnego. Otrzymane wyniki w postaci typowych obrazów mikrostruktury wybranych stopów Co-Cr, zaprezentowano na RYS. 1.

Dla wszystkich obserwowanych materiałów stwierdzono występowanie charakterystycznej, typowej dla odlewanych stopów struktury dendrytycznej, przy czym pomiędzy badanymi stopami występowały jedynie niewielkie różnice strukturalne dotyczące wielkości i rozkładu dendrytów. Mikrostruktura składa się z austenitycznej osnowy, którą stanowi roztwór stały kobaltu oraz chromu w rdzeniowej strukturze dendrytycznej. Na podstawie danych literaturowych [6,16-18] przyjęto, że głównymi wydzieleniami węglowymi, które występują w tego rodzaju stopach są fazy węglików typu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , które rozmieszczone są na granicach ziaren oraz w przestrzeniach międzidendrytycznych, będące głównym powodem umocnienia materiału.

Mając na względzie wyniki obserwacji mikrostruktury, jak i informacje literaturowe dotyczące możliwych niejednorodności chemicznych stopu, wykonano w losowo wybranych miejscach na wszystkich płaszczyznach odlewu badania twardości HV10. Celem badań było określenie stopnia twardości wybranych stopów po odlaniu w odniesieniu do stopów komercyjnych. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów obliczono wartość średnią twardości stopów po odlaniu oraz odchylenie standardowe. Podsumowanie wyników badań zaprezentowano w TABELI 2.

Najwyższą twardość odnotowano dla stopu Wironit LA, najniższą zaś dla stopu Colado CC. Skład chemiczny stopów Co-Cr warunkuje wielofazową budowę stopów [17]. Strukturę roztworu stałego chromu, molibdenu bądź wolframu w kobaltcie, umacniają dyspersyjne wydzielenia twardych węglików ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), a ich kształt, dyspersja i rozmieszczenie decydują w dużej mierze o twardości stopu [4].

To reveal the microstructure of the tested materials, the metallographic sections were subjected to chemical etching using the etching reagent composed of 1 part  $\text{HNO}_3$  + 3 parts  $\text{HCl}$ .

Studies of the abrasive wear were carried out on Miller apparatus [13] in accordance with the procedure set out by ASTM standard. The unit pressure applied on the sample was 0.07 MPa, and the total load on sample was 22.24 N. The speed of the sample movement was constant and set at 0.254 m/s, while the frequency of sample movement was 48  $\text{min}^{-1}$ .

In view of the fact that the tested alloys are to be used in dental applications, an attempt has been made in the studies to create the test conditions resembling the natural conditions of alloy operation. For this reason, the abrasion tests were carried out in a mixture of DB1 (Dentin) ceramic powder made by CCS (Compact Ceramic System) [14] and artificial saliva. The composition of artificial saliva solution was as follows [15]:  $\text{NaCl}$  0.7 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KCl}$  1.7 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.2 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  1.5 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  1.5 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.26 g/ $\text{dm}^3$ ,  $\text{KSCN}$  0.33 g/ $\text{dm}^3$ ; the value of pH was 6.7. The content of individual components of the artificial saliva was calculated in terms of 1  $\text{dm}^3$  of water. In tests conducted on the Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys, the abrasion process included the cycles of 2, 4, 6, 8, 12 and 16 h. After each cycle, samples were washed in an ultrasonic cleaner in ethanol in cycles of 3 x 3 min. Then the samples were subjected to a drying process in the stream of air at a temperature of 50°C for 10 min and were weighed on a RADWAG AS 220/C/2 analytical balance.

## Results and discussion

The alloys tested had to be remelted, and therefore, before continuation of the studies, it was necessary to determine their as-cast microstructure. Hence, the first step included microstructure examinations by light microscopy. The results obtained in the form of typical microstructure images of the selected Co-Cr alloys are presented in FIG. 1.

In all the examined materials, the occurrence of a dendritic structure typical of cast alloys has been observed (FIG. 1). At the same time, only minor structural differences were traced in the examined alloys, mainly regarding the size and distribution of dendrites. The microstructure consisted of an austenitic matrix which was a solid solution of cobalt and chromium in the core dendritic structure. Based on literature data [6,16-18] it has been assumed that the main carbide precipitates that occur in alloys of this type are the  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  carbide phases, arranged at the grain boundaries and in the interdendritic spaces. These phases are mainly responsible for hardening of the material.

Considering the results of microstructure examinations and information given in the reference literature on possible chemical heterogeneity of the alloys, HV10 hardness measurements were taken at randomly selected places on all casting planes. The aim of the study was to determine the degree of hardness in selected cast alloys compared with commercial stock. Based on the obtained results of measurements, the mean value of alloy hardness after casting was calculated along with the standard deviation. TABLE 2 gives summary of the test results.

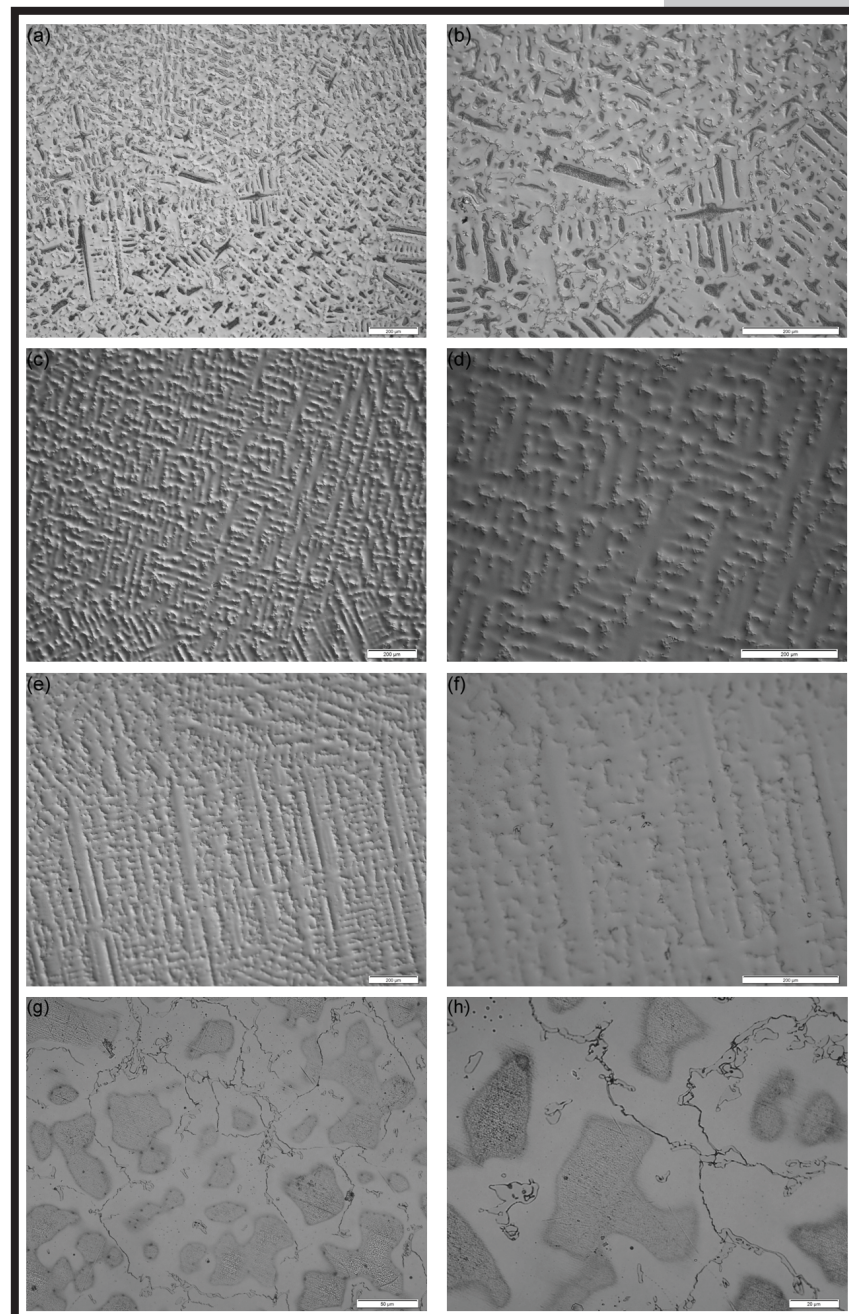
The highest hardness was reported for the Wironit LA, alloy, while the lowest values were found in Colado CC. The chemical composition of Co-Cr alloys conditions their multi-phase structure [17]. The structure of the solid solution of chromium, molybdenum or tungsten in cobalt is strengthened by the dispersed precipitates of hard carbides ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), while the shape, dispersion and distribution of these carbides largely determine the alloy hardness [4].

Należy podkreślić, że otrzymane materiały w każdym przypadku posiadały wartość twardości większą od deklarowanych przez producenta przynajmniej o 10% (TABELA 2).

Mając na względzie fakt, że materiał twardszy będzie również posiadał większą odporność na powstawanie rys oraz zużycie, należy się spodziewać znacznej poprawy właściwości tribologicznych [19,25]. Dodatkowo w literaturze sygnalizowano również, że wysoka twardość stopu zapewnia odporność na mechaniczne uszkodzenia, jakie mogą wystąpić podczas niektórych procedur w leczeniu ortodontycznym [20-24].

It should be emphasized that in each case the materials obtained had the hardness values higher than those declared by the manufacturer (by even as much as 10%) (TABLE 2).

Given the fact that the material with higher hardness can be expected to offer also higher resistance to scratching and abrasive wear, a significant improvement in tribological properties has been predicted [19,25]. Technical literature also mentions the fact that high hardness of the alloy provides resistance to mechanical damage that may occur during certain procedures in orthodontic treatment [20-24].



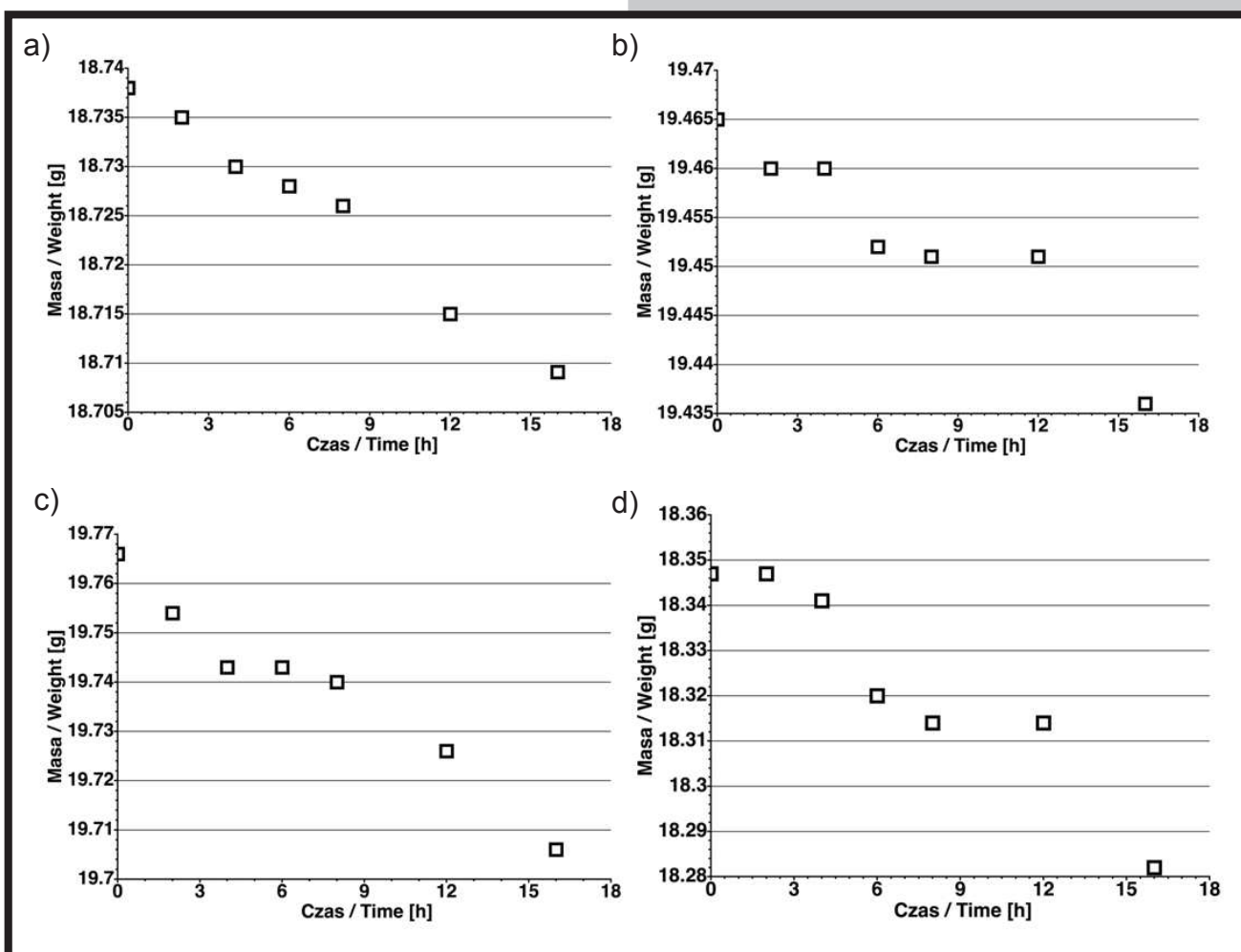
**RYS. 1. Przykładowe mikrostruktury stopów: Wironit LA (a, b), Remanium 2001 (c, d), Colado CC (e, f) i Heraenium P (g, h) po procesie odlewania.**  
**FIG. 1. Examples of as-cast microstructures obtained in alloys: Wironit LA (a, b), Remanium 2001 (c, d), Colado CC (e, f) i Heraenium P (g, h).**

**TABELA 2. Wyniki twardości HV10 stopów Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W.**  
**TABLE 2. Hardness HV10 of the Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys.**

	Rodzaj stopu / Type of alloy			
	Wironit LA	Remanium 2001	Colado CC	Heraenium P
Twardość HV10*	360.0	336.0	360.0	275.0
$\bar{x}$	438.9	409.5	403.5	412.4
$s(\bar{x})$	31.3	20.8	18.4	21.9

\*Twardość deklarowana przez producenta / Hardness declared by the manufacturer





**RYS. 2.** Ubytek masy stopów poddanych zużyciu ściernemu przy wykorzystaniu aparatu Millera w środowisku proszek ceramiczny+sztywna ślina: a) Wironit LA, b) Remanium 2001, c) Colado CC, d) Heraenium P.  
**FIG. 2.** Weight loss of alloys subjected to abrasive wear in Miller apparatus in an environment of ceramic powder + artificial saliva: a) Wironit LA, b) Remanium 2001, c) Colado CC, d) Heraenium P.

Dalsze badania prowadzono na aparacie Millera, zgodnie z procedurą opisaną powyżej. Wyniki przeprowadzonych testów zużycia ściernego badanych stopów Co-Cr-Mo i Co-Cr-Mo-W aparatem Millera, w środowisku proszek ceramiczny + sztuczna ślina zostały przedstawione na RYS. 2.

Analiza uzyskanych wyników badań wskazuje, że w przypadku trzech badanych stopów Remanium 2001, Colado CC oraz Heraenium P proces zużycia ściernego nie jest równomierny. Obserwowano na krzywych zmian masy w funkcji czasu (RYS. 2), przystanki świadczące o występowaniu czynników zmniejszających zużycie. Zjawisko to najlepiej widoczne jest dla stopu Remanium 2001, przy którym obserwowane są aż dwa przystanki na krzywych zużycia. Natomiast w przypadku stopu Wironit LA obserwowano praktycznie liniową zależność zmiany masy w czasie. Różnica pomiędzy otrzymanymi wynikami dla stopu Wironit LA i pozostałymi, była również obserwowana we wcześniejszych badaniach prowadzonych z udziałem SiC, jak i ścierniwa [25]. Obserwowany efekt zmniejszania zużycia jest związany z budową materiału, jego strukturą dendrytyczną oraz wydzieleniami węglowymi znajdującymi się w mikrostrukturze. Ilość przystanków na krzywych czy też ich długość są bezpośrednio zależne od różnic twardości pomiędzy osnową materiałów ( $\beta$ -Co) oraz dendrytów, a także lokalizacją i ilością węglików w przestrzeniach międzidendrytycznych [18].

Further studies were performed on Miller apparatus in accordance with the procedure described above. The results of abrasive wear tests carried out with Miller apparatus on the investigated Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys in an environment of ceramic powder + artificial saliva are shown in FIG. 2.

Analysis of the results indicates that in the case of the three alloys studied, i.e. Remanium 2001, Colado CC and Heraenium P, the wear process is not uniform. Curves show the time-related weight changes (FIG. 2) and arrests which prove the presence of factors reducing the rate of wear. This phenomenon is best seen in Remanium 2001 alloy, in the case of which even two arrests occur on the wear curves. In contrast, the Wironit LA alloy shows practically linear relationship in weight changes over time. The difference between the results obtained for the Wironit LA alloy and other alloys was also observed in previous studies conducted with the use of SiC as an abrasive agent [25]. The observed effect of reduced wear is associated with the alloy structure, in prevailing part of a dendritic character and with carbide precipitates present there. The number of arrests on the wear curves and their length directly result from differences in the hardness of the matrix ( $\beta$ -Co) and dendrites, and also from the location and amount of carbides in the interdendritic spaces [18].

W ten sposób należy tłumaczyć wyniki ścierania stopu Wironit LA, w którym różnice twardości poszczególnych składników strukturalnych oraz ich lokalizacja wymuszają równomierne zużycie materiału [25]. W pozostałych przypadkach, następuje jednak w pierwszej kolejności wycieranie miękkiej osnowy, a następnie po odsłonięciu ramion dendrytów do odpowiedniej wysokości ich wykruszanie/ściananie.

Wydaje się, że w zależności od składu chemicznego dendrytów oraz udziału węglików w obszarach międzydendrytycznych proces ten następuje szybciej lub wolniej, co zaobserwowano na przykładzie stopów Remanium 2001 oraz Colado CC i Heraenium P. Jednak kwestia ta wymaga przeprowadzenia dodatkowych szczegółowych badań, które będą tematem kolejnej przygotowywanej pracy.

W pierwszym przypadku wykruszanie/ściananie ramion dendrytów następuje częściej, co potwierdzają dwa przystanki na krzywych (RYS. 2). Natomiast w przypadku dwóch dalszych stopów proces wycierania osnowy jest znacznie intensywniejszy oraz dłuższy i trwa od około 6-12 h.

Przykładowe obrazy morfologii powierzchni po ścieraniu (16 h) przedstawiono na RYS. 3.

This explains the results obtained in the abrasion test for Wironit LA, where differences in the hardness of individual structural components and their location forced a uniform wear of the material. In other cases, however, the wear affected the soft matrix, first, and then, upon the exposure of dendrite arms to an appropriate height, it caused their chipping and shear.

It seems, that depending on the chemical composition of the dendrites and carbides content in the interdendritic spaces, this process occurs faster or slower as observed for Remanium 2001, Colado CC and Heraenium P alloys. However, this issue requires more detailed studies, which will be the subject of the next upcoming work.

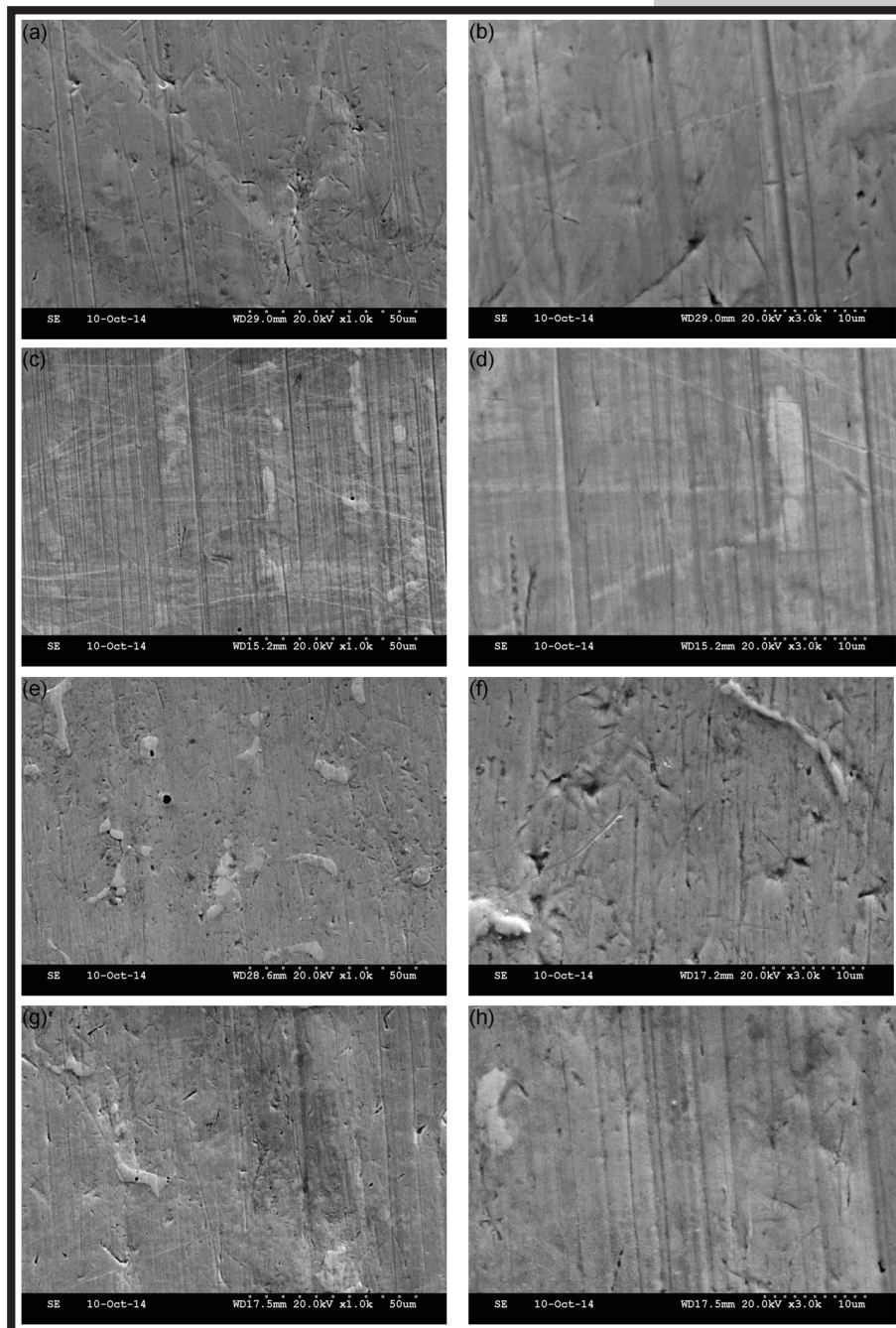
In the first case, chipping / shear of the dendrite arms occurs more frequently as evidenced by two arrests on the curves (FIG. 2). In the case of two other alloys, the wear of the matrix is much more intense; it takes a longer time and lasts about 6-12 h.

Representative images of the surface structure after 16 h of abrasion are shown in FIG. 3.

**RYS. 3. Wybrane obrazy powierzchni badanych stopów Co-Cr po 16 h cyklu procesu ścierania przy wykorzystaniu aparatu Millera:**  
Wironit LA (a, b),  
Remanium 2001 (c, d),  
Colado CC (e, f),  
Heraenium P (g, h).

**FIG. 3. Selected images of the surface of the tested Co-Cr alloys after the 16 hour-lasting abrasion process in Miller apparatus:**

Wironit LA (a, b),  
Remanium 2001 (c, d),  
Colado CC (e, f),  
Heraenium P (g, h).





Analizując zużycie ściernie stopów Co-Cr podczas testów metodą Millera stwierdzono, że podstawowym mechanizmem ścierania był proces mikrorysowania powierzchni. Przesuwający się element ścierny (proszek ceramiki + sztuczna ślina) tworzył rysy na skutek oddziaływania cząstek proszku z powierzchnią stopów poprzez częściowe wykrawanie i w niektórych przypadkach przemieszczanie go na boki (RYS. 3). Na mikrofotografiach wyraźnie widać, szczególnie dla stopów Colado CC (RYS. 3b) oraz Heraenium P (RYS. 3c) nierównomierne zużycie powierzchni z wystającymi ramionami dendrytów, przy czym w przypadku stopu Colado CC obserwowanym mechanizmem ścierania jest mikrorysowanie, natomiast dla stopu Heraenium P dodatkowo obserwuje się efekty mikrobruzdowania. W przypadku stopu Remanium 2001 dominującym mechanizmem ścierania jest mikrorysowanie, jednak daje się zaobserwować również efekty pochodzące od mikrobruzdowania podobnie, jak dla stopu Heraenium P. W stopie Wironit LA obserwowano podobną sytuację jak w poprzednim przypadku z tym, że efekty mikrobruzdowania nie były praktycznie widoczne, jak również nie obserwowano wystających ramion dendrytów na ścieranej powierzchni. Świadczy to o równomiernym ścieraniu się materiału.

Osobnym zagadnieniem jest ilościowa analiza otrzymanych efektów ścierania. W tym przypadku dla stopów Wironit LA i Remanium 2001 obserwowano zbliżone wartości zużycia po 16 h na poziomie ubytku 0,035 g, przy czym różnice pomiędzy nimi są w obszarze błędów pomiarowych. W przypadku pozostałych badanych stopów wielkości ubytku masy po 16 h kształtowały się na poziomie około 0,07 g. Warto zauważyć, że w przypadku trzech badanych stopów poza Wironitem LA przystanek na krzywej ścierania lokował się na poziomie połowy wartości całkowitego ubytku masy czyli dla Remanium 2001 około 0,015 g, natomiast dla pozostałych stopów na około 0,03 g.

Różnice w twardościach badanych stopów, morfologii powierzchni po ścieraniu oraz ubytków masy mogą wynikać z możliwości występowania faz międzymetalicznych [17] o zwiększonej twardości w stosunku do węglików tworzących się w obszarach międzydendrytycznych [25]. Udział procentowy pierwiastków stopowych wchodzących w skład badanych stopów determinuje ilość oraz jakość tworzących się faz międzymetalicznych oraz samych węglików, co istotnie wpływa na otrzymane wyniki badań.

## Wnioski

Biorąc pod uwagę otrzymane ciekawe wyniki oraz niewiele danych literaturowych dotyczących tych stopów, jak również bezpośrednie zapotrzebowanie na nie ze strony sektora stomatologicznego, wydaje się celowe kontynuowanie dalszych badań w tym kierunku. W szczególności należy określić jaki wpływ na badane stopy będzie miała zmiana środowiska pracy, wielkości elementów trących oraz ich charakteru. Nadto, określenie szczegółowego wpływu wydzieleni węglkowych na przebieg procesu ścierania wydaje się niezwykle istotny.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Wszystkie badane stopy cechują się twardością na poziomie 403-439 HV10, co jest wynikiem lepszym o ponad 10% od tych jakie deklarują producenci stopów komercyjnych.

2. We wszystkich badanych przypadkach głównym mechanizmem działającym podczas testu było mikrorysowanie, przy czym w przypadku stopów Remanium 2001, Wironit LA oraz Heraenium P obserwowany jest również udział mechanizmu ścierania w postaci mikrobruzdowania.

Analysing the course of wear in Co-Cr alloys during Miller test it was stated that the primary abrasion mechanism was microscratching of the surface. The advancing abrasive element (ceramic powder + artificial saliva) made scratches on the surface due to the interaction of powder particles with the alloy surface, resulting in partial cutting out of the material and, in some cases, moving it sideways (FIG. 3). The microphotographs clearly show, particularly for Colado CC and Heraenium P alloys (FIGs. 3b and 3c, respectively), uneven surface wear with dendrites arms protruding. In the case of Colado CC alloy, the prevailing abrasive mechanism is microscratching, while in Heraenium P alloy additional effects of microfurrowing are observed. In the case of Remanium 2001 alloy, the dominant abrasion mechanism is microscratching, but some effects related with microfurrowing are also visible, just as in the case of Heraenium P alloy. In Wironit LA, the situation is similar to the previous case, except that the microfurrowing effects are practically not visible, neither are visible the dendrite arms protruding from the surface exposed to abrasion, which proves a uniform abrasive wear of this material.

Another issue is the quantitative analysis of the obtained results of abrasion. In this case, similar values of the abrasive wear were observed for the Wironit LA and Remanium 2001 alloys after 16 h wear test with the weight loss of 0.035 g, the differences between these two alloys being within the range of measurement errors. In other tested alloys, the weight losses after 16 h of wear were at a level of about 0.07 g. It should be noted that for all the three tested alloys, with exception of Wironit LA, the arrest on the abrasion curve was located at a level of the half total weight loss, i.e. for Remanium 2001 at approximately 0.015 g, and for other alloys at approximately 0.03 g.

Differences in hardness of the tested alloys, and also in the surface morphology and weight losses after abrasion can result from the possible occurrence of intermetallic phases [17] with hardness higher than the hardness of carbides formed in the interdendritic spaces [25]. The percent content of alloying elements included in the composition of the tested alloys determines the quantity and quality of the arising intermetallic phases and also of the carbides, which significantly affects the obtained results.

## Conclusions

Given the interesting results obtained and the scarcity of literature data on the examined alloys as well as direct demand for them from the dental sector, it seems advisable to continue studies in this field.

In particular, it is necessary to determine what impact on the investigated alloys will have changes in the work environment, and in the size and type of friction elements. Moreover, it seems very important to define the specific impact of carbide precipitates on the process of abrasion.

Based on the studies conducted it was found that:

1. All alloys tested were characterised by the hardness of 403-439 HV10, which is the result by over 10% better than the values declared by the manufacturers of commercial alloys.

2. In all cases examined, the main mechanism operating during the abrasion test was microscratching. In the case of Remanium 2001, Wironit LA and Heraenium P alloys, some share in the wear process had also the abrasion mechanism in the form of microfurrowing.



3. Najmniejszą wartość ubytku masy notowano dla stopów Remanium 2001 oraz Wironit LA, przy czym charakter zmian dla obu stopów był różny. W przypadku stopu pierwszego krzywa ubytku masy w czasie posiadała wyraźne przystanki wynikające z mechanizmu ścierania oraz struktury materiału. W przypadku stopu Wironit LA notowano praktycznie liniową zależność zmiany masy w czasie.

4. Dla stopów Colado CC i Heraenium P obserwowane zmiany ubytku masy miały praktycznie taki sam charakter i zbliżone wartości. Otrzymane różnice pomiędzy oboma stopami wynosiły nie więcej niż 2%.

## Podziękowania

*Praca została wykonana w ramach badań statutowych prowadzonych na AGH Akademii Górniczo-Hutniczej, nr pracy 11.11.110.299.*

3. The lowest weight loss was recorded for the Remanium 2001 and Wironit LA alloys, although the nature of changes was different in these two alloys. In the case of the former alloy, the curve of the weight loss had clear arrests related with the mechanism of abrasion and structure of the material. In the case of the Wironit LA alloy, an almost linear dependence of weight change over time was recorded.

4. For Colado CC and Heraenium P alloys, the observed changes in weight losses were practically of the same character and had the same values. The resulting differences between both alloys did not exceed 2%.

## 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.*

## Piśmiennictwo

- [1] Loch J., Łukaszczyk A., Augustyn-Pieniążek J., Krawiec H.: Electrochemical behaviour of Co-Cr and Ni-Cr dental alloys. Solid State Phenomena (in press 2014).
- [2] Augustyn-Pieniążek J., Łukaszczyk 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.
- [3] Łukaszczyk A., Augustyn-Pieniążek J.: Corrosion resistance of Co-Cr-Mo alloy used in dentistry. Archives of Metallurgy and Materials (in press 2015).
- [4] Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A.: Biomaterials in Dentistry, Publisher Silesian University of Technology, Gliwice 2008 (in Polish).
- [5] Surowska B.: Formation of chemical composition and structure of the alloy of Co-Cr-Ni-Mo as biomaterials. Publisher The University Lublin University of Technology, Lublin 1997 (in Polish).
- [6] Surowska B.: Metallic biomaterials and the combination metal - ceramics in dental applications. Publishing College, Lublin 2009 (in Polish).
- [7] Bojar Z.: Analysis of the impact of structure on resistance to corrosion and cracking alloys Co type of Vitallium, Publisher University of Technology, Warszawa 1992 (in Polish).
- [8] Craig R., Powers J.M., Wataha J.W.: Dental Materials, Polish edition, edited by H. Limanowska – Shaw, Medical Publisher Urban & Partner, Wrocław 2000 (in Polish).
- [9] Taylor R.N.J., Waterhouse R.B.: A study of the ageing behaviour of a cobalt based implant alloy. Journal Materials Science 18 (11) (1983) 3265-3280.
- [10] Clemow A.J.T., Daniell B.L.: Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy. Journal of Biomedical Materials Research 13(2) (1979) 265-279.
- [11] Walczak M., Pieniak D., Niewczas Agata M.: Effect of re casting on the useful properties CoCrMoW alloy. Maintenance and Reliability 16(2) (2014) 330-336.
- [12] Walczak M., Beer K., Surowska B., Borowicz J.: The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering 12(2) (2012) 171-177.

## References

- [13] Kalandyk B., Głownia J.: Traveller Miller apparatus for determining the abrasion resistance of steel construction. Archives of Foundry 1(1) (2001) 520-525.
- [14] <http://www.dentaurum.de/eng/ccs-13232.aspx>
- [15] PN-EN ISO 10993-15 Biological evaluation of medical devices – Vol. 15; Identification and quantification of degradation products identified metals and alloys 2005 (in Polish).
- [16] 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.
- [17] Podrez-Radziszewska M., Haimann K., Dudziński W., Morawska-Sołtysik M.: Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy. Archives of Foundry Engineering 10(3) (2010) 51-56.
- [18] Julián L.C., Muñoz A.I.: Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids. Tribology International 44 (2011) 318-329.
- [19] Montero-Ocampo C., Lopez H., Talavera M.: Effect of alloy pre-heating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys. Metallurgical and Materials Transactions A 30(3) (1999) 611-620.
- [20] Mikulewicz M., Szymkowski J., Stós W.: Analysis of microhardness orthodontic wires. Dentist Medical Problem 43(1) (2006) 79-83.
- [21] Kusy R.P.: Ongoing innovations in biomechanics and material for new millennium. Angle Orthodontist 70(5) (2000) 366-376.
- [22] Combe E.C.: Introduction to dental materials science, Warszawa 1997 (in Polish).
- [23] Błażewicz S., Stoch L.: Biomaterials-Chemical engineering (4), Academic Educational Oficyna Exit, Warszawa 2003 (in Polish).
- [24] Leda H.: Engineering materials for biomedical applications. Publisher University of Technology, Poznań 2011 (in Polish).
- [25] Augustyn-Pieniążek J., Kurtyka P., Sulima I., Stopka S.: Properties and tribological wear of materials used in dental prosthetics Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-W alloys. Archives of Metallurgy and Materials (in press 2015).