

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I MIKROSTRUKTURY STOMATOLOGICZNYCH STOPÓW KOBALTU I NIKLU PO ZASTOSOWANIU ZŁOMU POPRODUKCYJNEGO

KAROLINA BEER*, MARIUSZ WALCZAK

POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN

* E-MAIL: KAROLINA.BEER@GMAIL.COM

Streszczenie

Celem pracy było dokonanie analizy wpływu ilości materiału przetapianego wtórnie dodanego do fabrycznie nowego stopu na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę stopów stomatologicznych CoCrMo oraz NiCrMo. Stopy te wykorzystywane są w stomatologii do wytwarzania podbudów metalowych protez częściowych. Ze względów ekonomicznych większość laboratoriów protetycznych korzysta z tzw. złomu poprodukcyjnego jako części wsadu do kolejnego procesu odlewania protez. Złom ten stanowić mogą metale lub ich stopy, które były już raz użyte w procesie odlewania, jak również pozostałości po obróbce protetycznej. Doniesienia literaturowe wskazują, iż procedura ta może powodować zmianę właściwości mechanicznych i mikrostrukturalnych uzyskanych odlewów i wpływać na końcową jakość wytworzonych protez. Praca ta powstała w odpowiedzi na problem uzyskiwania różnych wyników przez badaczy.

Jako próbki do badań zastosowano jednokrotne przetopy stopu kobaltu i niklu o zawartości wyjściowej odpowiednio: 100, 50, 25% stopu fabrycznego oraz technologię odlewania odśrodkowego.

Wykonano próbę zginania, pomiar makrotwardości oraz badania mikrostruktury. Dla badanych stopów zaobserwowano zmianę badanych właściwości mechanicznych, w zależności od udziału odpadów poprodukcyjnych. Zidentyfikowano typy faz występujące w strukturze badanych stopów.

Słowa kluczowe: stopy kobaltu, stopy niklu, biomateriały, złom poprodukcyjny, twardość, węgliki

[Inżynieria Biomateriałów 118 (2013) 5-11]

Wprowadzenie

Biomateriały metalowe w tym stopy odlewnicze przez szereg lat stosowane były w protetyce stomatologicznej. Stopy metali nieszlachetnych ze względu na niższą cenę wyparły popularne niegdyś stopy złota. Pomimo pojawienia się doniesień naukowych o szkodliwym wpływie niektórych metali na organizmy żywe, z powodu braku niemetalo- wych materiałów zastępczych, wykazujących podobne właściwości wytrzymałościowe i spełniających wymagane kryteria technologiczne oraz ekonomiczne, nadal zachodzi konieczność implantowania elementów ze stopów metali, wykonanych w całości lub części.

COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES AND MICRO-STRUCTURE OF COBALT AND NICKEL DENTAL ALLOYS AFTER POST-PRODUCTION SCRAP APPLICATION

KAROLINA BEER*, MARIUSZ WALCZAK

LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
MECHANICAL ENGINEERING FACULTY,
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE
UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN, POLAND

* E-MAIL: KAROLINA.BEER@GMAIL.COM

Summary

The aim of this study was to analyze the impact of the amount of remelted material added to the new alloy on mechanical properties and microstructure of CoCrMo and NiCrMo dental alloys. These alloys are used to manufacture the metal partial frameworks of the dental prostheses. For economic reasons, most dental laboratories use a post-production scrap as part of the batch for the next process of casting dentures. This scrap are metals or their alloys, which have already been used once in the casting process, as well as the residues after prosthetic treatment. Literature reports suggest that this procedure affects the mechanical and structural properties and could affect the quality of the final prosthesis. This work was created in response to the problem of getting different results by the researchers.

As the test sample disposable cobalt and nickel alloys were used with a starting composition: 100, 50, 25% of the brand new material and centrifugal casting technology was applied.

Bending test as well as macrohardness test and microstructural analysis were performed. For tested castings changes of the mechanical properties were noticed depending on the amount of postproduction scrap in castings. The types of phases occurring in the alloys microstructures were also identified.

Keywords: cobalt alloys, nickel alloys, biomaterials, post-production scrap, hardness, carbides

[Engineering of Biomaterials 118 (2013) 5-11]

Introduction

Biomaterials including metal casting alloys for many years were used in prosthetic dentistry. Base metal alloys due to lower prices displaced the formerly popular gold alloys. Despite the of scientific reports about the harmful effects of certain metals on living organisms and, due to lack of non-metallic material substitution, exhibiting similar mechanical properties and meeting the required technological and economic criteria, there is still a need to implant elements in whole or in part made of metal alloys.

Despite the development of implants, fixed partial denture: a crown, bridge or skeletal denture, remains one of the most functional and economical restorations in Poland [1].

Mimo rozwoju implantów, protezy częściowe stałe typu korona, most czy też proteza szkieletowa pozostają jednymi z najbardziej funkcjonalnych i ekonomicznych uzupełnień protetycznych w Polsce [1].

Podbudowy metalowe tych protez odlewane są powszechnie ze stopów na osnowie niklu (korony, mosty stomatologiczne), protezy szkieletowe natomiast wykonuje się głównie ze stopów na osnowie kobaltu.

Niepowodzenia kliniczne w przypadku odlewanych protez częściowych wynikają przede wszystkim z braku poprawności i precyzji projektowania uzupełnienia (głównie w przypadku protez szkieletowych) oraz zaniedbania procedur laboratoryjnych takich jak: technika wytapiania i odlewania. Dane literaturowe oraz praktyka lekarzy stomatologów wskazują również, że na jakość uzupełnień protetycznych może wpływać stosowanie do odlewania materiałów powtórnie przetopionych [2-10]. Wykorzystywanie tzw. złomu poprodukcyjnego to częsta praktyka obniżająca koszty w pracowniach protetycznych. Materiał z „recyklingu” stanowiąc mogą zarówno metale lub ich stopy, które już raz były użyte w procesie odlewania (np. elementy układu wlewowego), jak i pozostałości po obróbce protetycznej. Zdania producentów i naukowców w tej sprawie są jednak podzielone. Wielu producentów stopów dentystycznych dopuszcza stosowanie przetopów wtórnych, z udziałem co najmniej 50% materiału nowego i z zastrzeżeniem, że odpady poprodukcyjne pochodzą z tej samej partii. Istnieje też grupa producentów, która nie dopuszcza materiałów powtórnie przetopionych, bądź nie podaje żadnych informacji dotyczących wykorzystania stopów dentystycznych uzyskanych z recyklingu.

Raporty naukowe wskazują, iż właściwości ponownie przetopionych stopów mogą wykazywać pewne różnice w stosunku do stopów fabrycznie nowych, co spowodowane jest zmianą składu chemicznego i mikrostruktury. Jak dotąd brak jest jednoznacznej opinii wśród autorów prac badawczych prezentowanych w literaturze [7-11].

Istnieje także grupa naukowców podkreślająca niekorzystny wpływ stosowania ponownych przetopień na odporność korozyjną nowopowstałych stopów oraz obniżenie wytrzymałości połączenia metal-porcelana dentystyczna po zastosowaniu odlewów zawierających przetopy wtórne [12-16]. Większość autorów publikacji formułując jedynie wnioski praktyczne, wiąże technologię z właściwościami mechanicznymi i nie opisuje zjawisk fizycznych wywołujących zmiany właściwości stopów z dodatkiem przetopów wtórnych. W pracy przedstawiono wyniki badań porównawczych mikrostruktury i wybranych właściwości mechanicznych stopów kobaltu i niklu z udziałem złomu poprodukcyjnego.

Materiały i metody

Do badań zastosowano dwa stopy stomatologiczne:

1. Stop na osnowie kobaltu: Wironit extra-hard firmy Bego o nominalnym składzie chemicznym (masowo) 63% Co, 30% Cr, 5% Mo, 1,1% Si oraz Mn<1% i C<1% [17]. Stop ten przeznaczony jest do odlewania protez szkieletowych, protez kłamrowych i protez mocowanych na zasuwę, rygle i zatrzaski.

2. Stop na osnowie niklu: Heraenium NA o nominalnym składzie chemicznym (masowo) Ni-59,3%, Cr-24%, Mo-10%, Fe-1,5%, Mn-1,5%, Ta-1,5%, Si-1,2%, Nb-1,0% [18]. Stop ten przeznaczony jest do odlewania koron i mostów, licoowanych ceramiką, kompozytem lub akrylem.

Ze stopu CoCrMo i NiCrMo wykonano odlewy stosując jednokrotne przetopy o składzie wyjściowym odpowiednio 100, 50, 25% stopu fabrycznego. Formy ceramiczne wykonano metodą wytapianych modeli.

Metal substructure of these prostheses are generally cast on nickel alloys (crowns, dental bridges), while the skeletal dentures are mainly made on the cobalt alloys.

Clinical failures in the case of cast partial dentures are mainly due to the lack of accuracy and precision design of this restoration (above all in partial dentures) and neglect of laboratory procedures such as melting and casting technique. Literature data and practice dentists also indicate that the quality of the restorations may affect the use of recycled materials for casting [2-10]. The use of post-production scrap is a common practice of decreasing costs in the prosthetics laboratories. The material of the “recycling” can be either metals or their alloys, which had already been used in the casting process (for example: elements of casting gating system) and the residues after prosthetic treatment. However producers and researchers opinions in this case are divided. Many manufacturers of dental alloys allows the use of once remelted alloys secondary, but not less than with 50% addition of the new material and they provide that the material must come from the same batch. There is also a group of manufacturers that do not allow remelted material, or does not provide any information on the use of dental alloys obtained from recycling.

Scientific reports indicate that the properties of the remelted alloys may show some differences in relation to the brand new alloys, what is caused by changing of the chemical composition and microstructure. However, no clear opinion of the authors of the research was presented in the literature [7-11].

According to [12-14] remelting may results in lower mechanical properties and corrosion resistance. Moreover authors [15,16] indicate a decrease of strength of the metal - dental porcelain bond after using casts containing remelted materials. Most scientists formulating only practical conclusions combine applications of technology with mechanical properties and they do not describe the physical phenomena that cause changes in the properties of alloys with addition of post-production scrap. In this work the results of comparative studies of the microstructure and selected mechanical properties of cobalt and nickel matrix alloys with addition of post-production scrap were presented.

Materials and Methods

For the study two dental alloys were used:

1. The cobalt matrix alloy: Wironit extra-hard (Bego); a nominal composition (by mass) 63% Co, 30% Cr, 5% Mo, 1.1% Si and Mn <1% C <1% [17]. This alloy is used for casting partial dentures, clamp dentures and dentures mounted on bolts and fasteners.

2. The nickel matrix alloy: Heraenium NA; a nominal composition (by mass) of Ni-59.3%, Cr-24%, Mo-10%, Fe-1.5%, Mn-1.5%, Ta-1.5%, Si-1.2%, Nb-1.0% [18]. This alloy is used for casting crowns, bridges, facing by ceramic, composite or acrylic.

The castings were made from the CoCrMo and NiCrMo alloy using a disposable alloy with a starting output composition of 100, 50, 25% of brand new material. Ceramic forms were made using melted models method.

Casting was performed using a centrifugal casting induction foundry - ROTOCAST of Roko Dental Equipment using ceramic crucibles. After removing the ceramic investment material and cutting off the material from the gating system the surface of samples was blasted. The whole process of implementation of the samples was carried out in a professional dental laboratory according to procedures used in the manufacture of metal partial dentures.

Odlewy wykonano przy użyciu odśrodkowej odlewarki indukcyjnej ROTOCAST firmy Roko Dental Equipment stosując tygle ceramiczne. Po usunięciu skorupy ceramicznej i odcięciu elementów układu wlewowego powierzchnię próbek piaskowano. Cały proces wykonania próbek przeprowadzony był w warunkach profesjonalnej pracowni protetycznej według procedur stosowanych do wytwarzania podbudów protez częściowych.

Pomiary twardości wykonano na zglądach poprzecznych i wzdłużnych przy użyciu twardościomierza Vickersa FV-700 z automatycznym systemem ARS 900 firmy Future - Tech Corp i przy obciążeniu 98,07 N. Dla każdego wytopu wykonano 20 pomiarów.

Próbę zginania trzypunktowego wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick Z100, wyposażonej w głowicę pomiarową 500 N. Próbki miały postać prostopadłościennych płytek o wymiarach 25×3×0,6 mm. Próby zginania przeprowadzono na 8 próbkach z każdego wytopu. Odległość między podporami wynosiła 20 mm, a średnica wałeczków podpierających próbkę wynosiła 2 mm. Badania realizowano z posuwem 1,5 mm/min. Mikrostrukturę zglądów obserwowano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon MA200 jak również skaningowego mikroskopu elektronowego Carl Zeiss Ultra Plus. Zgłady trawione były wodą królewską.

Wyniki i dyskusja

Twardość HV10 próbek wykonanych ze stopu Wironit osiąga wartość średnią 380, czyli nieco wyższą od 375, deklarowaną przez producenta. Dla stopu Heraenium NA, wartości te wynoszą odpowiednio 210 i 185. Wartość odchylenia standardowego - dla stopu Wironit extra-hard nie przekracza 4,5%, natomiast dla stopu Heraenium NA nie przekracza 3,55%. Porównanie wyżej omówionych wyników przedstawia RYS. 1. Za pomocą testu Lillieforsa i testu W Shapiro-Wilka wykazano, iż nie ma podstaw do odrzucenia normalności rozkładów - prawdopodobieństwo testowe p jest większe od przyjętego poziomu istotności $\alpha=0,05$. Test – T dla prób zależnych wykonany programem STATISTICA firmy StatSoft pokazuje znaczące różnice pomiędzy grupami próbek wykonanych z zawartością 100% i 50%, stopu fabrycznego, zarówno dla stopu Wironit i Heraenium NA. Istotne różnice wykazano również pomiędzy grupami próbek, z udziałem 50% a 25% fabrycznego stopu Heraenium NA ($p<0,05$).

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie przedstawiono na RYS. 2 oraz w TABELI 1. W przypadku stopu Wironit najwyższą wytrzymałość stwierdzono dla stopu fabrycznego. Dodatek złomu poprodukcyjnego powoduje obniżenie tej wytrzymałości (o około 7,2% dla materiału zawierającego 50% stopu fabrycznego i o około 4,8% dla materiału zawierającego 25% stopu fabrycznego). W przypadku stopu Heraenium NA zauważono tendencję odwrotną. Dodatek złomu poprodukcyjnego powoduje zwiększenie wytrzymałości na zginanie (o około 11,3% dla materiału zawierającego 50% stopu fabrycznego i o około 18,4% dla materiału zawierającego 25% stopu fabrycznego). Analizując odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności, oba badane stopy wykazują wzrost zmienności wyników wraz z rosnącym udziałem złomu poprodukcyjnego w stopie, za wyjątkiem przypadku: 25% materiału fabrycznego dla stopu Heraenium NA. Może być to spowodowane pewnymi trudnościami wykonania powtarzalnych elementów z większym udziałem złomu poprodukcyjnego, będącymi przyczyną np. wad odlewniczych. Stwierdzenie to wymaga jednak weryfikacji poprzez badania rentgenowskie.

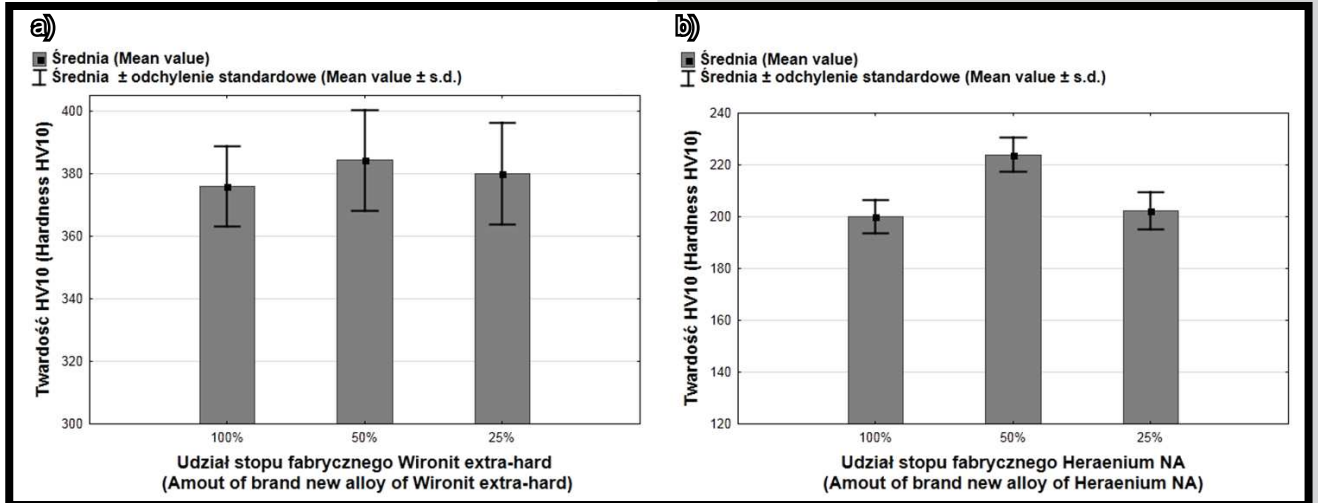
Hardness measurements were performed on Vickers hardness tester FV-700 with automatic ARS 900 system from Future - Tech Corp., at a load of 98.07 N for transverse and longitudinal specimens. The 20 hardness measurements for each melt were performed.

Three-point bending test was performed on a Zwick Z100 machine equipped with a 500 N measuring head. Samples were in the form of rectangular plates with dimensions of 25×3×0.6 mm. For bending tests 8 items for each type of melt were used. The distance between the supports was 20 mm, and the diameter of the rollers supporting the sample was 2 mm. The study was conducted at the feed rate of 1.5 mm/min. Microstructure of the specimens was observed using an optical microscope Nikon MA200 as well as scanning electron microscope Carl Zeiss Ultra Plus. Metallographic specimens were etched by aqua regia.

Results and Discussion

The hardness HV10 of the samples made from both alloys reaches an average value slightly higher (380) than it the one declared by the manufacturer - 375 for Wironit extra-hard alloy and (210) 185 for Heraenium NA alloy. Standard deviation for Wironit extra-hard alloy does not exceed 4.5%, while for the alloy Heraenium NA does not exceed 3.55%. Comparison of the results is shown in FIG. 1. Using the Lilliefos and Shapiro-Wilk test, it was shown that there is no reason to reject the normal distribution - the probability test p is greater than the accepted level of significance $\alpha = 0.05$. T-Test for dependent samples, made using STATISTICA program from StatSoft Company, shows significant differences between the groups of samples made of a material containing 100% of the new alloy and the samples containing 50% of a brand new alloy for Wironit extra-hard as well as for Heraenium NA. Significant differences were also found between the groups of samples of 50% and 25% of the brand new alloy Heraenium NA ($p<0.05$).

Results of bending strength tests are shown in FIG. 2 and TABLE 1. For Wironit extra-hard alloy the highest value (of bending strength) was found for the samples made of the brand new alloy. The decrease of this value in the case of samples containing 50% and 25% of brand new alloy was observed (for 50% of brand new alloy at the level 7.2% and for 25% of brand new alloy at the level 4.8%). In the case of Heraenium NA the opposite tendency was observed. Addition of the post-production scrap increases the bending strength (for 50% of brand new alloy in the range 11.3% and for 25% of brand new alloy about 18.4%). Analyzing the standard deviation and coefficient of variation, both tested alloys show an increase in variability with increasing participation in post-production scrap rate, except for the case of 25% of the brand new material for the Heraenium NA alloy. It may be due to some difficulties in manufacturing repeatable elements containing higher proportion of post-production scrap, which are the cause of for example casting defects. This statement, however, requires verification by X-rays study.

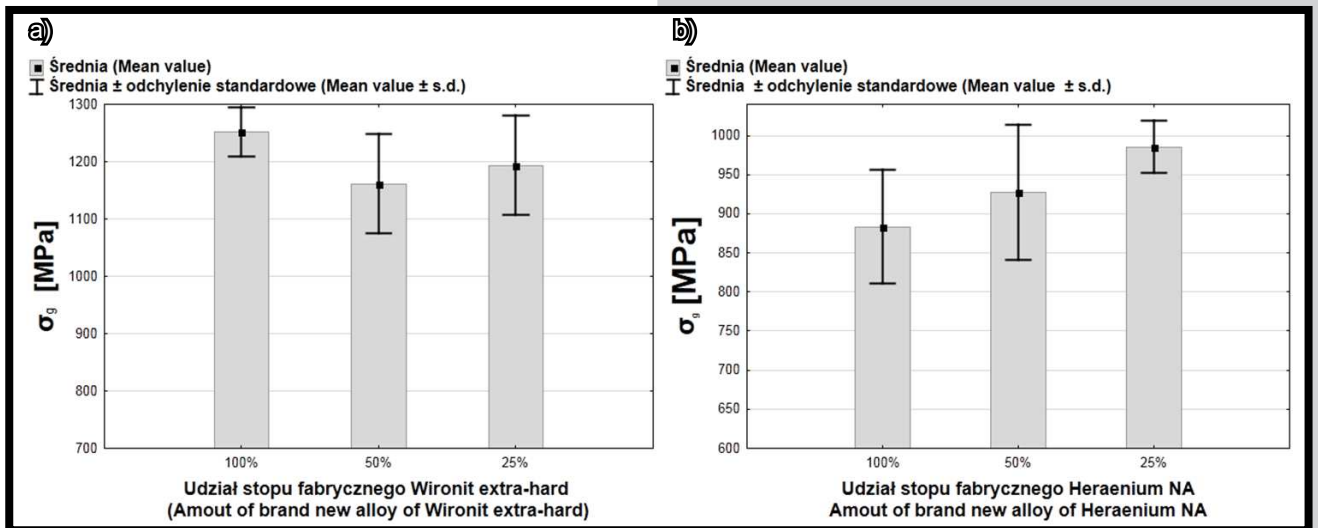


RYS. 1. Porównanie wartości twardości stopów z różnym udziałem procentowym nowego stopu:

a) Wironit extra-hard, b) Heraenium NA.

FIG. 1. Comparison of hardness of the alloys with different percentage amount of new alloy:

a) Wironit extra-hard, b) Heraenium NA.



RYS. 2. Porównanie wartości średnich naprężeń zginających $\overline{\sigma}_g$ w zależności od udziału w odlewach nowego stopu: a) Wironit extra-hard, b) Heraenium NA

FIG. 2. Comparison of the average bending stress $\overline{\sigma}_g$ depending on participation of the new alloy in castings:

a) Wironit extra-hard alloy, b) Heraenium NA alloy.

TABELA 1. Porównanie odchylenia standardowego oraz współczynnika zmienności dla średnich naprężeń zginających badanych stopów (Wironit extra-hard i Heraenium NA) w zależności od udziału w odlewach nowego stopu.
TABLE 1. Comparison of the standard deviation and coefficient of variation for the average bending stress of tested alloys (Wironit extra-hard and Heraenium NA), depending on the participation of the brand new alloy in castings.

	Udział materiału „nowego” w odlewie dla badanych stopów: Wironit extra-hard oraz Heraenium NA Amount of „new” material in cast for the tested alloys: Wironit extra-hard and Heraenium NA					
	100%		50%		25%	
	Wironit extra-hard	Heraenium NA	Wironit extra-hard	Heraenium NA	Wironit extra-hard	Heraenium NA
$\overline{\sigma}_g$ [MPa]	1250	833	1160	927	1190	986
Odchylenie standardowe Standard deviation [MPa]	45.6	72.6	82.7	86.5	88.1	33.3
Współczynnik zmienności Relative standard deviation	3.66	8.2	7.15	9.3	7.38	3.4

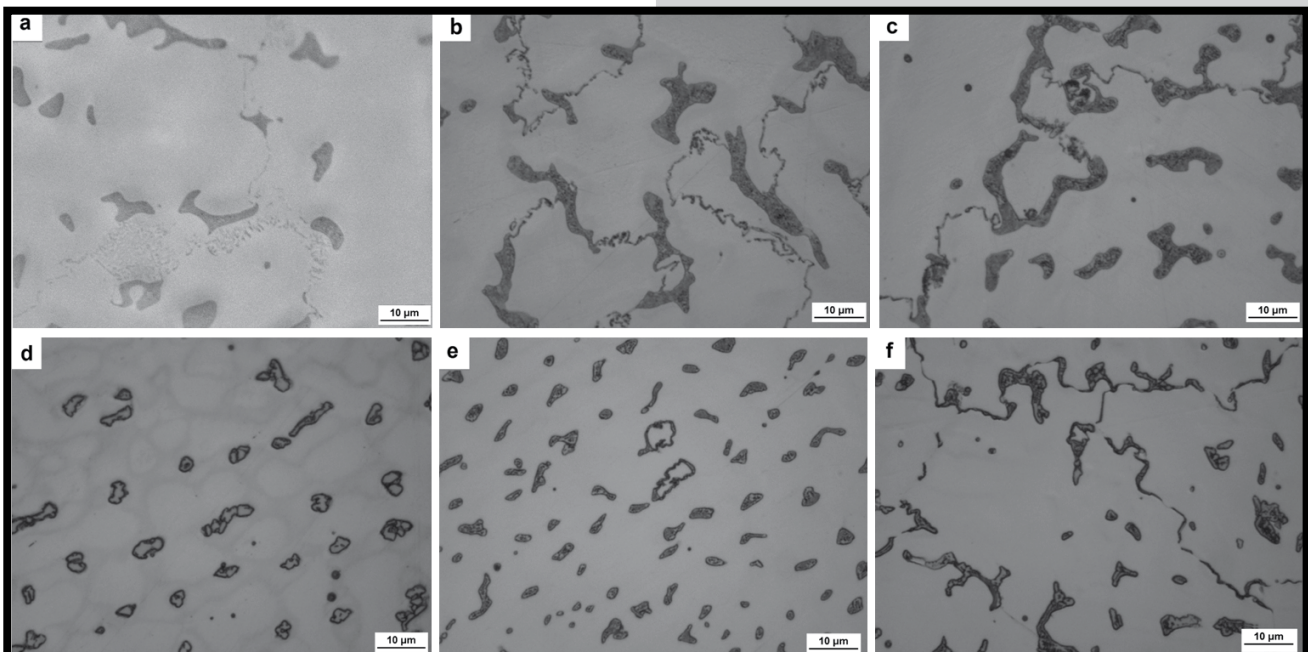
Badania mikrostruktury próbek ze stopu Wironit extra-hard wskazują na ich strukturę dendrytyczną (RYS. 3a,b,c); gruboziarnistą - prezentowaną szerzej w pracy [19]. Wydzielenia ciągle w przestrzeniach międzydendrytycznych są efektem krystalizacji pierwotnej [20]. Odlewy z udziałem złomu charakteryzują się podobną mikrostrukturą (RYS. 3b,c). Nie zaobserwowano wtrąceń, które mogłyby pochodzić z zanieczyszczenia wsadu cząstkami materiału ceramicznego formy. Analiza mikrostruktury na mikroskopie skaningowym (RYS. 4a) pokazuje, że wydzielenia w stopie Wironit extra hard mają charakter blokowy o rozłożeniu pasmowym – co szerzej zostało opisane w pracy Mineta i wsp. [21]. Autorzy tej pracy wykazali, że są to obszary dwufazowe węgliku $M_{23}C_6$ i roztworu α . W obszarach, w których występują wydzielenia blokowe dominuje chrom, co wskazuje na znaczny udział tego składnika w węgliku $M_{23}C_6$ [22-24]. Węglik te mają zróżnicowany, nieregularny kształt i występują na granicach ziaren oraz w obszarach międzydendrytycznych.

Według badań autorów [21,25] drobne wydzielenia węgliku $M_{23}C_6$ mogą przyjmować kształt płytek a ich morfologia powiązana jest z szybkością chłodzenia stopu. Płytkowa budowa ramion, udział ilościowy, morfologia oraz sposób rozmieszczenia wydzieleni w stopach o różnej ilości złomu mogą mieć wpływ na obserwowaną zmianę właściwości wytrzymałościowych. Potwierdzenie tego wniosku wymaga przeprowadzenia szczegółowych badań ilościowych opartych na analizie obrazu.

Mikrostruktura odlewanych próbek ze stopu Heraenium NA (RYS. 3d,e,f) jest bardziej jednorodna i drobnoziarnista w porównaniu do stopu Wironit. Zaobserwowano nieliczne, ciągle wydzielenia międzydendrytyczne na tle fazy γ (roztworu stałego o sieci A1) [26], rozmieszczone wzdłuż granic krystalitów. Wydzielenia te - podobnie jak w stopie na osnowie kobaltu - mają charakter blokowy o budowie eutektycznej (RYS. 4b). Obrazy mikrostruktury próbek ze złomem poprodukcyjnym charakteryzują się zbliżoną mikrostrukturą.

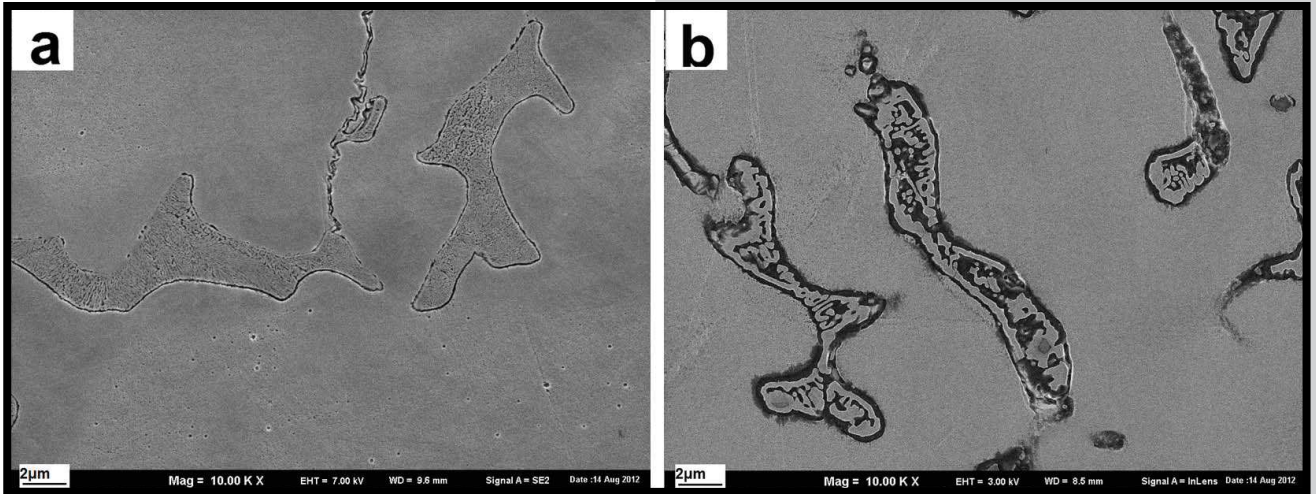
Microstructure evaluations of samples of Wironit extra-hard alloy show their dendritic structure (FIG. 3a,b,c); coarse - presented in more detail in the work [19]. Continuous separations in interdendritic spaces are the result of primary crystallization [20]. Castings with scrap are similar in microstructure (FIG. 3b,c). Inclusions which could be derived from the contamination load of the particles of the ceramic form were not observed. Microstructural analysis obtained from scanning electron microscopy (FIG. 4) shows that the precipitations of the alloy of Wironit extra hard have blocky type character - described among others by Mineta et al. [21]. The morphology of the blocky type precipitates shows the striped nature. The authors of this study have shown that these are the areas of two-phase: $M_{23}C_6$ carbide and the α solution. In the blocky type precipitates areas the presence of chromium is dominant, which indicates significant contribution of chromium in $M_{23}C_6$ carbide [22-24]. These carbides are different, irregular in shape and occur at grain boundaries and in interdendritic areas. According to the studies [21,25], fine $M_{23}C_6$ carbide separation may take the form of a lamella and their morphology could be related with cooling rate of the alloy. Lamellar structure, quantity, morphology and arrangement of the precipitates in alloys with different amounts of scrap metal can affect observed change of the mechanical properties. Confirmation of this conclusion requires a detailed quantitative study based on image analysis.

Microstructure of cast alloy samples of Heraenium NA (FIG. 3d,e,f) has a relatively high homogeneity and finer grain structure than the Wironit extra hard alloy. A few interdendritic, continuous natured precipitations distributed along the borders of crystallites, with γ phase background (solid solution for crystal lattice A1) were observed [26]. Precipitation of these – similarly like in the cobalt matrix alloy have eutectic blocky type nature (FIG. 4b). Images of the samples with the post-production scrap addition have a similar microstructure.



RYS. 3. Struktura stopów: a) Wironit extra-hard o zawartości 100% materiału nowego, b) Wironit extra-hard o zawartości 50% materiału nowego, c) Wironit extra-hard o zawartości 25% materiału nowego, d) Heraenium NA o zawartości 100% materiału nowego, e) Heraenium NA o zawartości 50% materiału nowego, f) Heraenium NA o zawartości 25% materiału nowego.

FIG. 3. Microstructure of alloys: a) Wironit extra-hard containing 100% of new material, b) Wironit extra-hard with 50% new material, c) Wironit extra-hard containing 25% of new material, d) Heraenium NA containing 100% of new material, e) Heraenium NA with 50% new material, f) Heraenium NA containing 25% of new material.



RYS. 4. Eutektyczne wydzielienia typu blokowego w stopach: a) Wironit extra-hard; b) Heraenium NA; SEM.
FIG. 4. Eutectic blocky-type precipitations in alloys: a) Wironit extra-hard b) Heraenium NA; SEM.

Podsumowanie

Na podstawie badań właściwości mechanicznych stwierdzono, że twardość wszystkich przetapianych stopów – zarówno na osnowie kobaltu jak i niklu jest wyższa niż deklarował producent. Dodatek złomu poprodukcyjnego w odlewach powoduje znaczący wzrost wartości twardości. Na podstawie próby zginania uzyskano odmienne wyniki dla obu badanych stopów. Stop na osnowie kobaltu wykazuje obniżenie wytrzymałości na zginanie wraz ze zwiększonym udziałem procentowym złomu poprodukcyjnego. Dla stopu na osnowie niklu wraz ze zwiększającym się dodatkiem złomu poprodukcyjnego wytrzymałość na zginanie wzrasta. W obu typach stopów obecne są blokowe wydzielienia o budowie eutektycznej, w stopie kobaltu obecne są również drobniejsze wydzielienia na granicach ziaren.

Konieczne są dalsze badania celem określenia, czy przyczyną zmiany właściwości mechanicznych i mikrostruktury stopów z dodatkiem złomu poprodukcyjnego jest zmiana parametrów stopu zawierającego materiał z przetopu wtórnego, czy jedynie niewłaściwa technologia przygotowania formy odlewniczej. Planowane są kolejne badania stopów pod kątem odporności korozyjnej oraz wyznaczenie składu chemicznego stopów zawierających złom poprodukcyjny. Pozwoli to odpowiedzieć na pytanie czy i jeśli tak, to w jakiej ilości materiały z recyklingu można stosować w protetyce stomatologicznej bez szkody dla pacjentów.

Podziękowania

Badania naukowe realizowane w powyższej pracy zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki ramach projektu badawczego „Preludium” nr 2011/01/N/ST8/07774.

Autorzy artykułu są wdzięczni dr n. med. Januszowi Borowiczowi z Uniwersytetu Medycznego w Lublinie za pomoc w realizacji badań.

Summary

On the basis of mechanical properties research, it was found that the hardness of all alloys - both as a matrix of cobalt and nickel is higher than that one declared by the manufacturer. The addition of post-production scrap causes a significant increase in the hardness. Based on the bending test, different results were obtained for both tested alloys. The cobalt matrix alloy shows a decrease in bending strength with an increased percentage amount of post-production scrap. For the nickel matrix alloy with increasing addition of post-production scrap bending strength increase was observed. Samples showed an increase in porosity in the case of both alloys along with increased amount of post-production scrap added to the new material. In both types of alloys the blocky type precipitates with eutectic structure nature are presented; in the alloy of cobalt, at the borders of grains, finer precipitations have also occurred.

Further studies are required to define whether cause of changes in mechanical properties and microstructure of alloys with post-production scrap addition is the modification of parameters of alloy containing remelted material or just failure technology of casting mold preparation. Electrochemical corrosion resistance study as well as determination the chemical composition of the alloys containing post-production scrap are planned to answer the question whether and how much of post-production scrap can be used in dental prosthetic without patients harm.

Acknowledgments

This article was created as a part of a research project of the National Science Centre – “Preludium” No. 2011/01/NST8/07774. The authors are grateful to Dr. Janusz Borowicz, MD, of the Medical University of Lublin for assistance in implementing the study.

Piśmiennictwo

- [1] Surowska B.: Metallic biomaterials and metal-ceramic bond in dental applications. Lublin University of Technology (2009) 9-13 (in Polish).
- [2] Strietzel R.: Recasting of dental alloys. *Dental-labor* 4 (2000) 3-6 (in Polish).
- [3] Peraire M., Martinez-Gomis J., Anglada J.M., Bizar J., Salsench J., Gil F.J.: Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. *The International Journal of Prosthodontics* 20 (2007) 286-288.
- [4] Majewski S., Opoka W., Gacek S.: Properties of training alloy depending on initial components and multiple castig. *Protetyka Stomatologiczna*, XLI, 4 (1991) 192-198 (in Polish).
- [5] Ozyegin L.S., Tuncer R., Avci E.: Hardness, Behavior and Metal Surface Evaluation of Recasting Non-Precious Dental Alloys. *Key Engineering Materials* 330-332 (2007) 1425-1428.
- [6] Horasawa N., Marek M.: The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. *Dental Materials* 20 (2004) 352-357.
- [7] Hajduga M., Puchalik A.: The assess of usefulness Heraenium NA alloy after remelting in aspect of structural research. *Nowoczesny Technik Dentystyczny* 3 (2009) 56-60 (in Polish).
- [8] Bauer J., Cella S., Pinto M.M., Costa J.F., Reis A., Loguercio A.D.: The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. *Resources, Conservation and Recycling* 54 (2010) 1312-1316.
- [9] Al-Ali A.A.: Evaluation of Macrohardness of Recasted Cobalt-Chromium Alloy. *Al-Rafidain Dent J.* 7(1) (2007) 111-117.
- [10] Henriques Guilherme E.P., Consani S., de Almeida Rollo João M.D., Andrade e Silva F.: Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys. *Journal of Prosthetic Dentistry* 78 (1997) 146-152.
- [11] Khamis E., Seddik M.: Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *International Dental Journal* 45 (1995) 209-217.
- [12] Ozdemir S., Arikan A.: Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. *Eur. J. Prosthodont. Rest. Dent.* 6 (1998) 149-153.
- [13] Ameer M.A., Khamis E., Al-Motlaq M.: Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys. *Corrosion Science* 46 (2004) 2825-2836.

References

- [14] Pierzynka R., Marciniak S., Klimek L.: The influence of remelting number on mechanical properties of DUCINOX alloy. *Nowoczesny Technik Dentystyczny* 2 (2010) 22-24 (in Polish).
- [15] Ucar Y., Aksahin Z., Kurtoglu C.: Metal Ceramic Bond After Multiple Casting of Base Metal Alloy. *Journal of Prosthetic Dentistry* 102 (2009) 165-171.
- [16] Joias R.M., Tango R.N., Junho de Araujo J.E., Ferreira Anzaloni Saavedra Gde S., Paes-Junior T.J., et al.: Shear bond strength of ceramic to Co-Cr alloys. *J. Prosthet. Dent.* 99 (2008) 54-59.
- [17] www.bego.com/ - Website of Bego Company; 15 July 2012
- [18] http://www.1dent.pl/_upload/produkt_file/147.pdf - Fact Sheet about Heraenium Na alloy, 15 July 2012
- [19] Beer K., Walczak M.: Structure and mechanical properties of modified CoCrMo alloys for use in dental prosthetics. *Engineering of Biomaterials* 106-108 (2011) 110-115.
- [20] Bojar Z.: Analiza morfologii i składu chemicznego węglików w odlewniczych stopach kobaltu, „Krzepnięcie Metali i Stopów”, PAN – Katowice, Nr 27 (1996) 87-92 (in Polish).
- [21] Mineta S., Namba S., Yoneda T., Ueda K, Narushima T.: Carbide formation and dissolution in biomedical Co-Cr-Mo alloys with different carbon contents during solution treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41A (2010) 2010-2129.
- [22] Giacchi J.V., Morando C.N., Fornaro O., Palacio H.A.: Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Materials Characterisation* 62 (2011) 53-61.
- [23] 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 (2012) 171-177.
- [24] Opiekun Z.A.: Forming the structure and mechanical properties of high-temperature creep resisting, casting cobalt alloys. *Rzeszow University of Technology* (2005) 36-45 (in Polish).
- [25] 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 (2012) 171-177.
- [26] D.S. Bloom, N.J. Grant: *J. Met., Trans. AIME* (1954) 261-268.