

WPLYW RECYKLINGU NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE ODLEWNICZEGO STOPU KOBALTU STOSOWANEGO W STOMATOLOGII

Barbara SUROWSKA*, Karolina BEER*, Jarosław BIENIAŚ**

*Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

**Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji, ul. Mełgiewska 7-9, 20-209 Lublin

b.surowska@pollub.pl, karolina.beer@pollub.edu.pl, j.bienias@pollub.pl

Streszczenie: Pękanie metalowego szkieletu protez częściowych jest dość częstym przypadkiem w protetyce stomatologicznej. Główną przyczyną tego typu uszkodzenia jest niewłaściwa jakość odlewu. Ze względów ekonomicznych producenci stopów dopuszczają stosowanie złomu metalowego jako części wsadu. W pracy dokonano analizy wpływu recyklingu na właściwości mechaniczne i strukturę odlewniczego stopu kobaltu. Zastosowano odlewanie próżniowo-ciśnieniowe do wsadów zawierających 0%, 25% oraz 50% złomu pochodzącego z kanałów wlewowych i stożków odlewniczych stopu CoCrMo. Porównano właściwości mechaniczne i strukturę odlewów. Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna wszystkich stopów jest niższa niż średnia deklarowana przez producenta. Przełomy mają charakter kruchy, z wyraźnie widoczną strukturą dendrytyczną. Wraz ze wzrostem udziału materiału wtórnie przetapianego rośnie niejednorodność struktury na przekroju poprzecznym próbek oraz gęstość mikropęknięć w objętości dendrytów po próbie rozciągania.

1. WPROWADZENIE

Stopy metali w protetyce stomatologicznej są nadal chętnie stosowane na elementy nośne i mocujące protez szkieletowych oraz na elementy mostów ze względu na możliwość uzyskania wymaganych właściwości mechanicznych, przy stosunkowo niskim koszcie wytwarzania. Są to przede wszystkim odlewnicze stopy kobaltu oraz stopy metali szlachetnych (Surowska, 2009).

Metalowe szkielety protez częściowych wykonuje się jako odlewy precyzyjne metodą wytapianych modeli (tzw. traconego wosku). Jest to metoda, która zapewnia wykonanie odlewów o skomplikowanym kształcie, na indywidualne zapotrzebowanie pacjenta, w warunkach pracowni protetycznej (Surowska, 2011).

Do topienia stopów stomatologicznych stosuje się nagrzewanie palnikiem gazowym oraz nagrzewanie indukcyjne. Stosowanie płomienia gazu jako źródła ciepła powoduje zanieczyszczanie ciekłego metalu oraz uniemożliwia dokładne określenie temperatury, co obniża jakość wytopu (Hajduga i inni, 2008, Marciniak i inni, 2009). Dlatego metoda ta jest obecnie rzadko stosowana, zastąpiona została nowocześniejszym nagrzewaniem indukcyjnym, które skutecznie eliminuje część wad odlewniczych. Ciekły stop jest odlewany odśrodkowo lub metodą próżniowo-ciśnieniową.

W procesie odlewania szkieletu powstaje znacząca ilość złomu metalowego z kanałów wlewowych oraz ze stożka odlewniczego. Złom stanowią również wadliwie wykonane wytopy, np. z niedolewami, rzadziznami, pęknięciami itp.

Według Streitzel (2000) w polskich pracowniach protetycznych bardzo często używa się złomu jako części wsadu do przetopu. Takie postępowanie wynika z dążenia do obniżania kosztów protez. Większość producentów stopów

odlewniczych dopuszcza takie postępowanie ale z zaleceniem nieprzekraczania 50% złomu. Brak natomiast informacji, ilukrotnie można dokonywać przetopu bez zmiany właściwości materiału.

Prowadzone badania laboratoryjne i obserwacje protezyków wykazują, że ilość użytego złomu i wielokrotność przetopów mogą powodować niepożądane efekty takie jak przyspieszony proces korozji (Ameer i inni, 2004, Horasawa i Marek, 2004, Khamis i Seddik, 1995, Klimek i inni, 2009, Ozdemir i Arikan, 1998) czy obniżenie wytrzymałości mechanicznej. Obniżenie jakości szkieletu może wynikać ze zmiany składu chemicznego stopu (Peraire i inni, 2007), jak i z makro i mikrostruktury, co przekłada się na właściwości mechaniczne (Majewski i inni, 1991, Ozyegin i inni, 2007). Jednak według różnych autorów właściwości mechaniczne mogą wzrastać (Al-Ali, 2007, Bauer i inni, 2010, Hajduga i Puchalik, 2009, Horasawa i Marek, 2004) lub też obniżać się (Henriques Guilherme i inni, 1997). Badania doświadczalne Hajdugi i Puchalika (2009), wskazujące na zmianę składu chemicznego stopu wyjściowego pod wpływem kolejnych przetopów oraz powstawanie nowych faz zmieniających właściwości stopu, są dość oczywiste w przypadku starszej metody topienia płomieniem, wprowadzającej zanieczyszczenia. Natomiast przyczyny zmian właściwości przy topieniu indukcyjnym wymagają określenia. Są również ośrodki badawcze które twierdzą, iż wtórne przetopy nie mają istotnego wpływu na właściwości mechaniczne wytworzonych odlewów (Pierzyńska i inni, 2010).

W artykule przedstawiono wyniki pierwszego etapu badań nad wpływem recyklingu na właściwości stopów kobaltu, obejmującego jednokrotny przetop stopu CoCrMo z różną ilością materiału z recyklingu.

2. MATERIAŁ BADAWCZY I TECHNOLOGIA WYTWARZANIA

Do badań zastosowano stop Wironit[®] extrahart firmy Bego o nominalnym składzie chemicznym (masowo) 63% Co, 30% Cr, 5% Mo, 1,1% Si oraz Mn<1% i C<1% (www.bego, 2010). Stop ten przeznaczony jest do odlewania protez szkieletowych, protez kłamrowych i protez mocowanych na zasuwy, rygle i zatrzaski. Właściwości fizyczne i mechaniczne tego stopu, deklarowane przez producenta, zestawiono w Tab.1.

Tab. 1. Właściwości mechaniczne i fizyczne stopu Wironit[®] extrahart (www.bego.com, 2010)

Właściwości mechaniczne				
Granica plastyczności Re _{0,2} [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie R _m [MPa]	Moduł Younga E [GPa]	Twardość [HV10]	Wydłużenie A ₅ [%]
625	910	~225	375	4,1
Właściwości fizyczne				
Gęstość [Mg/m ³]	Temp. topnienia [K]	Temp. odlewania [K]		
8,2	1530-1578	1693		

Producent dopuszcza stosowanie przetopów ale z nie mniej niż 50% udziałem materiału nowego i z zastrzeżeniem, że cały materiał musi pochodzić z tej samej partii.

Przygotowany materiał wsadowy zawierał odpowiednio: 100%, 75% 50%, 25% i 0% nowego materiału oraz złom z jednokrotnego przetopu. Materiał pochodzący ze złomu (kanały wlewowe, stożki odlewnicze) oczyszczany był metodą piaskowania.

Odlewy wykonano metodą traconego wosku. Jako model bazowy zastosowano próbkę stalową o kształcie i wymiarach stosowanych do statycznej próby rozciągania.

Woskowy model silikonowy zalewany tworzywem akrylowym umieszczony był w pierścieniu ceramicznym i zalewany ceramicznym materiałem ogniotrwałym (tzw. masą osłaniającą). Po wysuszeniu wosk wytapiano w piecu w temp. 250°C w ciągu ½ h, następnie formę nagrzewano do temperatury 950°C celem wypalenia resztek wosku i usunięcia gazów. Etap ten trwał około 1 h.

Stopiony indukcyjnie wsad odlewany był metodą próżniowo-ciśnieniową w urządzeniu Nautilus[®]. Urządzenie to (tzw. odlewarka indukcyjna próżniowa) pozwala na wygrzanie formy, stopienie indukcyjne wsadu ze stopu metalu i odlanie z zastosowaniem obniżonego ciśnienia.

Po usunięciu masy osłaniającej i odcięciu materiału z układu wlewowego powierzchnię próbek piaskowano. Cały proces wykonania próbek ze stopu CoCrMo przeprowadzony był w warunkach pracowni protetycznej według procedur stosowanych do wytwarzania metalowych elementów protez szkieletowych pod nadzorem stomatologa-protetyka z Uniwersytetu Medycznego w Lublinie.

3. METODYKA BADAŃ

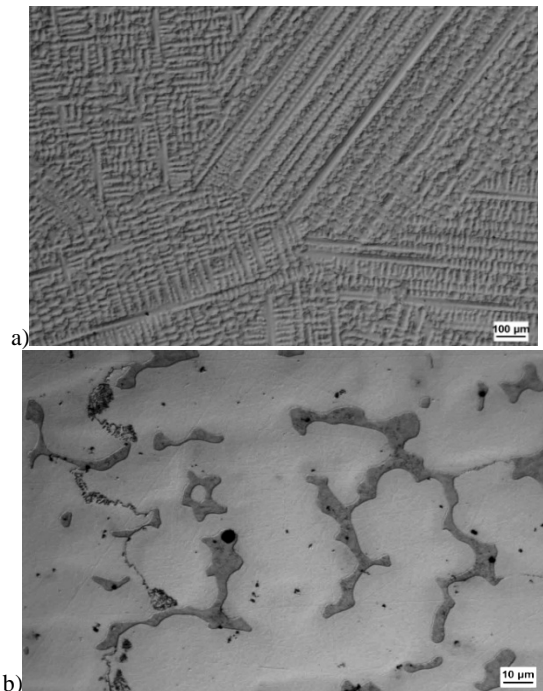
Odlane próbki walcowe posiadały średnicę pomiarową $\varnothing 3$ mm i długość pomiarową 15 mm. Próbę rozciągania przeprowadzono w oparciu o normę PN EN 10002-1, na serwohydraulicznej maszynie wytrzymałościowej MTS 858 MiniBionix. Pomiar odkształceń wzdluznych i sterowanie procesem obciążania próbek realizowano liniowym ekstensometrem dynamicznym Instron 2620-601 z bazą pomiarową 11,7 mm. Pomiar odkształceń poprzecznych realizowany był przy użyciu ekstensometru średnicowego MTS 643.31F-24.

Pomiary twardości wykonano metodą Vickersa na zgładach poprzecznych i wzdluznych.

Obserwacji mikrostrukturalnych na zgładach i przełomach dokonano z zastosowaniem mikroskopów optycznego i skaningowego.

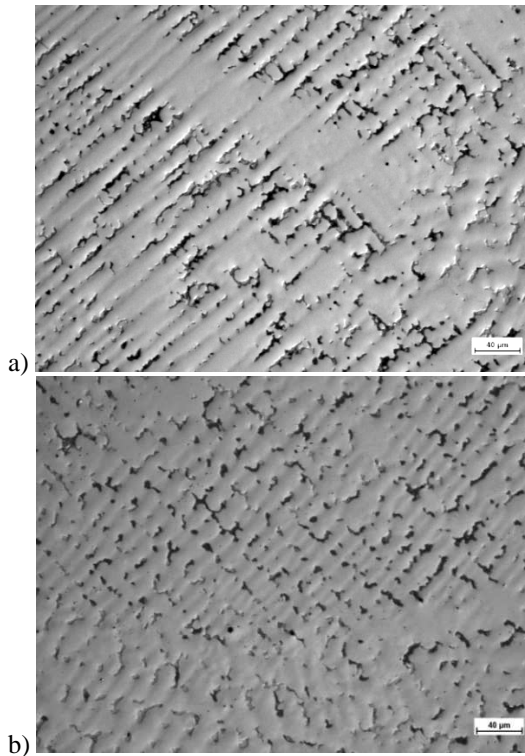
4. WYNIKI BADAŃ

Odlew z materiału nowego charakteryzuje się typową, dość grubą strukturą dendrytyczną (Rys.1) z niewielką ilością mikroporów o kształcie kulistym (Rys.1a).



Rys. 1. Mikrostruktura odlewu materiału bez udziału złomu: a) obserwacja w jasnym polu, b) obserwacja z kontrastem fazowym; trawiono wodą królewską

Mikrostruktury stopów zawierających różną ilość materiału ze złomu charakteryzują się podobną mikrostrukturą. Na przekrojach wzdluznych i poprzecznych obserwuje się układy dendrytów bez uprzywilejowanego ukierunkowania i o zbliżonej grubości (Rys. 2).



Rys. 2. Mikrostruktura stopów zawierających: a) 75% nowego materiału, b) 50% nowego materiału; przekrój poprzeczny, trawiono wodą królewską

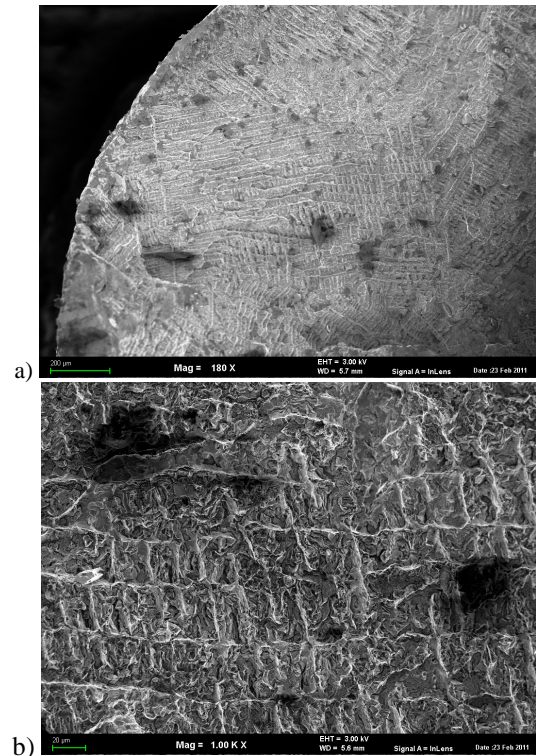
Monotoniczną próbę rozciągania przeprowadzono z prędkością przyrostu wydłużenia względnego w całym zakresie obciążenia 1,5mm/min. Wyznaczono następujące wielkości mechaniczne: moduł Younga E , współczynnik Poissona ν , umowną granicę plastyczności R_{02} , wytrzymałość na rozciąganie R_m . Wyniki zestawiono w Tab. 2. Nie stwierdzono znaczących różnic w twardości stopów w zależności od udziału materiału z wtórnego przetopu (370÷376 HV10). Twardość ta jest zgodna z twardością deklarowaną przez producenta (Tab.1).

Tab. 2. Właściwości mechaniczne (średnie) próbek odlewanych metodą próżniowo-ciśnieniową

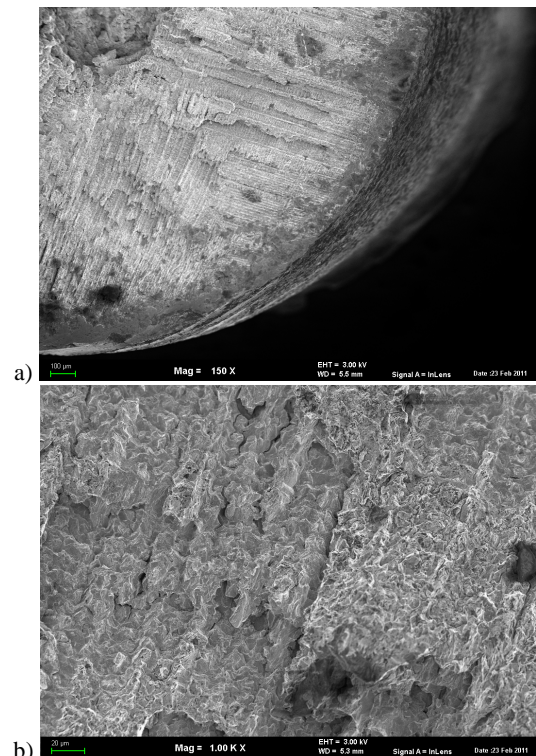
Próbka	Współczynnik Poissona ν	Moduł Younga E [GPa]	R_m [MPa]	R_{02} [MPa]
PC 100%	0,25	198	839	602
PC 75%	0,28	178	788	586
PC 50%	0,27	193	803	601



Rys. 3. Typowe miejsca pęknięcia próbek w teście rozciągania



Rys. 4. Mikrostruktura przełomu stopu 100%: a) układ dendrytów widoczny przy małym powiększeniu (180x), b) charakterystyczna kolumnowa budowa dendrytów z drobnymi wewnętrznymi pęknięciami, widoczne dwie większe nieciągłości, pow. 1000x; SEM

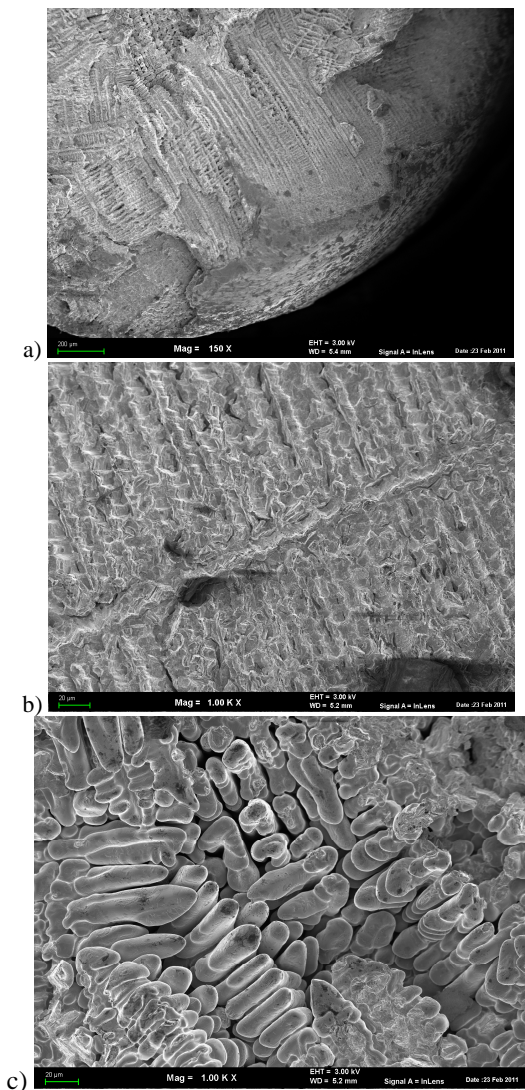


Rys. 5. Mikrostruktura przełomu stopu z 75% udziałem nowego materiału: a) na środku przełomu (górny lewy róg fot.) widoczny obszar krzepnięcia z rzadziznami, pow. 150x, b) dendryty z większą ilością pęknięć niż w stopie 100%, pow. 1000x; SEM

Wyznaczone wielkości wytrzymałościowe dla wszystkich próbek nie osiągnęły wartości deklarowanych przez producenta. Skłoniło to do wykonania szczegółowych obserwacji na przełomach, celem porównania charakteru pęknięcia i struktury przełomów.

Pęknięcie próbek występowało na długości pomiarowej ale w różnych miejscach tego odcinka (Rys. 3). Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy składem materiału a miejscem powstania złomu.

Obserwacje przełomów po próbie rozciągania wykazały różnice w strukturze odlewów. W próbkach wykonanych bez udziału materiału wtórnie przetapianego struktura na całym obszarze przełomu jest jednorodna, występują nieliczne pory (Rys. 4a). W obszarze dendrytów występują niewielkie mikropęknięcia i nieciągłości (Rys. 4b).



Rys. 6. Mikrostruktura przełomu stopu zawierającego 50% nowego materiału: a) niejednorodny przełom, grube dendryty w strefie środkowej, pow. 150x, b) dendryty ze znacznym stopniem nieciągłości, pow. 1000x, c) bardzo grube dendryty w strefie środkowej, pow. 1000x; SEM

Próbki stopu zawierającego 25% materiału z recyklingu wykazują niejednorodny przełom. W centralnej części przekroju widoczny jest obszar o innej morfologii

(Rys. 5a), z większą porowatością. W dendrytach obserwuje się większą liczbę mikropęknięć w ściankach dendrytów oraz przebiegających zgodnie z ukierunkowaniem dendrytów niż w stopie 100% (por. Rys. 4b i 5b).

W stopie zawierającym 50% nowego materiału w procesie krzepnięcia w strefie środkowej utworzyły się grube dendryty o znacznej porowatości (Rys. 6 a i c). W pozostałej części występują dendryty o morfologii porównywalnej do stopu zawierającego 75% nowego materiału, natomiast o większym udziale pęknięć (Rys. 6b).

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Odlewy do badań wykonane zostały według technologii stosowanej w protetyce stomatologicznej, z jednakowym umiejscowieniem kanałów wlewowych oraz z jednoczesnym odlewaniem serii próbek. Spełnione więc zostały wymagania co do powtarzalności warunków wytwarzania.

Otrzymane różnice w budowie przełomów po teście rozciągania należy uznać za wynikające ze składu materiału wsadowego i mechanizmu krzepnięcia odlewu. Pomimo niewielkich różnic w wartościach wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności w obszarze przełomów uwiadcza się różnica w gęstości mikropęknięć i drobnych porów, rosnąca wraz ze wzrostem udziału materiału wtórnie przetapianego. Nie obserwuje się natomiast wtrąceń, które mogłyby pochodzić z zanieczyszczenia wsadu cząstkami materiału osłaniającego.

Według Górnego i Sobczaka (2005) w praktyce odlewniczej przeważa podejście technologiczne, to znaczy zmiany właściwości mechanicznych wiąże się z parametrami procesu wytwarzania a nie strukturą wytopu.

W przeprowadzonych badaniach zmiany w morfologii dendrytów, pomimo nieistotnej zmiany wytrzymałości próbek o różnej ilości wsadu wtórnego, wskazują na konieczność poszerzenia badań o inne metody analizy zmian właściwości i na posłużenie się metodami symulacji procesu obciążania celem wyjaśnienia mechanizmu pęknięcia i związku pomiędzy wtórnym przetopem, strukturą odlewu i podatnością na kruche pęknięcie.

Wykonywane w praktyce stomatologicznej odlewy szkieletów o skomplikowanym kształcie i różnych przekrojach mogą bowiem wykazywać skłonność do pęknięcia w warunkach zmiennych obciążeń w wyniku różnic morfologicznych, do których typowy test wytrzymałości na rozciąganie jest za mało czuły.

6. WNIOSKI

Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna wszystkich stopów jest niższa niż średnia deklarowana przez producenta. Przełomy mają charakter kruchy, z wyraźnie widoczną strukturą dendrytyczną. Wraz ze wzrostem udziału materiału wtórnie przetapianego rośnie niejednorodność struktury na przekroju poprzecznym próbek oraz gęstość mikropęknięć w objętości dendrytów po próbie rozciągania.

LITERATURA

1. **Al-Ali A.A.** (2007), Evaluation of Macrohardness of Recasted Cobalt-Chromium Alloy, *Al-Rafidain Dent J.*, Vol. 7, No.1, 111-117.
2. **Ameer M.A., Khamis E., Al-Motlaq M.** (2004), Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys, *Corrosion Science*, 46, 2825-2836.
3. **Bauer J., Cella S., Pinto M.M., Costa J.F., Reis A., Loguercio A.D.** (2010), The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 1312-1316.
4. **Górny Z., Sobczak J.** (2005), *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*, Wyd. ZA-PIS, Kraków.
5. **Hajduga M., Puchalik A.** (2009), Oszacowanie przydatności stopu Heraenium NA po przetopieniu w kontekście badań strukturalnych, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*, 3, 56-60.
6. **Hajduga M., Jasiński M.** (2008), Wpływ technologii topienia na strukturę materiałów metalicznych, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*, 1, 53-57.
7. **Henriques Guilherme E.P., Consani S., de Almeida Rollo João M.D., Andrade e Silva F.** (1997), Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 78, 146-152.
8. **Horasawa N., Marek M.** (2004), The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy, *Dental Materials*, 20, 352-357.
9. **Khamis E., Seddik M.** (1995), Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys, *International Dental Journal*, 45, 209-217.
10. **Klimek L., Pierzynka R., Błaszczuk T., Burnat B., Scholl H., Marciniak S.** (2009), The effect of recasting on corrosion of DUCINOX prosthetic alloy, *Archives of Foundry Engineering*, 9, iss. 3, 67-70.
11. **Majewski S., Opoka W., Gacek S.** (1991), Właściwości stopu ćwiczebnego w zależności od postaci składników wyjściowych i wielokrotności odlewów, *Protetyka Stomatologiczna*, XLI, 4, 192-198.
12. **Marciniak S., Połomski J., Pierzynka R., Marciniak-Kraul K., Fabjański P.** (2009), Ocena systemów odlewniczych, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*, 1, 44-49.
13. **Ozdemir S., Arikan A.** (1998), Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys, *Eur. J. Prosthodont. Rest. Dent.*, 6, 149-153.
14. **Ozyegin L.S., Tuncer R., Avci E.** (2007), Hardness, Behavior and Metal Surface Evaluation of Recasting Non-Precious Dental Alloys, *Key Engineering Materials*, No. 330-332, 1425-1428.
15. **Peraire M., Martinez-Gomis J., Anglada J.M., Bizar J., Salsench J., Gil F.J.** (2007), 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, 286-288.
16. **Pierzynka R., Marciniak S., Klimek L.** (2010), Wpływ liczby przetopień na właściwości mechaniczne stopu DUCINOX, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*, 2, 22-24.
17. **Strietzel R.** (2000): Ponowne odlewanie stopów dentystycznych, *Dental-labor*, 4/2000, 3-6.
18. **www.bego.com**, Partial Denture Technique, Bego 2010, 27 luty 2011.
19. **Surowska B., Beer K., Veremchuk I.** (2011), Problemy technologiczne w wytwarzaniu metalowych elementów szkieletowych protez stomatologicznych, *Zeszyty Naukowe WSEiI, Ser. Transport*, (w druku).
20. **Surowska B.** (2009), *Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w stomatologii*, Wyd. Uczelniane PL, Lublin.

EFFECT OF RECYCLING
ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
OF DENTAL CASTING COBALT ALLOY

Abstract: Cracking of the frame partial dentures is frequent case in dental prosthodontics. The wrong quality of cast is the main reason for this type of damage. The alloys producers allow to use the scrap metal as the part of charge on account of economy. In this paper an influence of recycling on mechanical properties and structure of Co-Cr-Mo dental alloy is carried out. The vacuum pressure casting was used. The charges consist of 0%, 25% and 50% of scrap metal from gate assembly. The mechanical properties and microstructure of precision castings was compared. It was found that all casts strength was lower than average one declared by producer. The brittle fractures and dendritic structures was observed. The structure inhomogeneity and density of microcracks inside dendrites after tension test increase along with percentage growth of scrap metal.

Autorzy dziękują pracownikom Katedry Mechaniki i Informatyki Stosowanej Politechniki Białostockiej za wykonanie badań właściwości mechanicznych.