

Utjecaj dodavanja lijevane legure na metalografsku strukturu kobalt-krom odljevaka

Effect of the Addition of Cast Alloy Over the Metallographic Structure of Cobalt-Chromium Castings

Tatjana Klarić-Jurković
Krešimir Kraljević
Tanja Matković*

Zavod za mobilnu
protetiku Stomatološkog
fakulteta Sveučilišta
u Zagrebu

* Zavod za materijale
Metalurškog fakulteta Sisak
Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Tijekom različitih rekonstrukcijskih zahvata u stomatološkoj protetici upotrebljavaju se kobalt-krom legure. Najčešće se primjenjuju za izradu metalnih konstrukcija parcijalnih proteza i, nešto rjeđe, za izradu potpunih ploča kod totalnih proteza. Postupci lijevanja zahtijevaju da se rastali više metala nego što je potrebno da se ispuni kalup. Višak se odvaja od odljevka. Mogućnost uporabe ovog viška legure za dobivanje prihvatljivog odljevka tema je mnogih istraživanja.

Ekperimentalnim radom željeli smo utvrditi opseg promjena koje nastaju kod kobalt-krom legura kad im se dodaju jednom lijevane legure u različitom postotku (B). Ispitivane su legure Wironium, Wironit (Bego) i Basil S (Zlatarna Celje) uz dodatak jednom lijevane legure (B) u postocima 0%, 25%, 50%, 75% i 100%.

Iz rezultata istraživanja vidljivo je da se metalografska struktura, a time i kemijski sastav ispitivanih legura mijenja unutar dopuštenih granica. Taj podatak upućuje na mogućnost ponovne upotrebe kobalt-krom legura, uz stanovita ograničenja

Ključne riječi: kobalt-krom legure, metalografska struktura

Acta Stomatol. Croat.
1994; 28: 185—193

IZVORNI
ZNANSTVENI RAD

Primljeno: 21. travnja 1994.
Received: April 21, 1994

Uvod

Svojstva pojedinih legura ovisna su o udjelima prisutnih komponenti, te toplinskoj i mehaničkoj obradi. Za svaku od legura koje se upotrebljavaju u stomatologiji postoji dopušteni raspon koncentracija pojedinih komponenti u kojima se zadržavaju potrebna svojstva (1, 2, 3, 4, 5).

Radi poboljšanja svojstava, kobalt-krom legure mogu u malim količinama sadržavati neke od sljedećih dodataka: aluminij, molibden, beri-

lij, željezo, mangan, bakar, ugljik, galij i bor (6, 7, 8, 9, 10, 11).

Od svih sastojaka najvažniji je utjecaj ugljika. Promjene sadržaja ugljika reda veličine od 0,2% u tim legurama mijenjaju svojstva tih legura u tolikoj mjeri da se njima više ne može koristiti u stomatologiji (1, 4, 12).

Tipična je mikrostruktura kobalt-krom legure dendritna s nakupinama karbida u obliku otočića (13, 14).

Radi ekonomičnosti izradbe metalnih konstrukcija prilikom lijevanja kobalt-krom legura upotrebljavaju se i ostaci jednom lijevanih legura. Realno je očekivati da će se stoga promijeniti sastav originalne legure.

U pogledu ponovnog korištenja kobalt-krom legura, koje se javljaju kao ostaci lijevanja pojedinih metalnih skeleta proteza, ne postoje pravila zasnovana na eksperimentima niti općenite preporuke.

Tako se u pojedinim laboratorijima legure lijevu samo jedanput, a u nekima se višekratno upotrebljavaju njihovi ostaci. Ponovno korištenje legura opravdano je ako se pri lijevanju minimalno mijenjaju svojstva lijeva. Pri tome se mogu zanemariti mala odstupanja koja bitno ne utječu na mikrostrukturu. Rezultati autora koji se bave tim problemom (15, 16) upućuju na mogućnost ponovne upotrebe kobalt-krom legura. Kod višestrukog lijevanja legure udio kroma, mangana, silicija i ugljika smanjuje se u korist nikla, željeza i kobalta. Ispitivanja Presswooda (17) pokazala su da se legure na bazi kobalta i kroma mogu lijevati do šeste generacije bez bitnije promjene sastava. Rezultati ispitivanja svakog od šest odljevaka pokazali su da je njihov sastav jednak sastavu početne legure.

Mikroporoznost, iako ne očevidna u svim odljevima u ovom proučavanju, stalno je prisutan problem kod lijevanja legure. Porozni odljevci imaju reduciranu efektivnu površinu presjeka koja je smanjena za površinu oštećenja (18).

Ovim istraživanjem željela se ustanoviti promjena mikrostrukture i kemijskog sastava kobalt-krom legura poslije dodavanja jednom upotrijebljene legure. Također se željelo ispitati kolik je dopušteni udio dodatka koji bitno ne mijenja svojstva osnovne legure.

Materijali i postupci

Ispitane su kobalt-krom legure Wironium i Wironit (Bego, Njemačka) i kobalt-krom legura Basil S (Zlatarna Celje, Slovenija). Prema podacima proizvođača ove legure posjeduju dobra mehanička svojstva i izrađene su prema kriterijima koje zahtijeva DIN 13912 i ostali međunarodni standardi (19).

Svi uzorci pripremljeni su na isti način. Voštani predlošci ispitivanih uzoraka, promjera 9 mm i duljine 10 mm, izrađeni su od plavog voska za modeliranje. Voštani štapići ulagani su u

uložnu masu Politerm C (Polident, Slovenija). Pripremljena kiveta stavljana je u peć za predgrijavanje na 300°C i zagrijavana trideset minuta. Nakon toga kiveta je stavljana u peć za žarenje, gdje je postupno zagrijavana 20 minuta na 300°C, 20 minuta na 600°C, 45 minuta na 1000°C. Tako užarena kiveta stavljana je u peć za lijevanje. Uzorci su lijevani u visokofrekventnom vakuumskom lijevaču (Nautilus, Bego) (19).

Nakon lijevanja, kiveta se postupno hladila na zraku, a zatim je slijedilo vađenje i standardna obrada odljevaka. Očišćeni i polirani uzorci označeni su brojevima od 1 do 5. Prvi je uzorak originalna legura s 0%B (B označava udio jednom lijevane legure), dok ostali uzorci sadrže 25%, 50%, 75% i 100% B.

Za metalografska ispitivanja uzorci su brušeni i polirani. Pritom se uporabila električna brusilica s brusnim papirom finoće 80 do 600. Da bi se izbjegle toplinski uzrokovane promjene, uzorci su hlađeni vodom. Poliranje se izvodilo s pomoću suspenzije glinice (Al₂O₃) koja se nanosila na rotirajući samoljepljivi pusteni disk.

Metalografska ispitivanja izvršena su na mikroskopu tvrtke Meopta (tip RN2) s maksimalnim povećanjem do 1000 puta. Mikrostruktura kubičnih izotropnih metala (kao kod ovih legura) ne može se vidjeti čak ni u polariziranom svjetlu. Zato se uzorci nagrizzaju odgovarajućim kemijskim sredstvima da bi se istaknula njihova mikrostruktura. To mogu biti kiseline, lužine ili soli koje selektivno napadaju površinu uzorka (20).

Za nagrizzanje površine korištena je smjesa od 10 g kalijevog ferocijanida, 10 g kalijevog hidroksida i 100 cm³ vode. Tu smo otopinu zagrijavali na 100°C. Nagrizzanje uzoraka trajalo je 10 minuta.

Za ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika i kvantitativnu kemijsku analizu uzoraka upotrijebljena je elektronska mikrosonda (SCANNING ELECTRON MICROPROBE ANALYSER — SEM tipa JOEL JXA-50 A). U scintilacijskom brojaču registriraju se impulsi karakterističnih valnih duljina rentgenskog zračenja. Iz dobivenih vrijednosti izračunale su se koncentracije pojedinih elemenata metodom usporedbe s poznatim standardom.

Određivanje sadržaja ugljika jest završno mjerenje jer se pri tome uzorci spaljuju. Za ispitivanje je upotrijebljen LECCO-analizator (tip CS-444, točnost mjerenja +/- 0,3 PPM) s ugrađenim mikroprocesorom. Uzorci se spaljuju u

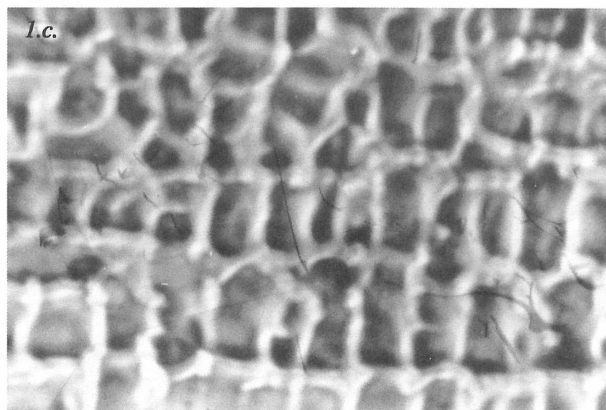
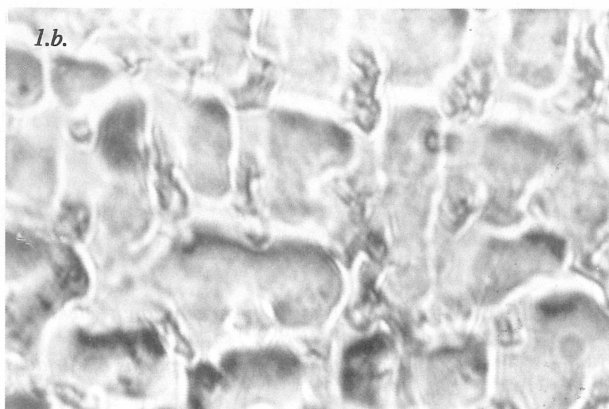
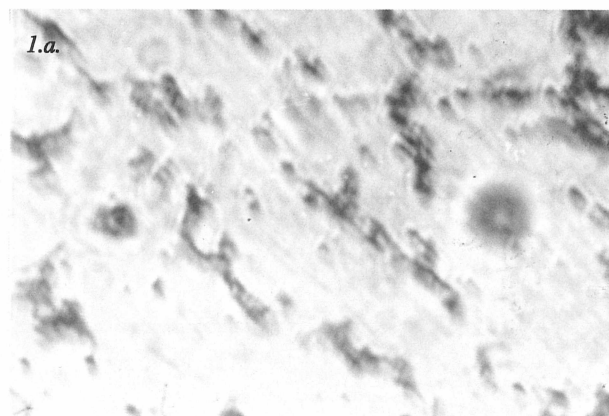
struji kisika, pri čemu se ugljik iz uzoraka spaja s kisikom u ugljični dioksid (CO_2). Koncentracija ugljika određuje se iz ugljičnog dioksida pomoću detektora za IR-spektar.

Rezultati

Promatranjem površine izlivenih uzoraka primjećuje se razlika između legura. Površina legure Basil S prekrivena je gustim slojem ugljene prašine, dok su legure Wironit i Wironium čiste. Može se pretpostaviti da će se to zapažanje pokazati bitnim pri daljnjim istraživanjima.

Metalografski su ispitane originalne legure Wironium, Wironit i Basil S te legure s dodacima 0% B, 25% B, 50% B, 75% B i 100% B.

Na metalografskim snimkama čistih legura Basil S (slika 1a), Wironit (slika 1b) i Wironium (slika 1c) vidi se razlika u mikrostrukturama uzrokovana različitošću tvorničke pripreme legura. Legure Wironit i Wironium, naime, dobivene su kovanjem, dok je legura Basil S lijevana.



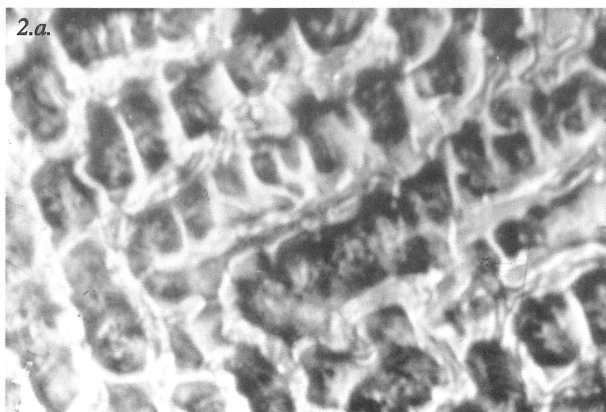
Slika 1. a, b, c Mikroskopske snimke metalografskih struktura legura: a) Basil S, b) Wironit i c) Wironium pri povećanju 250 x

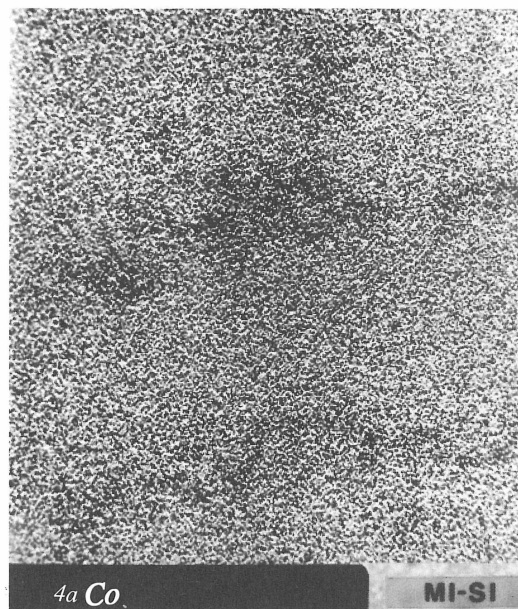
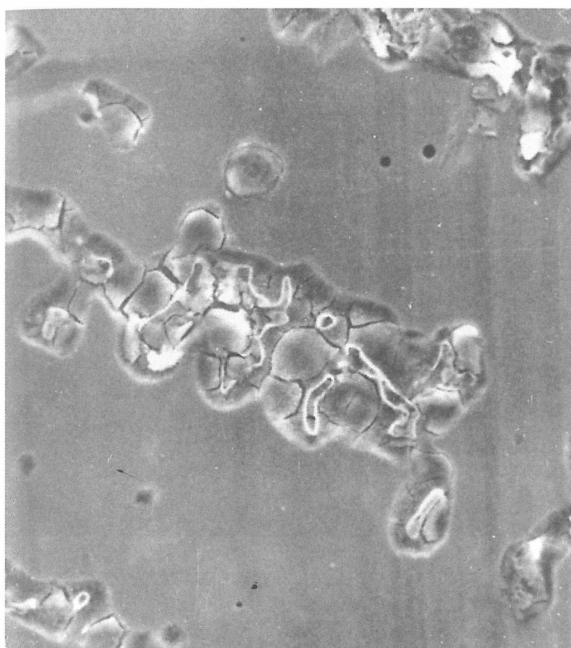
Figure 1. a, b, c Light microscopy image of metallographic structures of a) Basil S, b) Wironit and c) Wironium (250 x)

Poslije nagrizanja mikrostrukture kod svih je uzoraka primijećena prisutnost svjetlije i tamnije faze zbog razlike u kemijskom sastavu. Manje plemenita faza jače se nagriza, što rezultira tamnijim prikazom na snimci. To je primarno izlučena faza. Plemenitija faza sadrži više kobalta i nije nagrizenja, te jače reflektira svjetlo i svijetla je na snimci. To je matrica ili osnova.

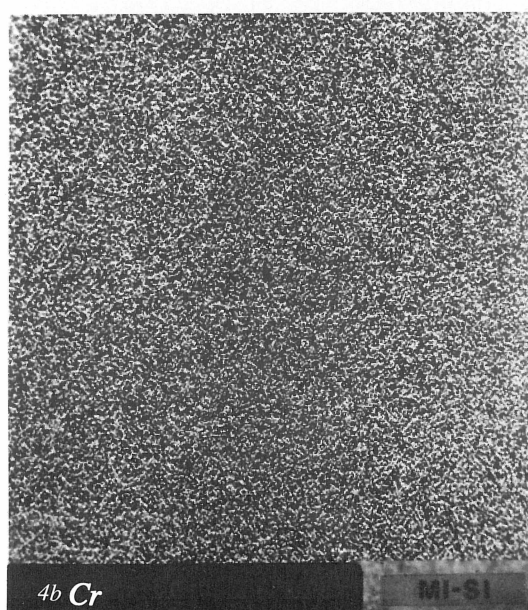
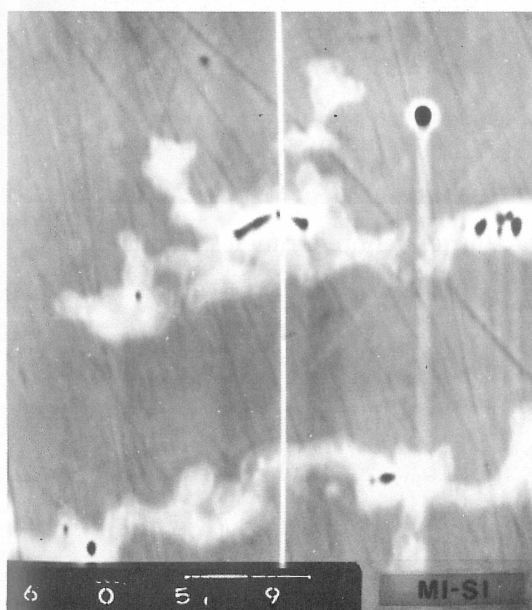
Promatranjem snimke uzoraka legure npr. Basil S sa sastavom od 25% — 100% B (slika 2a, b, c, d) opaža se da nema značajnih razlika u veličini i sastavu zrna, što je posljedica sličnih postupaka taljenja i hlađenja.

S pomoću elektronske mikrosone analizirani su kemijski sastav i mikrostruktura uzoraka ovisno o dodatku lijevane legure (tablica 1). Budući da nema značajne razlike među pojedinim legura-





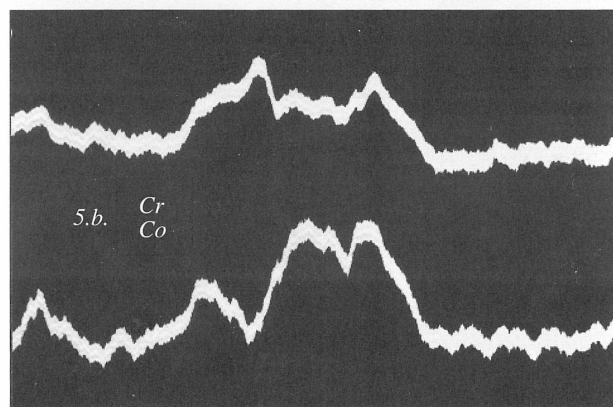
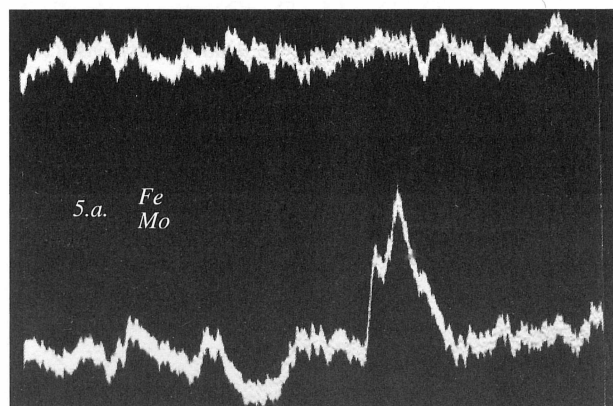
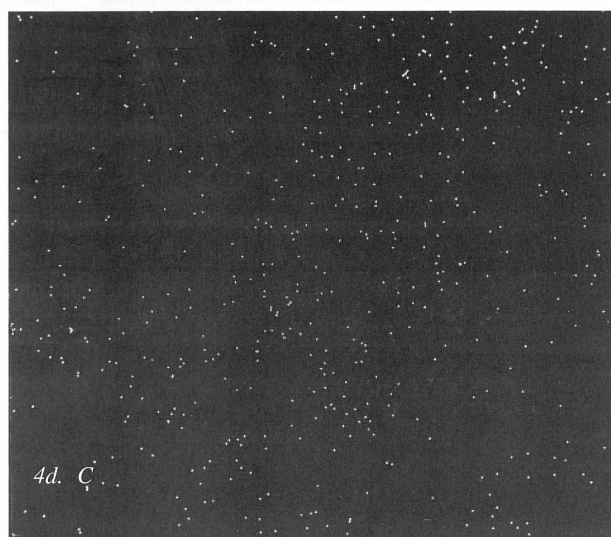
Slika 3b. SEM snimka sekundarnih elektrona (SEI) (500 x)
Figure 3b. SEM micrographs secondary electrons (SEI) (500 x)



Slika 3c. SEM snimka apsorbiranih elektrona (AEI) (1000 x)
Figure 3c. SEM micrographs absorbed electrons (AEI) (1000 x)



Slika 4. (a, b, c, d, e) SEM snimke raspodjele pojedinih elemenata na analiziranoj površini
 Figure 4. (a, b, c, d, e) SEM micrographs of distribution separate elements on analyzed surface



Slika 5. SEM snimka profila koncentracije (PK) uzduž crte AA' za elemente: Fe, Mo, Cr i Co
 Figure 5. SEM micrographs of profile concentration (PK) along with AA'

centracije (PK) za pojedine elemente (slika 5 a, b) i to linijskom analizom kemijskog sastava.

Kod karakterističnih uzoraka, Wironium 0%, 25% i 50% B, Wironit 25% i 50% B, Basil S 25% i 50% B određivana je koncentracija ugljika kao jednog od najznačajnijih činitelja koji pridonosi povećanju tvrdoće legure (tablica 2).

Tablica 2. Promjene koncentracije ugljika u odnosu na količinu dodatka jednom lijevane legure

Table 2. Changes in carbon concentration depending on increasing amount of already cast alloy

VRSTA	B	C %
WIRONIUM	0%	0,224
WIRONIUM	25%	0,187
WIRONIUM	50%	0,395
WIRONIT	25%	0,405
WIRONIT	50%	0,433
BASIL S	25%	0,552
BASIL S	50%	0,481

Rasprava

Prema tvorničkim karakteristikama uočava se neznatna razlika u sastavu pojedinih legura. Legura Basil S sadrži znatno veći postotak ugljika, čak do 0,45% C, što je podloga za objašnjenje mnogih različitosti prilikom ispitivanja.

Analizom mikrostrukture legura uočava se razlika u obliku i veličini zrna između originalnih (tvorničkih) legura i legura izlivenih u laboratoriju.

Kod snimaka legura s dodatkom jednom lijevane legure nema značajnijih razlika, zbog nekoliko čimbenika. Sve legure imaju sličan sastav i fizikalna svojstva, te postupak pripreme uzoraka (tj. vrijeme taljenja i način hlađenja).

Postupak sporijeg hlađenja rezultira krupnije zrnatom strukturom, a zbog malog presjeka uzoraka nema uobičajene razlike u veličini zrna na rubu i u središtu. Primjećuje se neznatan porast poroznosti i onečišćenja koji ne utječe bitno na oblik i veličinu zrna.

Ispitivane legure imaju ternarni sastav (sadrže krom, kobalt i molibden, a tek neznatne količine drugih elemenata) i strukturu kristala mješanaca. Uglavnom su prisutne dvije faze koje se razlikuju i po sadržaju kobalta. One se vide kao svjetlija i tamnija područja na metalografskim snimkama nagriženih uzoraka.

Rezultati dobiveni ispitivanjem elektronskom mikroskopom točnije potvrđuju prethodni zaključak.

Kemijski sastavi legura s 25% B i 50% B, te za Wironium i 0% B, koji su prikazani u tablici 1, pokazuju vrlo male promjene sastavnih komponenti (kroma, kobalta, molibdena i željeza) u odnosu na originalnu, netaljenu leguru. Promatrajući taj odnos po fazama uočavamo da je osnovna faza (matrica) bogatija kobaltom, dok izlučena faza sadrži više kroma i molibdena. Povećavajući postotak dodatka lijevane legure uočavamo da se udio kroma i molibdena smanjuje u korist udjela kobalta i željeza. To je uzrok različitosti u nagriženosti pojedinih faza.

Neznatne promjene kemijskog sastava koje nastaju dodavanjem stanovite količine lijevane legure nemaju značajnijeg utjecaja na mehanička svojstva legure (21, 22, 23).

Analizom količina ugljika po sustavu od 0% B do 50% B za Wironium, i paralelno za sve tri legure kod 25% B i 50% B, željelo se ustanoviti kako raste sadržaj ugljika s povećanjem dodatka lijevane legure, te međusobna razlika među legurama.

Analizirajući rezultate, uočavamo da se dobivene vrijednosti za pojedine legure nalaze u okviru tvornički zadanog maksimuma (za legure Wironium 0% B i 25% B), ili neznatno više za preostale legure. Najveća odstupanja primjećuju se kod legure Basil S sa 25% B, što se i očekivalo jer ta legura u tom postotku pokazuje i znatno povećanje tvrdoće.

Promjene kemijskog sastava događaju se ponovnim lijevanjem, ali toliko neznatno da ne utječu bitnije na temeljna svojstva, što je sukladno rezultatima istraživanja ostalih autora (10, 11, 24, 25, 26).

Zaključci

Na osnovi dobivenih rezultata ispitivanja kobalt-krom legura s dodatkom lijevane legure može se zaključiti sljedeće:

1. Legure Wironit, Wironium i Basil S, u postocima od 0% B do 100% B, pokazuju približno jednaku mikrostrukturu. Dodatak već lijevane legure neznatno im povećava poroznost i smanjuje čistoću. Pritom se veličina i oblik zrna ne mijenjaju, jer ti parametri ovise o toplinskoj obradi.

2. Ukupni kemijski sastav ispitivanih legura neznatno se mijenja povećanjem količine dodatka lijevane legure. Nasuprot tome, sastavi dviju osnovnih faza nisu konstantni. U primarnoj fazi smanjuje se udio kroma i molibdena u odnosu na kobalt i željezo.

3. Dodatak lijevane legure (ponekad) povećava koncentraciju ugljika. To je posebno dobro izraženo kod legure Basil S koja ima visok početni sadržaj ugljika (0,45%). Porast sadržaja ugljika ovisi o načinu zagrijavanja i lijevanja uzorka (grafitne kivete, taljenje plinskim plamenikom i sl.), a najmanji je pri indukcijskom lijevanju u vakuumu.

4. Sve tri ispitivane legure, Wironium, Wironit i Basil S, imaju sličan kemijski sastav, izuzme li se povećani sadržaj ugljika kod legure Basil S. To utječe na povećanje njezine krтости, što se negativno odražava na kvalitetu protetskih nadomjestaka.

5. Rezultati ispitivanja nalaze se unutar dopuštenih granica te upućuju na mogućnost upotrebe već lijevane legure u svim postocima. Pri tome treba izbjegavati postupke koji povećavaju koncentraciju ugljika u leguri.

EFFECT OF THE ADDITION OF CAST ALLOY OVER THE METALLOGRAPHIC STRUCTURE OF COBALT-CHROMIUM CASTINGS

Summary

Cobalt-chromium alloys are used in various reconstructive procedures in prosthodontics. They are most commonly used for metal constructions of partial prostheses. The casting procedures require more metal to melt than it is needed to fill the cast out. The excess is then separated from the casting. The possibility of re-usage of this excess alloy to make a usable casting has been investigated in many studies.

The aim of this experimental study was to assess the extent of changes occurring in cobalt-chromium alloys with the addition of various percentages of pre-cast alloys (B). The Wironium, Wironit (Bego) and Basil S (Zlatarna Celje) alloys were investigated with the addition of 0%, 25%, 50%, 75% and 100% of a pre-cast alloy (B).

Results of the study showed the changes occurring in the metallographic structure and thus in the chemical composition of the alloys to be within the acceptable limits, indicating the possibility of re-usage of the cobalt-chromium alloys, with certain limitations.

Key words: *cobalt-chromium alloys, metallographic structure*

Adresa za korespondenciju:
Address for correspondence:

Tatjana Klarić-Jurković
Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5, Zagreb

Literatura

1. SKINNER AND PHILLIPS. The science of dental materials. London: B. Saunders Company, 1973.
2. TAYLOR D F, LEIBFRITZ W A, ADLER A G. Physical properties of Chromium-Cobalt dental alloys. J Am Dent Assoc 1958; 56:343—51.
3. EARNSHAW R G. Cobalt-Chromium alloys in dentistry. Brit D J 1965; 101:67—75.
4. COMBE E C. Zahnärztliche Werkstoffe. München: Hanser, 1984.
5. HAUPTMAYER F R. Das Gussmetall Vitallium. Dt Zahnärztl Wochenschr 1936; 39: 108.
6. ANGELLINI E, BONINO P, PEZZOLI M, ZUCCHI F. Tensile strength of Cr-Co dental alloys solder joints. Dent Mater 1989; 5: 13—17.
7. JANUS C E, TAYLOR D F, HOLLAND G A. A microstructural study of solder connectors of low gold casting alloys. J Prosthet Dent 1983; 50: 657—660.
8. GREINER A. Kobalt-Chrom-Legierungen — ihre Eigenschaften und Verarbeitung. Zahntechnik 1979; 276—283.
9. MORRIS H F, ASGAR K. Physical properties and microstructure of four new commercial partial denture alloys. J Prosthet Dent 1975; 33: 36—46.
10. STRANDMAN E. Der Einfluss von Modifikationen des elektrischen Gusverfahrens auf die Oxydschicht, die Oberflächenrauigkeit, den Kohlenstoffgehalt und die Mikrostruktur dentaler Kobalt-Chrom-Legierungen. Die Quintessenz der Zahntechnik 1981; 8: 793—801.
11. STRANDMAN E. The influence of carbon content on the mechanical properties in a cast dental Co-Cr alloy. Ont Revy 1976; 27: 273.
12. MARXKORS R. Werkstoffe in der zahnärztlichen Praxis. Münster: Verlag J A Barth Fm., 1972.
13. REINACHER G. Zusammenfassende Darstellung des Standes der Technik auf dem Gebiet der Edelmetalle. Metall 1969; 22:693—71.
14. ASGAR K, ALLAN F C. Microstructure and physical properties of alloy for partial dental castings. J Dent Res 1968; 47: 189.
15. MARX H. Untersuchungen der Wiederverwendbarkeit dentaler Gold-Platin-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1973; 28: 916.
16. BECKER J. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften einer Kobalt-Chrom-Legierungen bei wiederholtem Vergus. Med Dissertation. Mainz 1976.
17. PRESSWOOD R G. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. J Prosthet Dent 1983; 50: 198—9.
18. RAMADAN F A, ABD el HALIM A E. Effect of remelting and heating cycles on the structure and mechanical properties of gemini II alloy. Egypt Dent J 1979; 25: 63—70.
19. BEGO Information: Modellgus-Technik nach dem Bego System. Publikacija tvrtke.
20. HUNER S H. Introduction to physical metallurgy. London: Mc Graw-Hill Book Company, 1964.
21. BARSBY M J, SCHWARZ W D. Laboratory casts of cobalt-chromium partial dentures. Br Dent J 1984; 167: 365—367.
22. WALTER O. Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung und metallurgischen Struktur einer dentalen Kobalt-Chrom-Legierungen bei wiederholtem dreisigfachen Vergus. Med Dissertation, Mainz.
23. HESBY D A, KOBES P, GARVER D G, PELLEU G B. Physical properties of a repeatedly used non-precious metal alloy. J Prosthet Dent 1980; 44: 291—3.
24. MARX M. Zur Wiederverwendbarkeit dentaler Kobalt-Chrom-Legierungen. Dental Labor 1975; 23: 1406—1410.
25. MATIN K A, MANDERSON R D. The influence of sprue design on cobalt chromium alloy casting defects. J Dent 1984; 12:175—82.
26. MARX H. Zur Wiederverwendbarkeit dentaler Kobalt-Chrom-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1974; 29: 1008—1013.