

А. В. Чалый, Е. Н. Чайка, В. Н. Руднева

## ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНЫХ ПЕРЕПЛАВОВ СПЛАВОВ «REMANIUM GM-700» И «REMANIUM CSE» НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ СПЛАВОВ С КЕРАМИКОЙ

Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца

Для изготовления стоматологических протезов широко используются металлические сплавы на основе недорогих металлов. Наибольшее применение в стоматологии в настоящее время получили сплавы систем *Co-Cr-Mo* и *Ni-Cr-Mo*, что связано с их высокими технологическими, физико-механическими, эстетическими характеристиками, хорошей биосовместимостью и приемлемой стоимостью.

Хотя кобальтовые и никелевые сплавы значительно дешевле, чем сплавы на основе драгоценных металлов, стоимость их остается достаточно высокой и составляет ощутимую долю в себестоимости ортопедических конструкций. Поэтому в клинике ортопедической стоматологии для удешевления ортопедических конструкций и экономии достаточно дорогостоящих сплавов делаются попытки повторного использования (переплава) металлических конструкций и отходов литья, т.е. рециркуляции сплавов.

Как показано было нами ранее [1,2], рециркуляция литейных дентальных сплавов двух систем *Co-Cr-Mo* («Remanium GM-700») и *Ni-Cr-Mo* («Remanium CSe») ограничивается деградацией (вплоть до охрупчивания) их физико-механических свойств. Кроме того, в указанных работах были высказаны соображения о том, что причиной деградации является накопление оксидов и карбидов, источником которых является поверхность переплавляемого материала.

Исследуемые сплавы используются для создания стоматологических металлокерамических конструкций. Для таких сплавов, кроме механических свойств, важнейшую роль играет величина адгезионной прочности, определяющая силу сцепления между металлической основой и керамическим покрытием и препятствующая откалыванию последнего от основы [3]. Существенную роль в обеспечении надлежащей адгезионной прочности, кроме самой силы сцепления, играет соответствие коэффициента термического расширения сплава и керамики. Коэффициент термического расширения сплава должен быть несколько больше, чем у керамики [4] для того, чтобы при охлаждении от достаточно высокой температуры обжига изделия в керамике возникли небольшие сжимающие напряжения, что благоприятно сказывается на ее функциональных возможностях в связи с ее высокой хрупкостью при растяжении.

В этой связи нами дополнительно были предприняты исследования коэффициента термического расширения изученных сплавов после 5-го переплава с целью выяснения поведения коэффициента после многократных переплавов. Была также исследована адгезионная прочность между керамикой и сплавами. При этом мы намеренно использовали повторно переплавленные образцы, поверхность которых была

обработана по наихудшему варианту, в которых возможные загрязнения были максимальны.

### Материал и методика исследования

Сплав «Remanium GM-700», поставляемый фирмой «Dentaurum» (Германия), согласно паспортным данным содержит *Co* – 61%, *Cr* – 32%, *Mo* – 5%, остальные – *Mn*, *C*, *Si*. Плотность сплава  $8,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , условный предел текучести  $\sigma_{0,2} = 740 \text{ МПа}$ , предел прочности при растяжении  $\sigma_{\text{пр}} = 960 \text{ МПа}$ , максимальная деформация при растяжении  $\varepsilon_{\text{max}} = 4\%$ , модуль упругости  $E = 225 \text{ ГПа}$ .

Сплав «Remanium CSe» производства фирмы «Dentaurum» (Германия) согласно паспортным данным содержит *Ni* – 61%, *Cr* – 26%, *Mo* – 11%, *Si* – 1,5%. Плотность сплава  $8,2 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$ , условный предел текучести  $\sigma_{0,2} = 340 \text{ МПа}$ , предел прочности на растяжение  $\sigma_{\text{пр}} = 580 \text{ МПа}$ , максимальная деформация при растяжении  $\varepsilon_{\text{max}} = 15\%$ , модуль упругости  $E = 170 \text{ ГПа}$ .

Исходный сплав «Remanium GM-700» подвергался последовательному шестикратному переплаву по следующему режиму: температура расплава  $1370^\circ\text{C}$ , время выдержки 10 минут. После этого расплав переливали в изложницы из материала «Castorit-Super C» и охлаждали естественным образом до комнатной температуры.

Исходный сплав «Remanium CSe» подвергался последовательному

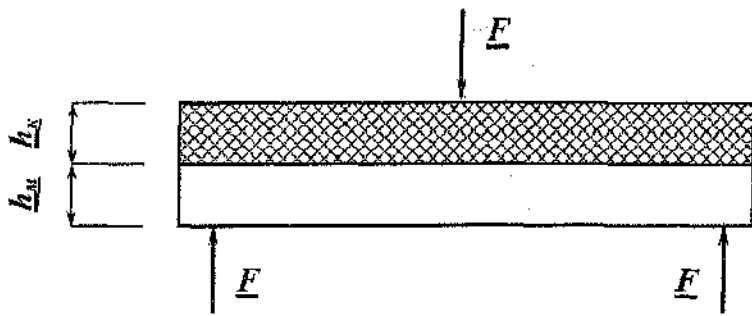


Рис. 1. Схема исследования адгезионной прочности методом 3-точечного изгиба

шестикратному переплаву в режиме, указанном фирмой-изготовителем, в условиях зуботехнической лаборатории. Температура расплава  $950^{\circ}\text{C}$ , время выдержки в расплавленном состоянии 60 мин. После этого расплав переливали в изложницы из материала «Castorit-Super C» и охлаждали естественным образом до комнатной температуры.

Полученные образцы обрабатывали в пескоструйном аппарате с оксидом алюминия дисперсностью 50 мкм в течение 10 мин. и далее на шлифовальной бумаге и стеклянной пластинке с абразивным порошком, а после полировали на замше с алмазной пастой.

Для исследования прочности сцепления сплавов с керамикой изготовленные по указанной выше

технологии пластины спекали с керамической массой «Ceramik II» фирмы «Ceramik®INC» (США) [5] в вакуумной печи «PHOENIX» фирмы «Ceramik® INC» (США) [6] по стандартной технологии фирмы-изготовителя. Поверхность отлитых металлических образцов очищали этиловым спиртом, помещали в вакуумную печь «PHOENIX», где проводили окислительный обжиг в течение 10 мин. при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  и давлении 30 мм рт.ст., что приводило к интенсивному окислению хрома, входящего в состав сплавов. Рыхлую оксидную пленку сбивали струей корундового песка в пескоструйном аппарате, затем образцы промывали в проточной воде, высушивали на воздухе и обезжиривали этиловым

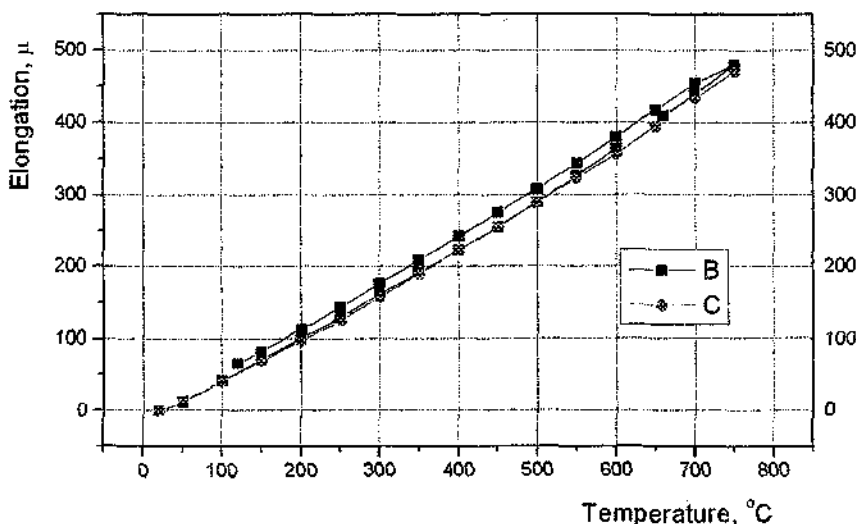


Рис. 2. Зависимость удлинения образцов сплавов «Remanium GM-700» (кривая B) и «Remanium CSe» (кривая C) от температуры

спиртом. Проводили повторную температурную обработку образцов при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 1 мин. Образцы промывали в проточной воде, высушивали и обезжиривали этиловым спиртом.

Первый тонкий слой опаковой массы «Ceramik II» наносили кисточкой на поверхность образцов. Обжиг проводили в вакууме (при 30 мм рт.ст.) нагревом до температуры  $974^{\circ}\text{C}$  без выдержки при конечной температуре (скорость нагрева –  $67^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение – естественным способом). Наносили второй слой опаковой массы и обжигали путем нагрева в вакууме до  $954^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при конечной температуре 1 мин. (скорость нагрева –  $67^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение – естественным способом). Слой дентиновой массы наносили с помощью шпателя таким образом, чтобы толщина керамического покрытия не превышала 1 мм. Обжиг образцов с керамическим покрытием проводили в вакууме при температуре  $896^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при конечной температуре 1 мин. (скорость нагрева –  $56^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение естественным способом). После обжига керамическое покрытие шлифовали на шлифмоторе, затем бор-машине. Поверхность очищали в проточной воде, высушивали и ставили в печь для глазурования. Глазуровочный обжиг проводили в вакууме при температуре  $918^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 2 мин. при конечной температуре (скорость нагрева –  $83^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение – естественным способом) [5].

Коэффициент термического расширения сплавов исследовали с помощью кварцевого dilatометра. Измерения проводили на воздухе в температурном диапазоне  $20-750^{\circ}\text{C}$ .

Измерение адгезионной прочности исследуемых сплавов со стоматологической керамикой

производили методом 3-точечного изгиба на деформационной машине МРК-1 [7] при скорости деформации 0,25 мм/мин (рис. 1). Исследование производили двумя способами: растяжение сплава – сжатие керамики; растяжение керамики – сжатие сплава.

В процессе исследования фиксировали усилие, при котором происходило разрушение  $F_{max}$ , а сдвиговые напряжения (в случае сжатия керамики) в момент разрушения рассчитывали по формуле [4, 8]:

$$\tau_{max} = \frac{1,5F_{max}}{bh_k \left(1 + \frac{h_m}{h_k}\right)}, \quad (1)$$

где  $F_{max}$  – приложенная нагрузка, Н;  $b$  – ширина образца, м;  $h_m$  – толщина сплава, м;  $h_k$  – толщина керамики, м.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 2 представлены дилатометрические кривые зависимости абсолютного удлинения от температуры для образцов сплавов, подвергнутых пятикратному переплаву. Видно, что зависимость имеет практически линейный характер, причем для сплава «Remanium GM-700» виден некоторый гистерезис (верхние значения соответствуют процессу охлаждения). Расчет коэффициентов термического расширения в области температур 20-500°C (именно в этой области приводятся обычно значения КТР для дентальных сплавов) дал для «Remanium GM-700» значение  $14,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а для «Remanium CSe» –  $4,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Эти величины практически совпадают с паспортными значениями для данных сплавов.

Что касается непосредственно адгезионной прочности, то конкретные значения этой величины

в значительной степени зависят от используемой методики испытаний [4, 8, 9]. Поэтому для корректного определения влияния многократных переплавов на эту величину были проведены сравнительные испытания на сплавах после первого и пятого переплавов по вышеописанной методике. Испытания проводили для двух различных ситуаций: а) растяжение керамики, сжатие сплава; б) растяжение сплава, сжатие керамики.

В процессе исследования фиксировалось усилие, при котором происходило разрушение  $F_{max}$ , а сдвиговые напряжения в момент разрушения рассчитывали по формуле (1).

Полученные усредненные результаты по 5-ти образцам исследуемых сплавов представлены на рисунках 3 и 4.

Исследования показали, что с учетом погрешности эксперимента данные, полученные после 1-го и 5-го переплавов, отличаются незначительно (по крайней мере, для практически наиболее важной ситуации, когда керамика находится в состоянии сжатия). Это относится к обоим сплавам.

Отметим примерно 4-кратное снижение разрушающего усилия в случае, когда на керамику действуют растягивающие напряжения, по сравнению со случаем сжимающих напряжений. Это явление характерно для керамики и связано с ее хрупкостью [11, 12]. Визуальные исследования разрушенных образцов показали, что в случае растянутой керамики разрушение керамики инициируется мельчайшими концентраторами напряжений (микротрещины, микросколы) в наиболее растянутых поверхностных слоях керамики. В случае же сжатой керамики

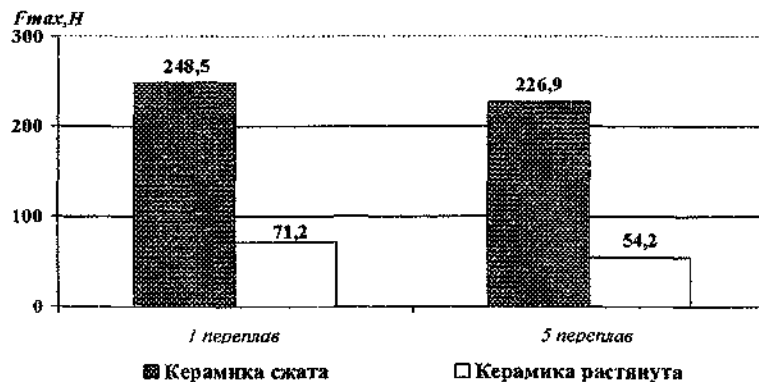


Рис. 3. Величина усилия, при котором происходило разрушение керамики, нанесенной на сплав «Remanium GM-700»

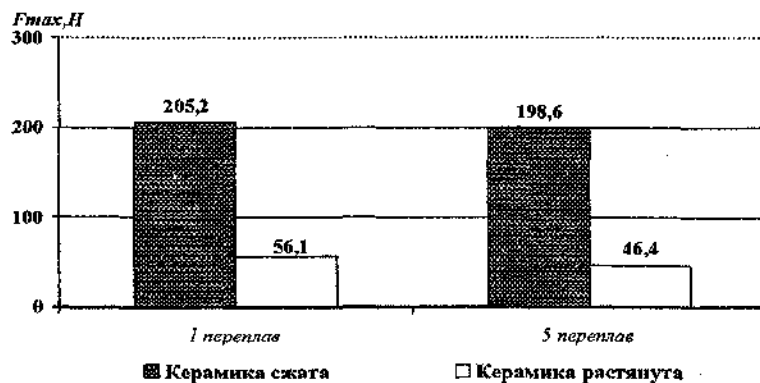


Рис. 4. Величина усилия, при котором происходило разрушение керамики, нанесенной на сплав «Remanium CSe»

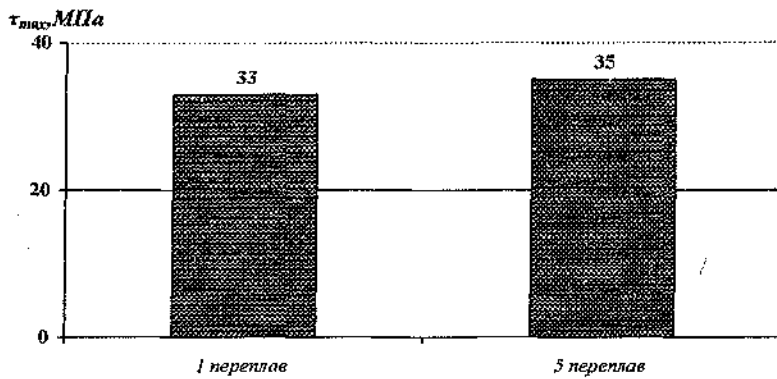


Рис. 5. Величина адгезійної міцності на сдвиг кераміки со сплавом «Remanium GM-700»

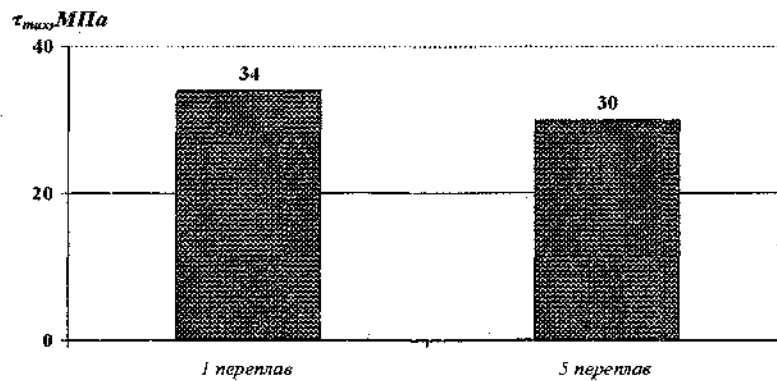


Рис. 6. Величина адгезійної міцності на сдвиг кераміки со сплавом «Remanium CSe»

разрушение образца происходит путем отслоения керамики от металла. В этой связи для расчёта адгезионной прочности на сдвиг по формуле 1 использовали данные по сдвиговому напряжению только для случая растяжение сплава – сжатие керамики, которые представлены на рисунках 5, 6.

Сравнение полученных величин с литературными данными показывает хорошее их соответствии [4, 11, 12].

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что коэффициент термического расширения исследованных кобальтовых и никелевых сплавов, а также прочность соединения сплавов со стоматологической керамикой практически не зависят от количества переплавов. Иными словами, эти параметры не являются факторами, лимитирующими повторное использование зубных сплавов.

## Література

1. Исследование структуры литого сплава CoCrMo / В. И. Доценко, Е. Н. Чайка, И. С. Брауде [и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. № 2002. №№1. № С. 113-125.
2. Доценко В. И. Влияние последовательных переплавов на структуру и физико-механические свойства сплава Remanium GM-700 / В. И. Доценко, Е. Н. Чайка // *Металлофизика и новейшие технологии*. № 2003. №№3. № С. 297-306.
3. Каральник Д. М., Сташевич Е. Е. *Металлокерамика (состояние и основные проблемы материаловедения)* / Д. М. Каральник, Е. Е. Сташевич // *Стоматология*. № 1982. №№4 – С. 81-87.
4. Дьяконенко Е. Е. Физико-механические свойства металлокерамики / Е. Е. Дьяконенко // «НС» для зубных техников. № 2001. №№ 2. № С. 23-34.
5. «Ceramik II» Porcelain System Instructions. Ceramco® INC.
6. «PHOENIX® Programmable, Automatic, Vacuum Firing Porcelain Furnace» Operation and maintenance manual Ceramco® INC.
7. Деформационная установка МРК-1: паспорт / Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина, Харьков, 1989. № 4с.
8. Исследование прочности связи с керамикой нового стоматологического сплава «Стомикс» методом трехточечного изгиба / З. М. Чельдиева, Е. Е. Дьяконенко, А. И. Дойников [и др.] // *Зубной техник*. № 2001. №№2. № С. 32-33.
9. Бесов А. В. Адгезионная прочность соединений материалов для ортопедической стоматологии / А. В. Бесов // *Порошковая металлургия*. № 2004. №№5-6. – С. 33-38.
10. Сташевич Е. Е. Прочность соединения стоматологической керамики со сплавами / Е. Е. Сташевич, А. А. Поляков, И. Я. Гузман // *Стекло и керамика*. № 1986. №№10. № С. 26-27.
11. Трезубов В. Н. *Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: учебник для медицинских вузов*; под ред. проф. В. Н. Трезубова. – СПб.: Специальная литература, 1999. № 324 с.
12. Каральник Д. М. *Металлокерамика (состояние и основные проблемы материаловедения)* / Д. М. Каральник, Е. Е. Сташевич // *Стоматология*. № 1982. №№4 – С. 81-87.

Стаття надійшла  
3.05.2012 р.



**Резюме**

Проведено комплексне вивчення коефіцієнта термічного розширення та адгезійної міцності зчеплення сплавів «Remanium GM-700» і «Remanium CSe» систем Co-Cr-Mo та Ni-Cr-Mo з керамікою після п'яти послідовних переплавів. Коефіцієнт термічного розширення досліджуваних сплавів, а також міцність зчеплення сплавів зі стоматологічною керамікою практично не залежать від кількості переплавів. Іншими словами, ці параметри не є факторами, які лімітують повторне використання цих дентальних сплавів.

**Ключові слова:** стоматологічні сплави, рециркуляція, коефіцієнт термічного розширення, адгезійна міцність зчеплення з керамікою.

**Резюме**

Проведено комплексне вивчення коефіцієнта термічного розширення та адгезійної міцності зчеплення сплавів «Remanium GM-700» і «Remanium CSe» систем Co-Cr-Mo та Ni-Cr-Mo з керамікою після п'яти послідовних переплавів. Коефіцієнт термічного розширення досліджуваних сплавів, а також міцність зчеплення сплавів зі стоматологічною керамікою практично не залежать від кількості переплавів. Іншими словами, ці параметри не є факторами, які лімітують повторне використання цих дентальних сплавів.

**Ключові слова:** стоматологічні сплави, рециркуляція, коефіцієнт термічного розширення, адгезійна міцність зчеплення з керамікою.

**Summary**

Complex analysis of thermal expansion and adhesion strength of alloys Remanium GM-700 and Remanium CSe of systems Co-Cr-Mo and Ni-Cr-Mo covered with ceramics after five series of remelting was conducted. Thermal expansion and adhesion strength of the studied alloys covered with ceramics practically do not depend on number of remelting. In other words, these parameters do not appear to be the factors limiting repeated use of these dental alloys.

**Key words:** dental alloys, recirculation, thermal expansion, adhesion strength to ceramics