

УДК 616.314-089-76/77:615.465

Е.Н.Чайка

МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ РЕЦИРКУЛЯЦИИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Национальный медицинский университет им. А.А.Богомольца

Издавна существует проблема получения литых изделий из сплавов металлов вторичной переработки, сохраняя при этом состав и свойства, присущие исходным материалам. Это во многом связано с экономическими соображениями, т.к. до 60 % исходного сплава расходуется на литниковые системы, что обуславливает проблему повторного использования, или рециркуляции металла [1].

Проблема рециркуляции сплавов драгоценных металлов и дорогостоящих сплавов недорогих металлов также присуща производству стоматологических протезов, так как при изготовлении металлических зубных конструкций всегда остается остаточный металл, который отсоединяют от отливки в процессе обработки готового изделия. Часть материала, приходящегося на литниковые системы и подлежащего повторному переплаву, составляет 30-60 % исходного металла [2, 3]. Особенно актуальна возможность повторного использования отходов литья и брака отлитого металла при изготовлении конструкций из сплавов золота, платины, палладия и серебра в связи с ценностью содержащихся в отходах драгоценных металлов [4].

Повторное использование сплавов неблагородных металлов в стоматологии связано с загрязнением и, как следствие, с непредсказуемыми изменениями физико-механических, коррозионных и эстетических свойств конструкций [5, 6, 7]. При плавке на воздухе от 3 до 10 % металла теряется при образовании оксидов и уходит в шлак, что приводит к изменению химического состава сплавов и обуславливает следующие явления: увеличивается коррозия сплава, изменяется сила сцепления керамики с металлом каркаса протеза, ухудшаются прочностные свойства металла, изменяется температура плавления сплава [3].

Интересные данные о влиянии повторного переплава благородных сплавов на резистентность металла к коррозии получены в работе [8]: исследователями были шестикратно использованы для отливки исследуемых образцов три благородных сплава. После каждой отливки изучали характеристики коррозионного поведения сплава с помощью динамического измерения плотности тока. Опыты, проведенные в модифицированной слюне *Fusayma*, позволили установить склонность к коррозии, которая повышалась после каждой повторной отливки. На основании полученных результатов авторами разработаны

рекомендации к изготовлению коронок, мостовидных и цельнолитых съемных протезов. Так, сплав «Wirobond и Elite» можно использовать для повторной переплавки только один раз, но в этом случае в качестве облицовочного материала необходимо использовать не керамику, а пластмассы. Сплав «Ultratek» применять для повторной отливки авторы категорически не рекомендуют.

Подобные практические рекомендации выдвинул Семенов Е.И., который считает нецелесообразным использование вторичного переплава кобальтохромового сплава улучшенной модификации для бюгельных протезов с кламмерной фиксацией, так как это приводит к заметному ухудшению упругих свойств кламмеров [9]. Следует, однако, отметить, что автор использовал индукционный метод плавки на воздухе. Это обусловило изменение состава и, следовательно, изменение физико-механических свойств сплава.

В отличие от [9], Омельчук Н.А. [10], участвуя в разработке и клинико-экспериментальном обосновании новых кобальтохромовых сплавов для ортопедической стоматологии "Пластокрист" и "Керадент", использовал метод двойного вакуумного переплава, что обеспечило повышенную чистоту сплава и позволило использовать от 30% до 50% отходов металла при литье конструкций зубных протезов (после тщательной очистки от формовочных смесей).

С целью изучения возможности многократного использования отходов литья в промышленности США разработано несколько инновационных направлений, обеспечивающих достижение 75% повторного использования литейных остатков и 20% уменьшения общего потребления энергии. В странах Европы, являющихся основными производителями стоматологических сплавов, также используются и в Украине, такие инновации отсутствуют, хотя ведутся подготовительные работы [11].

К сожалению, нам не удалось обнаружить экономических расчетов материальных сбережений и удешевления стоматологических конструкций при использовании рециркулированных сплавов. Однако, по данным Dr. R.Strietzel (*BEGO Bremen Goldschlägerei*) может быть достигнута экономия от 2 до 3 марок (DM) на каждом литье при использовании рециркулированных сплавов. Для полного предотвращения дефектов металлических изделий им было предложено добавлять к использованному сплаву от 30 до 50% нового материала [3].

Появление новых кобальтовых и никелевых сплавов улучшенного качества, цена которых постоянно растет вследствие использования материалов повышенной чистоты и увеличения их стоимости, делает актуальной проблему использования отходов и брака литья, т.е. рециркуляцию сплавов. Кроме экономических, существуют и технические предпосылки к решению этой проблемы, обусловленные развитием процессов плавки и заливки стоматологических сплавов. Это относится, во-первых, к разработке способов защиты сплавов в процессе плавки с помощью вакуума или инертных газов, а во-вторых, к совершенствованию составов керамических масс, используемых для изготовления литейных форм. К сожалению, в научной литературе имеются лишь разрозненные попытки исследования свойств рециркулированных стоматологических сплавов. При этом приведенные рекомендации не основаны на должном понимании тех процессов, которые происходят при многократных переплавах сплавов указанных систем, т.к. практически отсутствуют исследования изменений элементного и

фазового состава, а также дисперсности фаз, т.е. тех характеристик, которые и определяют, в конечном счете, функциональные свойства сплавов. Неудивительно, что эти рекомендации крайне разноречивы.

Изложенные выше обстоятельства побудили нас провести настоящее исследование, целью которого явилось установление закономерностей изменения состава, структуры и физико-механических свойств типичных дентальных сплавов на основе систем «Co-Cr-Mo» и «Ni-Cr-Mo» при многократных повторных переплавах и определение возможности использования неоднократно переплавленных сплавов для применения в практике стоматологического протезирования.

Материалы и методы исследования.

В качестве типичных фирменных сплавов нами использованы дентальные сплавы «Remanium GM-700», «Remanium CSe» немецкой фирмы «Dentaurum». Составы этих сплавов согласно паспортным данным указаны в табл. 1.

Таблица 1
Состав фирменных сплавов

Сплав	Co	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	C	N	Fe	Остальные элементы**
GM-700	61*	–	32*	5*					–	Mn, C, Si, N
CSe		61*	26*	11*	1,5*	–	–	–		Fe, Ce, Al, Co

Примечания: * – паспортные данные;

** – элементы, которые согласно паспорта содержатся в фирменных сплавах, но концентрация их не указывается.

Механические свойства сплавов, заявленные фирмой-изготовителем [12, 13], приведены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства сплавов согласно паспортным данным фирмы-изготовителя

Сплав	Плотность, кг/м ³	Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности, $\sigma_{пр}$, МПа	Максимальная деформация на растяжение, ϵ_{max} , %	Модуль упругости, E, ГПа
Remanium GM-700	8,2*10 ³	740	960	4	225
Remanium CSe	8,2*10 ³	340	580	15	170

Для каждого из 6-ти переплавов изготавливали пять типов образцов:

а) для исследования микротвердости - образцы в виде плоскопараллельной пластинки размером 10x10x2 мм³;

б) для измерения модуля упругости - образцы в виде цилиндра высотой 36 мм и диаметром 3 мм;

в) для исследования деформации растяжения - в виде двухсторонних лопаточек с размером рабочей части 1x5x20 мм³;

г) для исследования прочности сцепления сплава с керамикой - образцы в виде плоскопараллельной пластинки размером 40x4x0,5 мм³;

д) для исследования коэффициента термического расширения - образцы в виде цилиндра длиной 50 мм и диаметром 4 мм.

Образцы выплавляли в соответствии с уста-

новленным фирмой-изготовителем стандартом [14]. Использовали литейную индукционную установку с центрифугой "Tiegelschleuder TS 3" фирмы «Degussa» (Германия) [14].

Полученные образцы были распределены на четыре группы в соответствии с разнообразными методами обработки поверхности. Образцы I группы подвергали обработке в пескоструйном аппарате оксидом алюминия дисперсностью 50 мкм в течение 10 мин. Образцы II группы обрабатывали также в пескоструйном аппарате с оксидом алюминия и далее на шлифовальной бумаге и стеклянной пластинке с абразивным порошком, а после полировали на замше с алмазной пастой. Образцы III группы, помимо вышеизложенной механической обработки, дополнительно подвергали электролитической полировке, для чего использовали следующий состав: 12% этилового

спирта, 12% воды, 12% фосфорной кислоты, 52% этиленгликоля, 12% концентрированной серной кислоты (компоненты смешивали в указанном порядке). Применяли следующий режим полирования: постоянное напряжение 10-15 В, плотность тока 20-30 А/дм², катод – свинец, температура электролита 60⁰С, время 20-30 с [15].

Образцы IV группы сплавов также подвергали вышеизложенной механической обработке, после чего дополнительно очищали химическим травлением поверхности в течение 6-10 мин. Для сплава «Remanium GM-700» использовали состав: соляная кислота – 10 мл, плавиковая кислота – 10 мл, этиловый спирт – 100 мл [16]. Для сплава «Remanium CSe» использовали состав: ортофосфорная кислота – 60 мл, серная кислота – 20 мл, хромовый ангидрид – 0,5 г, глицерин – 7 мл, серное железо – 0,7 г, вода – 12 мл [16].

Микроструктуру сплавов исследовали на металлографическом микроскопе ММР-4 (в обычном и поляризованном свете) и на сканирующем электронном микроскопе JSM-820, оснащенный системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Link AN10/85S. При этом изучали химический и фазовый составы на поверхности шлифа соответствующих образцов сплава. Кроме изучения шлифов, на растровом микроскопе проводили фрактографические исследования поверхности разрушения образцов после деформации растяжением.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ состава фаз проводили на полированной поверхности образцов при ускоряющем напряжении 20 кВ по следующим линиям характеристического рентгеновского излучения: CoK_{α} , CrK_{α} , MoL_{α} , SiK_{α} . Расчет количественного содержания элементов проводили методом ZAF-поправок с использованием фирменных стандартов чистотой 99,97%. Точность определения концентрации методом ZAF для указанных элементов - 1-3 отн.%. Локальность микроанализа при данных условиях составила 1-3 мкм. Для определения интегрального содержания элементов в образцах до и после переплавки проводили сравнительный анализ поверхности шлифа путем сканирования электронного зонда по площади в несколько сот микрон.

Также определяли интегральный состав сплавов рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре «СПРУТ» [17].

Модуль упругости сплавов исследовали акустическим методом. Акустические измерения проводили методом двойного составного вибратора, который обеспечивает высокую точность определения декремента колебаний и модуля упругости твердых тел [18].

Измеряли логарифмический декремент колебаний δ и модуль Юнга E сплавов. Исследования проводили на резонансных частотах составного вибратора в режиме вынужденных колебаний при частоте продольных колебаний ~73кГц в амплитудно-независимой области при амплитуде ультразвуковой волны $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$. Измерения проводили

при температурах от 50 до 300 К.

Коэффициент термического расширения сплавов исследовали с помощью кварцевого dilatометра. Измерения проводили на воздухе в температурном диапазоне 20- 750⁰С.

Для изучения механических свойств использовали метод микротвердости и методику снятия кривых деформации образцов при растяжении.

Исследование микротвердости образцов по Виккерсу проводили на шлифах сплавов с использованием прибора ПМТ-3. Исследования производили при 4-х нагрузках на индентор: 10 г, 20 г, 50 г и 100 г. Для каждой нагрузки делали по 100 отпечатков. Величину микротвердости рассчитывали по формуле [19]:

$$H_v = \frac{1.854F}{d^2},$$

где F – нагрузка на индентор в H , d – диагональ отпечатка в m .

Кривые деформации растяжения регистрировали на деформационной машине МРК-1 производства Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина [20] при скорости деформации 0,25 мм/мин. По полученным кривым определяли следующие характеристики:

- предел упругости $\sigma_{упр}$. – максимальное напряжение, при котором после разгрузки образца остаточное изменение еще не возникает;
- условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, соответствующий остаточной деформации 0,2%;
- предел прочности σ_b ($\sigma_{пр}$ при хрупком разрушении) – напряжение, соответствующее моменту разрушения образца;
- максимальную деформацию до разрушения ε_{max} .

Результаты исследования и их обсуждение.

Результаты данного исследования показывают, что решающим фактором, который может ограничить повторное использование - рециркуляцию дентальных кобальтовых и никелевых сплавов, является деградация механических свойств, прежде всего снижение предела прочности, при повторных переплавах. Указанную деградацию условно можно разделить на 3 этапа:

I этап – некоторое снижение микротвердости и предела прочности по сравнению с паспортными данными уже после первого переплава, в результате которого фактически изготавливается стоматологическая конструкция;

II этап – постепенное снижение этих характеристик при дальнейших переплавах;

III этап – катастрофическое снижение механических характеристик на определенном переплаве, связанное с охрупчиванием материала.

Установлено, что эти этапы развиваются несколько по-разному для сплавов кобальтового сплава «Remanium GM-700» и никелевого сплава «Remanium CSe». Так, в сплаве «Remanium GM-700» снижение предела прочности на I этапе со-

ставляет 9 %, а в сплаве «Remanium CSe» – 13 %. На II этапе, наоборот, для сплава «Remanium GM-700» наблюдается большее снижение этой характеристики (на 22 %) по сравнению со сплавом «Remanium CSe», где это значение составляет 17 %. На III этапе, при прочих равных условиях, в сплаве «Remanium CSe» снижение механических характеристик проявляется значительно слабее. Важно отметить, что условный предел текучести при переплавах не уменьшается.

Достаточно заметное снижение характеристик уже после I переплава связано, по-видимому, с различными условиями получения сплавов в условиях промышленного литья и литья сплавов в стандартных зуботехнических лабораториях. В частности, очень важную роль играет скорость охлаждения сплавов при кристаллизации. Как следует из микроструктурных исследований, дисперсность включений второй фазы в образцах фирменной отливки значительно выше, чем в образцах лабораторной отливки. Это может приводить к снижению предела прочности [21]. Для максимального приближения прочностных характеристик к паспортным данным необходимо использовать современное высокотехнологическое оборудование и строго соблюдать технологические требования в процессе всей процедуры изготовления изделия: температура расплава, температура выдержки в расплавленном состоянии, температура изложницы, в которую переливают расплав, и скорость охлаждения изделия.

Что касается II и, в особенности, III этапа, то, как показано в предыдущих главах, повлиять на величину деградации прочности на II этапе и отдалить III этап можно дополнительной обработкой поверхности переплавляемого металла. Вместе с тем, гарантировано избавиться от возможного охрупчивания изученных сплавов при большом количестве переплавов не удастся. Не вызывает сомнений факт, что катастрофическая деградация механических свойств (охрупчивание) связана с накоплением карбидов и оксидов, источником которых являются, в основном, поверхностные слои переплавляемого материала. При этом разрушение хрупких включений довольно большого размера (50 мкм и более) может приводить к зарождению трещины критического размера, которая в сплаве с ограниченной пластичностью развивается как магистральная, что приводит к хрупкому разрушению всего образца [22].

Сплавы «Remanium GM-700» и «Remanium CSe», как и другие сплавы аналогичного класса, в стоматологической практике используются для изготовления металлокерамических конструкций, ассортимент которых достаточно широк – от единичных коронок и мостовидных конструкций до бюгельных протезов, замещающих протяженные дефекты зубных рядов. Функциональные нагрузки, которые испытывают эти конструкции, варьируют в очень широких пределах, как по величине нагрузки, так и по типу напряженного состояния.

Так, если в единичных коронках превалирует сжимающее напряжение, то в мостовидных протезах появляются изгибающие моменты, приводящие к появлению деформаций растяжения, величина которых растет по мере увеличения протяженности протеза. Поэтому при повторном использовании отходов, браке литья, литников необходимо учитывать тип изготавливаемой конструкции. Чем протяженнее конструкция с тонкими, ажурными конструкционными компонентами, т.е. восполняющая большой дефект зубного ряда, тем большие функциональные нагрузки она испытывает. Следовательно, при ее отливке необходимо использовать исходный материал или материал после небольшого количества переплавов и тщательной обработки поверхностей переплавляемого металла. Для менее протяженных конструкций это требование не является столь жестким, однако в любом случае при литье необходимо исключить возможность использования материала, который может привести к хрупкому разрушению изделий. Особенно осторожно необходимо использовать отходы кобальтовых сплавов, для которых повышена по сравнению с никелевыми вероятность хрупкого разрушения отлитых конструкций.

Выводы.

Тщательная механическая полировка поверхностей переплавляемого материала приводит к заметному улучшению механических характеристик получаемых изделий. Еще больший эффект достигается при использовании электролитической полировки и химического травления поверхностей переплавляемого материала. В связи с тем, что технология химического травления значительно более проста, для использования при рециркуляции сплавов в стоматологической практике она является предпочтительной. Усовершенствованный способ рециркуляции сплавов защищен патентом на изобретение [23]. Решающим фактором, ограничивающим повторное использование - рециркуляцию дентальных кобальтовых и никелевых сплавов, является деградация механических свойств, прежде всего снижение предела прочности при повторных переплавах.

Литература

1. Циммерман Р. Металлургия и материаловедение / Р. Циммерман, К. Гюнтер. – М.: Медицина, 1982. – 380 с.
2. Онищенко В.С. Зависимость качества зубопротезных изделий от технологий литья сплавов металлов / В.С.Онищенко, А.В.Кузьменко А.М. Шумейко //Зубное протезирование. – 2002. – №1. – С.30-35.
3. Strietzel R. Was sagt mir die Verpackung? /R.Strietzel //DZW-Zahntechnik. – 1998. – V.45, N6. – S.54-60.
4. Morris H.F. Comparison of the mechanical properties of different metal-ceramic alloys in the as cast condition and after simulated porcelain firing cycles/ H.F. Morris //J. Prosthet.Dent. – 1999. – V.61. – P.160-384.

5. Darwish M. Der Einfluß von Zusammensetzung und Gußverfahren auf Gefüge und Korrosionsverhalten dentaler Legierungen/ M.Darwish, C. Mülders //Dtsch. Zahnärztl.Z. – 1996. – B.51. – S.101-105.
6. Einfluß von Guß- und CAD/CAM-Systemen auf das Korrosionsverhalten von Rein-Titan / H. Kalbfleisch, D. Buch [et al.] //Dent.Labor. – 1997. – V.45. – S.2203-2206.
7. Schwickerath H. Prüfung der Verbundfestigkeit Metall-Keramik /Schwickerath H. //Dtsch. zahnärztl.Z. – 1983. – B.38. – S.21-25.
8. Kratzenstein B. Wiedervergießen von NEM Legierungen Untersuchungen auf Korrosionsbeständigkeit / B.Kratzenstein, A.Geis-Gerstorfers, H. Weber //Dent.Labor. – 1988. – N5. – P.61-64.
9. Семенов Є.І. Розробка та клініко-експериментальна оцінка вдосконаленого кобальто-хромового сплаву для бюгельного протезування: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд.мед.наук: спец. 14.01.22 «Стоматологія» / Є.І. Семенов. – К., 2000. – 17 с.
10. Омельчук М.А. Розробка та клініко-експериментальне обґрунтування нових кобальто-хромових сплавів «Пластокрист» та «Керодент» в ортопедичній стоматології: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. мед. наук: спец.14.01.22 «Стоматологія» /М.А. Омельчук. – К., 1997.– 31 с.
11. Внедрение новых технологий прецизионного литья в Европе. Обзор //Quintessentia Medicinale. – 2004. – №5. – С.13-14.
12. Remanium® GM700 · GM380 · GM800 /Verarbeitungsanweisung CoCrMo Modellgußlegierungen Legieren-gegossen-geprüft im Hause DENTAURUM.
13. Remanium® Cse /NiCrMo Dentalgußlegierungen für die Aufbrenntechnik Gebrauchsanweisung DENTAURUM.
14. Arbeitsanleitung "Tiegelschleuder TS 3" Degussa AG Geschäftsbereich Dental D-6000 Frankfurt am Main 11.
15. Суров И.А. Протезирование на имплантатах / И.А. Суров. – М.: Медицина, 1993. – 240 с.
16. Коваленко В.С. Металлографические реактивы: Справочник. – [3-е изд., перераб.и доп.] / В.С. Коваленко. – М.: Металлургия, 1981. – 121 с.
17. Спектрометр портативный рентгено-флуоресцентный универсальный технический СЕФ-01 «СПРУТ». ТУ У24142271.001-96.
18. Паль-Валь П.П. Динамическое поведение дислокаций в монокристаллах сурьмы, висмута и молибдена в интервале температур 4,2-300 К: дис. ... канд. физ.-мат. наук 14.01.22 / П.П. Паль-Валь. – Харьков, 1982. – 255 с.
19. Боярская Ю.С. Физика процессов микроиндентирования / Ю.С.Боярская, Д.З.Грабко, М.С. Кац. – Кишинев: Штиница, 1986. – 256 с.
20. Деформационная установка МРК-1: паспорт / Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина. -Харьков, 1989. – 4 с.
21. Трефилов В.И. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах / В.И.Трефилов, В.Ф. Моисеев. – К.: Наукова думка, 1978. – 239 с.
22. Финкель В.М. Физика разрушения / В.М. Финкель. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
23. Патент України на винахід № 13377 від 15.03.2006 р. Спосіб отримання рециркульованих стоматологічних сплавів систем Co-Cr-Mo і Ni-Cr-Mo (Чайка О.М., Доценко В.І., Тихоновський М.А.).

**Стаття надійшла
12.04.2013 р.**

Резюме

Проведено комплексное изучение возможности рециркуляции сплавов «Remanium GM-700» и «Remanium CSe» систем *Co-Cr-Mo* и *Ni-Cr-Mo*, применяемых в стоматологической практике. Установлено, что тщательная обработка поверхностей переплавляемого материала приводит к заметному улучшению механических характеристик получаемых изделий.

Ключевые слова: стоматологические сплавы на основе кобальта и никеля, физико-механические свойства, обработка поверхностей, рециркуляция.

Резюме

Проведено комплексне вивчення можливості рециркуляції сплавів «Remanium GM-700» і «Remanium CSe» систем *Co-Cr-Mo* та *Ni-Cr-Mo*, застосовуваних у стоматологічній практиці. Установлено, що ретельна обробка поверхонь переплавлюваного матеріалу сприяє помітному поліпшенню механічних характеристик виробів.

Ключові слова: стоматологічні сплави на основі кобальту і нікелю, фізико-механічні властивості, обробка поверхонь, рециркуляція.

Summary

A comprehensive study of the possibility of recycling alloys *Remanium GM-700* and *Remanium CSe* systems *Co-Cr-Mo* and *Ni-Cr-Mo* used in dental practice has been performed. It has been estimated that the careful process of surfaces of material leads to significant improvement of the mechanical properties for final products.

Key words: dental alloys of cobalt and nickel, the physical and mechanical properties, surface process, recycling.