

Экспериментально – лабораторное обоснование повторного использования литейных сплавов в ортопедической стоматологии.

Алтынбеков К.Д., Рузуддинов С.Р., Миргазизов М.З., Anja Sraj., Аубакиров Е.А.,
Нысанова Б.Ж., Баянбаев М.А., Алтынбекова А.К.
КазНМУ им. С. Д. Асфендиярова, модуль ортопедической стоматологии.

Ключевые слова: литейные сплавы, литейные отходы, способ рафинирования сплавов доэвтектическим способом

Тұжырым

Кобальтхром қорытпасын доэвтектикалық силуминмен тазарту әдісі технологиялық қайырымды толығымен қолдануға мүмкіндік берді. Сөйтіп, осы әдіс тіс протезінің өзіндік құнын қалыптастыруда үлкен рөл атқарды. Алынған нәтижелер доэвтектикалық силумин әдісімен кобальтхром қорытпасының алғашқы құрамының 70% -ың физикалық-механикалық қасиетін сақтауға және технологиялық қайырымның 30%-ның ортопедиялық стоматологияда қолдануға мүмкіндік беретінін көрсетті.

Резюме

Полученные результаты показали, что способ рафинирования доэвтектическим силумином дает возможность сохранить физико-механические свойства кобальтохромовых сплавов полученных из 70% первичного состава и 30% технологического возврата для использования в ортопедической стоматологии.

Summary

The way of refinement of cobalt-chrome alloys with AK - 5 allows full use of technological return that renders an essential role on formation of the cost price of manufacturing of tooth artificial limbs. The received results demonstrate that the way of refinement with AK - 5 gives the chance to keep physicomachanical properties of cobalt-chrome alloys received of 70 % of primary structure and 30 % of technological return for use in orthopedic stomatology.

В современном мире развития науки в области стоматологии, указывает на необходимость применения инновационных технологий и поиска прогрессивных методов использования конструкционных материалов. Совершенствование во многом связано с разработкой и внедрением современных высокоэффективных конструкционных материалов и технологий [1,2,3,4,5].

Неблагородные сплавы в стоматологии получили большое распространение, чем благородные, что связано с экономией сырья и их эксплуатационными свойствами [6].

В процессе литья зубных протезов образуются литейные отходы, повторное использование которых остается нерешенным вопросом в области ортопедической стоматологии.

Это послужило основанием для экспериментальной оценки более полного использования технологического возврата при изготовлении зубных протезов методом литья выполненного сотрудниками модуля ортопедической стоматологии КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова.

Материалы и методы исследования.

Для экспериментально - лабораторного обоснования по использованию технологического возврата, проведены физика - механические и химические исследования литейных сплавов I-BOND NF код регистрации № РК-МТ-5№004646., хим. состав: Co-63%, Cr-24%, Mo-3%, W-8%, Si-1%, Nb-1%, Si-1% и I-MG FH код регистраций № РК-МТ-5N004648., хим. состав: Co-62,5%, Cr-29,5%, Mo-5,5%, Si-1,2%, Mn-0,6%, C-0,3%, N -

0,2%. Отличительная особенность данных сплавов в полном отсутствии никеля. I-BOND NF предназначен для металлокерамики, I- MG FH предназначен для бюгельного протезирования.

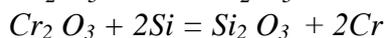
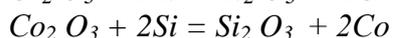
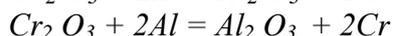
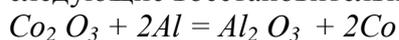
Были изготовлены опытные литейные образцы округлой формы, диаметром 1,0 см. и толщиной 0,5 см, первичные литья стандартного состава, а также с 10%, 20%, и 30% добавлением литейного возврата.

С полученными литейными образцами произвели следующие виды анализа: химический, рентгеноструктурный, металлографический, микротвердости, определение твердости, взаимодействие в агрессивных средах.

С целью установления элементного состава, проводился рентгено-флуоресцентный анализ, который осуществлялся на рентгено-флуоресцентном микроанализаторе «Фокус М2». Условия работы прибора: трубка – Mo, напряжение (кВ) – 40, ток (мА) – 75, фильтр – нет, время (сек) – 100, среда – воздух, импульс/сек – 1500, металлографический анализ проводился на оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT. Микроструктуры сплавов снимались при увеличениях 100, 200 и 500 крат. Для выявления структуры использовался травитель состава: 10 мл HNO₃ + 30 мл HCl. Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. (АО «ЛОМО» г. Санкт-Петербург). Определение твердости проводилось на твердомере КТ-7 (АО «Тогприбор» г. Иванова). Для изучения взаимодействия в агрессивных средах использовали концентрированную HNO₃, HCl и H₂SO₄.

Нами была использована технология более полного использования металлического возврата способом рафинирования кобальтохромовых сплавов доэвтектическим силумином. Способ рафинирования кобальтохромовых сплавов доэвтектическим силумином состоит в следующем:

При шихтовке садки закладывается 70% первичного материала и от 10 до 30% литников и прибылей. Плавка ведется в индукционной печи до t-1315-1365⁰С, после чего на поверхность жидкой ванны подается в виде стружки доэвтектический силумин марки АК5 с содержанием Al 95% и кремния 5%, расплав выдерживается в течение 1,5-2 мин., затем снимается шлак и производится последующая отливка. При закладке доэвтектического силумина на поверхность кобальтохромового расплава происходят следующие восстановительные реакции:



В результате данных реакций, расплав очищается от окислов, что приводит к восстановлению физико-механических свойств отливок из этого сплава

Плавку производили в индукционной печи модели «Ducatron 3» (FONOIDUC001) производство Франция при технологических параметрах, приведенных в таблице 1:

1-Технологические параметры плавки в индукционной печи

№ п\п	Марка сплава	Добавка литейного лома, в %	Температура литья, ⁰ С
1.	I-BOND NF	стандартный	1440
2.	I-BOND NF	10	1450
3.	I-BOND NF	20	1450
4.	I-BOND NF	50	1460
5.	I-MG FH	стандартный	1440
6.	I-MG FH	10	1450

7.	<i>I-MG FH</i>	20	1450
8.	<i>I-MG FH</i>	30	1460

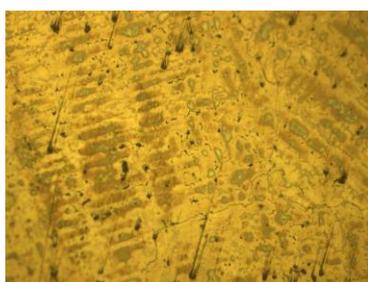
Результаты исследований экспериментальных образцов.

Литая структура твердого раствора на основе кобальта с направленно ориентированными дендритными колониями с осями первого и второго порядка. В междендритном пространстве слабо проявляется вторичная зеренная структура с мелкими полиэдрическими зёрнами (рис. 1).

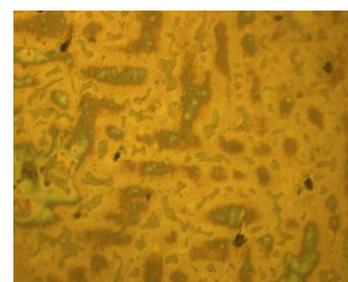
I-BOND NF (стандартная)



x100



x200



x500

Рисунок 1. Микроструктура сплава I-BOND NF (стандартная)

Микротвердость образца составляет 4016 МПа ($d_{cp}=31$) и показывает однофазность сплава.

Химический состав: *Co*-63%, *Cr*-25%, *Mo*-2,5%, *W*-8%, *Si*-1%. Проба представляет собой сплав на основе кобальта системы *Co*-*Cr* в исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $CoCr_2O_4$, $CoCrO_4$, оксиды – хрома (CrO_3 Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы чистого *Co*.

Механические свойства: плотность 8,2г/см³, твердость по Виккерсу HV 365, интервал плавления 1295-1345⁰С, температура литья 1460⁰С, предел растяжения 640МПа, Е модуль 220000Мпа, растяжение (AS) 7,5%.

Взаимодействие в агрессивных средах в концентрированной азотной кислоте (HNO_3) – не реагирует; в концентрированной соляной кислоте (HCl) – реагирует слабо окисляется, зеленоватый раствор; в концентрированной серной кислоте (H_2SO_4) – реагирует с выделением газа.

I-BOND-NF+20% литейного отхода

В структуре более четко выявляются включения светлые фазы. Фаза, по – видимому, обогащена хромом, так как по цвету совпадает с центральной частью ветвей дендритов, где концентрация хрома выше, чем на периферии. Судя по её округлой форме, она начала выделяться ещё в твёрдо – жидком состоянии. Микроструктура неоднородная, много рассеянных пор, цепочек пор и микротрещин, как правило, по ходу основных ветвей дендритов.

Микротвердость образца составляет 4288 МПа ($d_{cp}=30$).

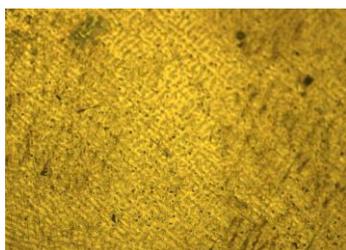
Химический состав: *Co* - 63%, *Cr*-24%, *Mo*-3%, *Si* – 1%, *Nb* – 1%, *W*-8% в исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $CoCr_2O_4$, оксиды – хрома и вольфрама (Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы *CaO* и чистого *CO*.

Механические свойства: плотность $8,2 \text{ г/см}^3$, твердость по Виккерсу HV 285, интервал плавления $1304\text{-}1369 \text{ }^\circ\text{C}$, температура литья $1480 \text{ }^\circ\text{C}$, предел растяжения 550 Мпа, E модуль 210000 Мпа , растяжение (AS) 10%.

Взаимодействие с агрессивными средами: в концентрированной азотной кислоте (HNO_3)– не реагирует; в концентрированной соляной кислоте (HCl)– не реагирует; в концентрированной серной кислоте (HSO_4)– реагирует с выделением газа.

Литая структура твердого раствора на основе кобальта, где концентрация хрома меняется по объёму материала, понижаясь в междендритном пространстве (рис. 2).

I-BOND-NF + 30%



x100



x200



x500

Рисунок 2. Микроструктура сплава I-BOND NF + 30% литейного отхода.

Микротвердость образца составляет 4016 МПа ($d_{cp}=31$)

Химический состав: Co - 63%, Cr-24%, Mo-3%, Si – 1%, Nb – 1%, W -8%. В исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – CoCo_2O_4 (Co_3O_4), CoCr_2O_4 , оксиды – хрома и вольфрама (Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы CaO и чистого CO.

Механические свойства плотность $8,2 \text{ г/см}^3$, твердость по Виккерсу HV 285, интервал плавления $1304\text{-}1369 \text{ }^\circ\text{C}$, температура литья $1480 \text{ }^\circ\text{C}$, предел растяжения 550 Мпа, E модуль 210000 Мпа , растяжение (AS) 10%.

Взаимодействие с агрессивными средами: в концентрированной азотной кислоте (HNO_3)– не реагирует; в концентрированной соляной кислоте (HCl)– не реагирует в концентрированной серной кислоте (HSO_4)– реагирует с выделением газа.

Сплав частично гомогенизировался, дендриты начинают рассыпаться, коагулировать. Обнаруживаются границы крупных зёрен извилистой формы как следы вторичной полиэдрической мелкозернистой структуры (рис.3).

I-MG FH



x100



x200



x500

Рисунок 3. Микроструктура сплава I-MG (стандартная)

Микротвердость образца составляет 4016 МПа ($d_{cp}=31$).

Химический состав: *Co*-63%, *Cr*-25%, *Mo*-2,5%, *W*-8,5%, *Si*-1%, *Nb* и *C*<1%.

Проба представляет собой сплав на основе кобальта системы *Co*-*Cr*. В исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $CoCr_2O_4$, $CoCrO_4$, оксиды – хрома (CrO_3 Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы чистого *Co*.

Механические свойства плотность 8,2г/см³, твердость по Виккерсу HV 365, интервал плавления 1295-1345⁰С, температура литья 1460⁰С, предел растяжения 640МПа, Е модуль 220000Мпа, растяжение (AS) 7,5%.

Взаимодействие в агрессивных средах: в концентрированной азотной кислоте (HNO_3) – не реагирует; в концентрированной соляной кислоте (HCl) – реагирует слабо окисляется, зеленоватый раствор; в концентрированной серной кислоте (HSO_4)– реагирует с выделением газа.

Полностью литая структура. На её фоне большие хлопьевидные включения, скорее всего шлаки (дефекты литья).

I-MG FH +20% литейного отхода

Сплав как минимум двухфазный, или даже трёхфазный. В этом образце больше хрома, и выделяется σ – фаза. В пользу такого предположения свидетельствует появление в этом образце второго максимума микротвёрдости 6170 МПа, то есть имеется новая более твёрдая фаза. Микротвердость образца составляет 4288 МПа ($d_{cp}=30$). Микротвердость включений составляет 6170 МПа ($d_{cp}=25$).

Химический состав: *Co*–62,5%, *Cr*-29,5, *Mo* – 6.5%, *Si* -1.4%, *Mn*-0.6%, *C*-0.3%, *N*-0.2%.

Проба представляет собой сплав на основе кобальта системы *Co*-*Cr* в исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $CoCr_2O_4$, $CoCrO_4$, оксиды – хрома (CrO_3 Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы чистого *Co*.

Механические свойства плотность 8,2г/см³, твердость по Виккерсу HV 365, интервал плавления 1295-1345⁰С, температура литья 1460⁰С, предел растяжения 640МПа, Е модуль 220000Мпа, растяжение (AS) 7,5%.

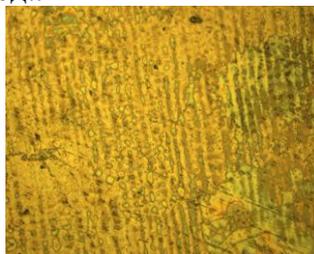
Взаимодействие в агрессивных средах: в концентрированной азотной кислоте (HNO_3)– не реагирует; в концентрированной соляной кислоте (HCl)– реагирует слабо окисляется, зеленоватый раствор; в концентрированной серной кислоте (HSO_4)– реагирует с выделением газа.

Очень высокая концентрация светлой фазы, которая вероятно является интерметаллидом. На поверхности образца наблюдаются много пор, микротрещин, и хлопьев (рис. 4).

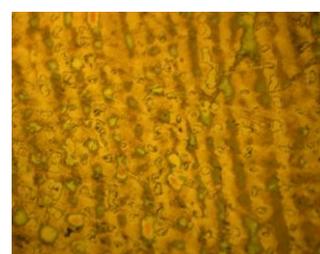
I-MG FH +30% литейного отхода



x100



x200



x500

Рисунок 4. Микроструктура сплава I-MG FH+30% литейного отхода.

Микротвердость образца составляет 4016 МПа ($d_{cp}=31$). Микротвердость включений составляет 6170 МПа ($d_{cp}=25$).

Химический состав: Co–62,5%, Cr-29.5, Mo – 6.5%, Si -1.4%, Mn-0.6%, C-0.3%, N-0.2%. Проба представляет собой сплав на основе кобальта системы Co- Cr.в исследуемом объекте основная доля приходится на связанный кобальт – $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $CoCr_2O_4$, $CoCrO_4$, оксиды – хрома (CrO_3 Cr_2O_3), кроме этого присутствуют в меньшем количестве фазы чистого Co.

Механические свойства:плотность $8,2г/см^3$, твердость по Виккерсу HV 365, интервал плавления $1295-1345^0C$, температура литья 1460^0C , предел растяжения 640МПа, E модуль 220000Мпа, растяжение (AS) 7,5%.

Взаимодействие в агрессивных средах: в концентрированной азотной кислоте (HNO_3)– не реагирует;в концентрированной соляной кислоте (HCl)– реагирует слабо окисляется, зеленоватый раствор; в концентрированной серной кислоте (H_2SO_4)– реагирует с выделением газа.

Закключение:

При отливке изделий для ортопедической стоматологии, остаются литники и прибыли, которые обрезаются, и используются вторично лишь в объеме 10% . Остальная часть литников и прибылей не используется и отправляется на утилизацию. Ограничение в повторном использовании связано с тем, что при плавке и литье образуются окислы кобальта и хрома, которые оказывают негативное воздействие на механические свойства сплавов. В тоже время конструкция литников и прибылей способствует собиранию оксидов в этой части литейной системы.

К проблеме повторной переплавки кобальтохромового сплава посвящены единичные работы [7]. Ими рассмотрена проблема повторной переплавки кобальтохромового сплава Oralium. Авторы исследований постепенно доходили до четвертой переплавки сплав с добавлением 50% нового сплава. С помощью спектрального анализа установили, что сплав Oralium можно повторно подвергать переплавке без нарушения его физических и химических свойств. Повторная переплавка сплава не приводит к уменьшению содержания в нем каких либо химических элементов.

Согласно инструкции выпускающей фирмы “INTERDENT “ сплавы I-BOND NF и I-MG FH допускается использование литейных отходов до 50%. Наши исследования показывают, что при повторном литье с применением технологического возврата желательно использовать литейные отходы от первичного литья, на что не акцентируют внимание фирмы производители стоматологических сплавов.

Таким образом, рафинирования кобальтохромовых сплавов доэвтектическим силумином позволяет широкое использование технологического возврата, что оказывает существенную роль на формирование себестоимости изготовления зубных протезов.

Полученные результаты показали, что способ рафинирования доэвтектическим силумином дает возможность сохранить физико-механические свойства кобальтохромовых сплавов полученных из 70% первичного состава и до 30% технологического возврата для использования в ортопедической стоматологии.

Литература

1. Миргазизов М.З. и др. Применение сплавов с эффектом памяти формы – М.: Медицина, 1991- С.191
2. Рузуддинов С.Р., Исендосова Г.Ш., Жаубасова А.Ж. Материаловедение в ортопедической стоматологии. - Алматы, 2010. – С.193.
3. Алтынбеков К.Д. Тіс протездерін дайындауда қолданылатын құрал-жабдықтар мен материалдар – Алматы, 2008. -380 бет.
4. Попков В.А., Нестерова О.В., Решетняк В.Ю., Аверцева И.Н. Стоматологическое материаловедение –М. МЕДаресс-информ. 2006.-С.23-52
5. Жолудев Е.Н. Металлы и сплавы применяемые в ортопедической стоматологии. Екатеринбург, 1995-С.70
6. Lenz E., Perspektiven des Einsatzes von, Nichtedelmetalllegierungen. Zahntechnik, 1985, 26, №6, 258-260
7. Krskova M., Langer K., Slosarcik V., Problematika prestavoini kobalt – Chromovich slitin. Prakt.zubnilek., 1987,35,№9, 271-278..