

Karolina BEER-LECH
Barbara SUROWSKA

RESEARCH ON RESISTANCE TO CORROSIVE WEAR OF DENTAL CoCrMo ALLOY CONTAINING POST-PRODUCTION SCRAP

BADANIE ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE KOROZYJNE STOMATOLOGICZNEGO STOPU CoCrMo ZAWIERAJĄCEGO ZŁOM POPRODUKCYJNY*

Use of metal base dental prostheses is accompanied by not only wear due to biomechanical loads that occur during the process of chewing, but also by corrosive wear occurring in aggressive oral environment. Corrosive wear of metal elements of prosthesis may result in excluding it from further use by the occurrence of allergic or even carcinogenic reactions in patient, resulting from the release of toxic metal ions into the body. A common practice in prosthetic laboratories used in order to reduce production costs of dental prostheses is using so-called post-production scrap to subsequent castings. This scrap constitute the elements of casting channels, defectively made skeletons of prostheses or metal residues after prosthetic treatment. Use of post-production scrap to manufacture components to fulfill such high performance criteria (presence of complex biomechanical loads), and in particular taking into account the evaluation of biocompatibility, is the subject of discussion not only in the environment of scientists, but also the producers of dental alloys. The aim of the study was to investigate resistance to corrosive wear of dental cobalt alloy containing post-production scrap. The commercial dental alloy Wironit extra-hard with cobalt matrix has been used in this research. The study was based on a conducted polarity by means of potentiodynamic method in a solution of artificial saliva. Tested alloy samples, containing different percentage intake of post-production scrap, were cast by two casting methods - centrifugal and vacuum-pressure. Average values of parameters of Wironit extra - hard alloy resistance to corrosive wear: corrosion potential – E_{cor} , corrosion current I_{cor} , polarisation resistance R_{pol} and pitting potential – E_{pit} were determined. In order to assess alloy surface after corrosion microscopic observation was made. The results of research confirm high resistance of alloy to corrosive wear in environment of artificial saliva. Castings made using centrifugal methods provide lower current density in the passive state than those carried out by vacuum – pressure method, which suggests greater durability of passive layer confirmed by analysis of microstructure of samples after corrosion. Determination of correlation between content of post-production scrap and resistance to corrosion is ambiguous.

Keywords: corrosive wear, cobalt alloys, post-production scrap.

Eksploatacji stomatologicznych protez na podbudowie metalowej towarzyszy nie tylko zużycie wskutek obciążeń biomechanicznych, występujących podczas procesu żucia, ale również zużycie korozyjne mające miejsce w agresywnym środowisku jamy ustnej. Zużycie korozyjne metalowych elementów protezy skutkować może wyłączeniem jej z dalszego użytkowania wskutek wystąpienia u pacjenta reakcji alergicznych lub nawet nowotworowych, będących rezultatem uwalniania do organizmu toksycznych jonów metali. Częstą praktyką w laboratoriach protetycznych stosowaną w celu obniżania kosztów produkcji protez jest stosowanie tzw. złomu poprodukcyjnego do kolejnych odlewów. Złom ten stanowią elementy kanałów odlewniczych, wadliwie wykonane szkielety protez bądź metalowe pozostałości po obróbce protetycznej. Zastosowanie złomu poprodukcyjnego do wytwarzania elementów mających spełniać tak wysokie kryteria eksploatacyjne (występowanie złożonego stanu obciążeń biomechanicznych), a zwłaszcza biorąc pod uwagę ocenę biokompatybilności otrzymanych wyrobów, jest tematem dyskusyjnym nie tylko w środowisku naukowców, ale również i samych producentów stopów stomatologicznych. Celem pracy było zbadanie odporności na zużycie korozyjne stomatologicznego stopu kobaltu zawierającego złom poprodukcyjny. Do badań zastosowano komercyjny stop stomatologiczny Wironit extra – hard na osnowie kobaltu. Badanie polegało na przeprowadzeniu polaryzacji metodą potencjodynamiczną w środowisku roztworu sztucznej śliny. Próbkę stopu poddane badaniu, zawierające różny udział procentowy złomu poprodukcyjnego, odlane zostały dwiema metodami odlewniczymi - odśrodkową i próżniowo-ciśnieniową. Wyznaczono średnie parametrów określających odporność stopu Wironit extra – hard na zużycie korozyjne: potencjał korozji – E_{kor} , prąd korozji I_{kor} , opór polaryzacyjny R_{pol} i potencjał przebicia – E_{pit} . W celu oceny powierzchni stopu po korozji dokonano obserwacji mikroskopowych. Wyniki badań potwierdzają dużą odporność stopu na zużycie korozyjne w środowisku sztucznej śliny. Odlewy wykonane za pomocą metody odśrodkowej cechują się niższą gęstością prądu w stanie pasywnym niż te wykonane metodą próżniowo – ciśnieniową, co sugeruje większą trwałość warstwy pasywnej potwierdzoną analizą mikrostruktury próbek po korozji. Wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością złomu poprodukcyjnego a odpornością na korozję jest niejednoznaczne.

Słowa kluczowe: zużycie korozyjne, stopy kobaltu, złom poprodukcyjny.

(*) Tekst artykułu w polskiej wersji językowej dostępny w elektronicznym wydaniu kwartalnika na stronie www.ein.org.pl

1. Introduction

CoCrMo alloys are some of the most popular alloys used in medical implants [8], and skeletal dentures but due to a combination of good mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility and favorable price and easy-to-treatment [3, 19].

Metal base skeletal dentures properties and their design would have a significant impact on their durability during their maintenance in the oral cavity [2]. Use of metal skeletons of dentures is accompanied not only by wear of fixing elements of prosthesis due to biomechanical loads that occur during the process of chewing, but also corrosive wear occurring in aggressive oral environment. Corrosive wear of prosthesis may result in excluding it from further use by the occurrence of allergic or even carcinogenic reactions in patient, resulting from the release of toxic metal ions into the body.

A common practice in prosthetic laboratories, allowing for a substantial reduction in the manufacturing cost of dentures, is the use of metals or their alloys, which has already been used in casting process [20, 21]. In the production process of metal skeletons of prostheses is produced a significant amount of post-production scrap constituting very often badly made castings, casting channels or which is residues after dental treatment. Use of post-production scrap to manufacture components to fulfill such high performance criteria of mechanical resistance (presence of state of complex biomechanical loads), and in particular taking into account the evaluation of biocompatibility, is the subject of discussion not only in the environment of scientists, but also the producers of dental alloys. Literature data indicate that performance characteristics of alloys containing post-production scrap may vary from factory alloys [1, 4, 6, 7, 11, 18]. Authors of research sometimes observe a change in chemical composition of alloy [4, 6] after use of secondary casting. These changes may affect connection strength of alloy with dental porcelain [11, 18], as well as affecting the growth of cytotoxicity of alloys [1] and affect the corrosion resistance [7].

Many manufacturers of dental alloys permit implementation of recasting, but with not less than 50% of intake of new material, provided that all the material must be from the same batch. Also, there is a manufacturer group, who does not allow recasting materials, or gives no information on the use of such dental alloys.

Corrosive wear of cobalt alloys as biomaterials was already the subject of many scientific studies, but mostly in the context of alloys intended for knee and hip joints implants, e.g. [5, 8, 17]. There is also a considerable group of research dealing with corrosive resistance of dental cobalt alloys, e.g. [12, 16].

Negligible number of research concerns the impact of addition of post-production scrap or secondary casting of metal on the resistance to corrosive wear [7, 9]. Furthermore, the views of authors of research on the prevalence of potential changes in resistance to corrosion, after applying in castings recasted materials, are contradictory.

The aim of the study was to investigate resistance to corrosive wear of dental cobalt alloy containing post-production scrap and identifying the impact of casting method on this type of wear.

2. Materials and methods

For research was applied commercial dental alloy – Wironit extra – hard from Bego Co. with the following chemical composition (by mass) – specified by the manufacturer: Co – 63 %, Cr – 30,01 %, Mo – 5.0 %, Si – 1.1 %, Mn, C<1.

From the alloy were cast samples in form of cylinders with a diameter of 5 mm. Precision casting technique by method of melt models was implemented. The silicone wax model primed with acrylic resin was placed in metal ring and

primed with refractory ceramic material (the so-called covering) with trade name Wirovest by Bego. After drying wax was melt in an oven at temperature of 523 K, then a form was heated to a temperature of 1223 K to sinter the form, to burn rests of wax and remove gases. The inductively melt inserts were cast by two methods: vacuum - pressure in Nautilus Bego device (samples marked with PC) and centrifugal in Rotocast casting machine by Roco Dental Equipment (samples marked with W). Ceramic crucibles were used. The casting temperature was in line with the alloy manufacturer's recommendations. For both methods it was 1693 K. Made casts contained respectively 0, 50 and 100% of factory alloy, supplemented with a sufficient amount of post-production scrap. The marking of samples is given in Table 1.

Table 1. The marking of samples for testing

No.	Casting method - vacuum - pressure	Casting method - centrifugal	Sample determination / the content of factory alloy
1.	0_PC	0_W	A sample containing 100% of post-production scrap
2.	50_PC	50_W	A sample containing 50% of factory alloy and 50% of post-production scrap
3.	100_PC	100_W	A sample containing 100% of factory alloy

The surface of the samples before the test has been subjected to a treatment consisting of grinding with abrasive papers of gradation equal to 220–1200 on rotary grinders and then mechanical polishing on diamond discs by Buehler with use of dedicated diamond suspensions MetaDi one by one (9 μm and 3 μm) and colloidal silica ~ 0.05-mm MasterMet), cleaning in ultrasonic washer in ethanol and dried with compressed air.

An assessment of resistance to corrosive wear was conducted by electrochemical method supported with quality observations of surface. For corrosive measurements was used electrochemical test-kit ATLAS 0531, consisted of potentiostat – galvanostat controlled by a computer and trielectrode electrochemical vessel placed in a Faraday cage. Trielectrode electrochemical vessel consisted of the tested electrode, which was consecutive samples of Wironit extra – hard alloy, a platinum auxiliary electrode and saturated calomel reference electrode with electrolytic bridged finished with a Luggin's capillary. In addition, this kit was equipped with a heater with thermostat and electromagnetic stirrer allowing to maintain temperature of measuring environment at a constant level of 310K (37°C) with a measuring accuracy of $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Measurement was taken in a solution environment of artificial saliva [14], the composition of which is given in Table 2.

During the tests current-voltage characteristics were recorded. Polarization was carried out with a speed change of potential equal to 1 mV/s in respect of the value of potential from -1000 to +1200mV. To determine characteristic values of E_{cor} , I_{cor} , R_{pol} and E_{pit} was used Atlas Lab software. It can be used to calculate the polarisation resistance from a sector of a curve along with corrosion potential, Tafel constants b_a and b_c , corrosion potential E_{cor} and corrosion current I_{cor}

Table 2. The composition of artificial saliva solution per 1 dm³ of solution

The composition of artificial saliva solution:	The amount in the solution [g]:
NaCl	0,4
KCl	0,4
NaH ₂ PO ₄ × H ₂ O	1,35
NaH ₂ P	0,78
Na ₂ S × 9 H ₂ O	0,005

and plotting Tafel curves. In addition, from polarisation curves, using „extrapolation” option was determined pitting potential E_{pit} . The average values for series of measurements were calculated using a modulus for mathematical analysis.

In addition, in order to compare the state of surface of the samples before and after corrosive was conducted microscopic observation using metallographic optical microscope Nikon MA100.

3. The results of research and discussion

The results of research (Figure 1 and 2, Table 3) show that Wironit extra-hard alloy has a very good ability to passivation expressed by broad passive area and low density of passivation current. In Figures 1 and 2 are presented the representative polarisation curves of Wironit extra – hard alloy samples carried out without the addition of post-production scrap. A similar shape of curves was also registered for samples containing post-production scrap.

Table 3 shows the results of the tests containing average values of the corrosion potential E_{cor} , corrosion current I_{cor} , polarisation resistance R_{pol} and potential, above which were formed corrosion pits (of pitting potential) E_{pit} .

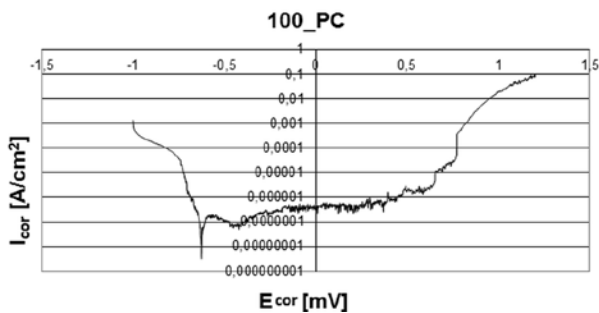


Fig. 1. The example of polarisation curve for sample 100_PC

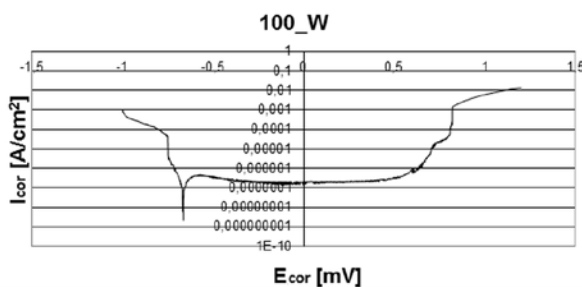


Fig. 2. The example of polarisation curve for sample 100_W

Table 3. The results of the tests of electrochemical corrosion of Wironit extra - hard alloy

The content of manufacturing alloy [%]	\bar{E}_{cor} [mV]	\bar{I}_{cor} [A/cm ²]	\bar{R}_{pol} [Ω*cm ²]	\bar{E}_{pit} [mV]
0_PC	-673	$6,29 \cdot 10^{-7}$	57 667	442
50_PC	-486	$13,8 \cdot 10^{-7}$	152 850	593
100_PC	-561	$8,38 \cdot 10^{-7}$	90 125	603
0_W	-674	$14,4 \cdot 10^{-7}$	56 000	623
50_W	-406	$6,19 \cdot 10^{-7}$	196 000	620
100_W	-583	$5,92 \cdot 10^{-7}$	141 000	600

Data in Table 3 and in Figures 3 and 4 indicate the existence of differences in corrosive resistant of Wironit extra – hard alloy samples cast using two methods: vacuum-pressure and centrifugal, containing varying amounts of post-production scrap. Castings made by centrifugal method are characterized with greater durability of passive layer expressed by the lower current density in the passive state. These results do not confirm observation [13, 15], that the marginal impact on dental alloys corrosion resistance has the casting method used, and only chemical composition of these alloys decide on their resistance to corrosive wear. Comprehensive research of macro- and microstructure of castings described by the author in earlier publications [3, 20] indicate, however, the observed dependence of corrosion liability from a macro- and microstructure of alloys.

However, determining the best resistance of Wironit extra - hard alloy to corrosive wear due to the content of manufacturing alloy and post-production alloy is not clear.

Due to the corrosion potential the best parameters (the highest value of E_{cor}) show castings containing 50% of factory alloy with corrosion potential E_{cor} equal to -486 mV for 50_PC and -406 mV for 50_W. The next in order are castings made of factory alloys, the smallest values of the corrosion potential has been reported for samples from both methods performed fully from post-production scrap. However, taking into account the value of the corrosion current I_{cor} most favourable properties indicate successively castings 100_W, where I_{cor} is $5,92 \cdot 10^{-7}$ A/cm², 50_W ($I_{cor} = 6,19 \cdot 10^{-7}$ A/cm²) and 0_PC ($6,29 \cdot 10^{-7}$ A/cm²). Polarization resistance of vacuum-pressure and centrifugal method showed the highest value for samples containing 50% of factory alloy, while average the greatest pitting potential E_{pit} for vacuum-pressure method for samples 100_PC – 603 mV, and for centrifugal method for samples 0_W – 623mV.

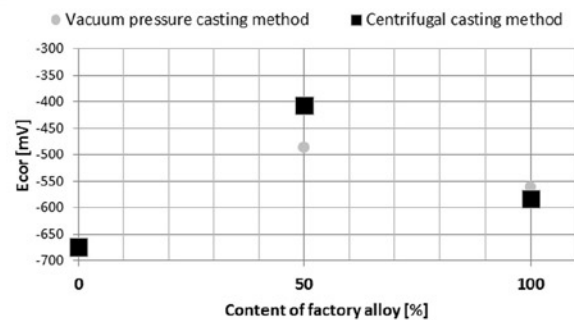


Fig. 3. The value of mean corrosion potential for samples with different content of factory alloy made by vacuum – pressure and centrifugal method

Figure 5 shows dendritic microstructure of samples without addition of post-production scrap cast by vacuum – pressure and centrifugal method. In the structure have been found casting defects (5a and b) in form of porosity. Microstructures of the same casts after corrosive research are shown in Figure 6. The dendritic structure of samples after the test has been more highlighted. Present passive layer, particularly clearly visible in Figure 6a, is not continuous.

The casting defects occurring in the structure contribute to the development of surface, ingress of aggressive environment and make difficult uniform deposition of passive layer being a cause of increased corrosion, what is known from the literature [10]. Also interdendritic segregations in block form are described in greater detail in [20], not covered with oxide layer due to difference of potentials, may initiate the occurrence of corrosion pits.

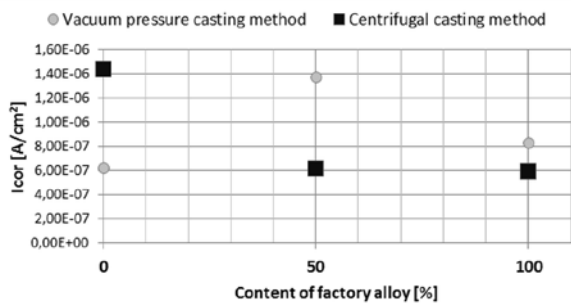


Fig. 4. The value of mean corrosion current for samples with different content of factory alloy made by vacuum – pressure and centrifugal method

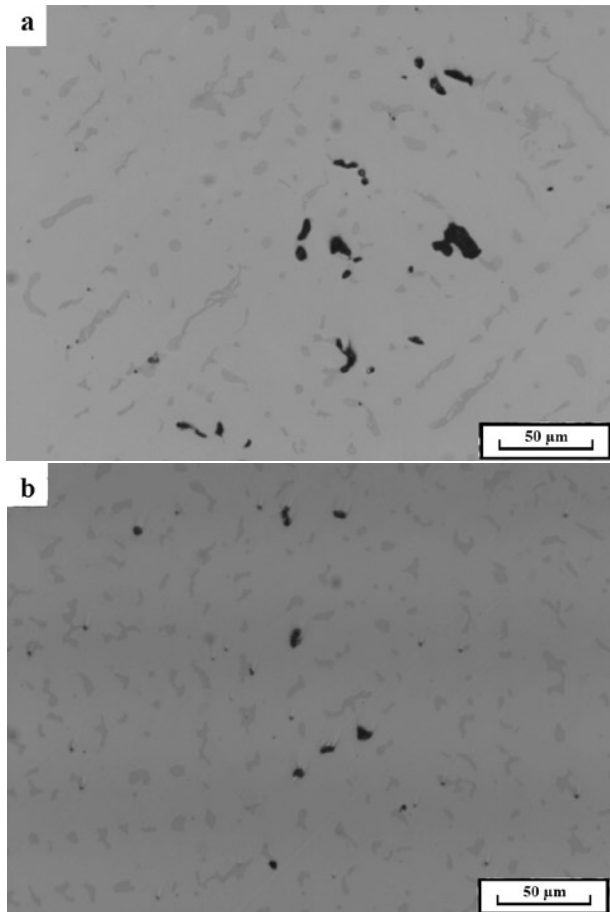


Fig. 5. The microstructure of Wironit extra – hard alloy before the test: a) the sample 100_PC; b) the sample 100_W

Observations of samples indicate the occurrence of corrosion pits and damage to the surface in form of intergranular corrosion (the darkest areas in the figures). These pits, created after a pitting of passive layer, occur on the borders of block precipitates (Figure 6a and b), in these precipitates (6b) and in the interdendritic areas along continuous precipitates (Figure 6b). This is most likely related to chromium zone segregation in the samples. This element, responsible for corrosion resistance in Co-Cr -Mo alloys, in accordance with the results [12], dominates in the block precipitates, as shown by previous research of the authors [20], while the boundaries between precipitates and matrix are depleted in this element. Greater number of pits was observed for vacuum-pressure method, which is consistent with the results of electrochemical measurements.

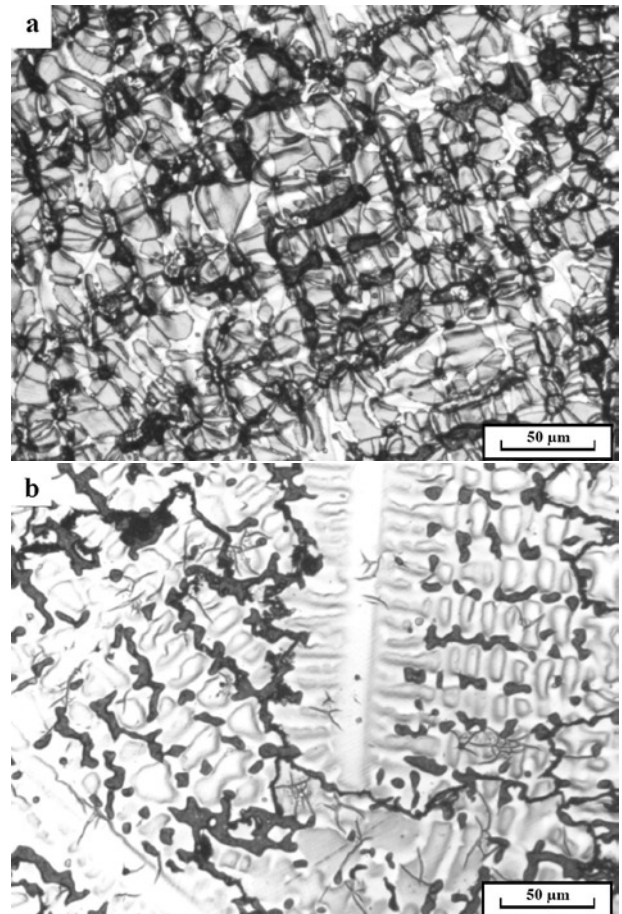


Fig. 6. The microstructure of Wironit extra-hard alloy after the test on electrochemical corrosion: a) the sample 100_PC; b) the sample 100_W

The presented results confirm that problem of resistance changes to corrosive wear of dental CoCrMo alloys after applying of post-production scrap is a complex issue and worth further research in order to obtain convincing proof whether implementation of recastings has actually a significant effect on dental alloys corrosion resistance, as pointed out [7] or rather marginal [9].

4. Conclusions:

Research on resistance to corrosive wear of Wironit extra - hard alloy showed high resistance of alloy to electrochemical corrosion in artificial saliva solution. This alloy has a very good passivation ability, and broad passive area, and low current density in the passive state. Castings made using the centrifugal method demonstrate higher durability of passive layer expressed by lower passivation current than castings made by vacuum pressure method. However, determination of dependence of resistance of Wironit extra - hard alloy to corrosive wear from manufacturing alloy content and post-production scrap is not possible without taking into account other factors (changes of chemical composition, microstructure, macrostructure).

Acknowledgements:

The paper was created in the course of the project of National Science Center „Preludium” No. 2011/01/N/ST8/07774. Authors are grateful for Professor Janusz Borowicz, MD, Ph.D. for assistance in preparation of samples for testing.

References

1. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2005; 93: 158-163.
2. Beer K, Pałka K, Surowska B, Walczak M, A Quality assessment of casting dental prosthesis elements. *Eksplloatacja i Niezawodność - Maintenance and Reliability* 2013; 3(15): 230-236.
3. Büscher R, Täger G, Dudziński W, Gleising B, Wimmer MA, Fischer A. Subsurface microstructure of metal-on-metal hip joints and its relationship to wear particle generation. *Journal of Biomedical Materials Research* 2004; 72B(1): 206-214.
4. Harcourt HJ. The remelting of cobalt-chromium alloys. *British Dental Journal*. 1962; 6: 198-204.
5. Hodgson AWE, Kurz S, Virtanen S, Fervel V, Olsson COA, Mischler S. Passive and transpassive behavior of CoCrMo in simulated biological solutions. *Electrochimica Acta* 2004; 49: 2167-2178.
6. Hong J, Razoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of palladium-silver porcelain alloy. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1986; 55: 420-425.
7. Horosawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. *Dental Materials*, 2004; 4(20): 352-357.
8. Julian LC, Munoz A.I. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids. *Tribology International* 2011; 44: 318-329.
9. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *International Dental Journal* 1995; 45: 209-217.
10. Kim SJ, Ko Y-M, Choe H-C. Pitting corrosion of TiN coated dental cast alloy with casting methods. *Advanced Materials Research*. 2007 17(15): 164-168.
11. Lopes MB, Consani S, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L. Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2005; 5(94): 430-434.
12. Mareci D, Nemtoi Gh, Aelenei N, Bocanu C. The electrochemical behavior of various non-precious Ni and Co based alloys in artificial saliva, *European Cells and Materials* 2005; 10: 1-7.
13. Mülders C, Darwisch M. and Holze R. The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: An in vitro study. *Journal of Oral Rehabilitation* 1996; 23: 825-831.
14. PN-EN ISO 10271:2012. *Stomatologia – Metody badania korozji materiałów metalowych*.
15. Saji VS, Choe H-Ch. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009; 19: 785-790.
16. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues [J], *Dental Materials* 2002; 18: 396-406.
17. Sinnett – Jones PE, Wharton JA, Wood RJK. Micro-abrasion-corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments. *Wear* 2005; 259: 898-909.
18. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. *Journal of Prosthetic Dentistry* 2009; 3(102): 165-171.
19. Vidal VC, Munoz IA. Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science* 2008; 50:1954-1961.
20. Walczak M. Beer K. Surowska B. Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2012; 12: 171-177.
21. Walczak M. Pieniak D. Niewczas AM. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. *Eksplloatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2014; 2(16): 330-336.

Karolina BEER-LECH**Barbara SUROWSKA**

Department of Materials Engineering

Faculty of Mechanical Engineering

Lublin University of Technology

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, Poland

E-mails: k.beer@pollub.pl, b.surowska@pollub.pl

Mgr inż. Karolina Beer – Lech

Prof. dr hab. Barbara Surowska

Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Mechaniczny
Politechnika Lubelska
Nadbystrzycka 36, 20-816 Lublin, Polska
E-mail: k.beer@pollub.pl, b.surowska@pollub.pl

Badanie odporności na zużycie korozyjne stomatologicznego stopu CoCrMo zawierającego złom poprodukcyjny

Streszczenie: Eksploatacji stomatologicznych protez na podbudowie metalowej towarzyszy nie tylko zużycie wskutek obciążeń biomechanicznych, występujących podczas procesu żucia, ale również zużycie korozyjne mające miejsce w agresywnym środowisku jamy ustnej. Zużycie korozyjne metalowych elementów protezy skutkować może wyłączeniem jej z dalszego użytkowania wskutek wystąpienia u pacjenta reakcji alergicznych lub nawet kancerogennych, będących rezultatem uwalniania do organizmu toksycznych jonów metali.

Częstą praktyką w laboratoriach protetycznych stosowaną w celu obniżania kosztów produkcji protez jest stosowanie tzw. złomu poprodukcyjnego do kolejnych odlewów. Złom ten stanowią elementy kanałów odlewniczych, wadliwie wykonane szkielety protez bądź metalowe pozostałości po obróbce protetycznej. Zastosowanie złomu poprodukcyjnego do wytwarzania elementów mających spełniać tak wysokie kryteria eksploatacyjne (występowanie złożonego stanu obciążeń biomechanicznych), a zwłaszcza biorąc pod uwagę ocenę biokompatybilności otrzymanych wyrobów, jest tematem dyskusyjnym nie tylko w środowisku naukowców, ale również i samych producentów stopów stomatologicznych.

Celem pracy było zbadanie odporności na zużycie korozyjne stomatologicznego stopu kobaltu zawierającego złom poprodukcyjny.

Do badań zastosowano komercyjny stop stomatologiczny Wironit extra – hard na osnowie kobaltu. Badanie polegało na przeprowadzeniu polaryzacji metodą potencjodynamiczną w środowisku roztworu sztucznej śliny. Próbki stopu poddane badaniu, zawierające różny udział procentowy złomu poprodukcyjnego, odlane zostały dwiema metodami odlewniczymi - odśrodkową i próżniowo-ciśnieniową.

Wyznaczono średnie wartości parametrów określających odporność stopu Wironit extra – hard na zużycie korozyjne: potencjał korozji – E_{kor} , prąd korozji I_{kor} , opór polaryzacyjny R_{pol} i potencjał przebicia – E_{pit} . W celu oceny powierzchni stopu po korozji dokonano obserwacji mikroskopowych.

Wyniki badań potwierdzają dużą odporność stopu na zużycie korozyjne w środowisku sztucznej śliny. Odlewy wykonane za pomocą metody odśrodkowej cechują się niższą gęstością prądu w stanie pasywnym niż te wykonane metodą próżniowo – ciśnieniową, co sugeruje większą trwałość warstwy pasywnej potwierdzoną analizą mikrostruktury próbek po korozji. Wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością złomu poprodukcyjnego a odpornością na korozję jest niejednoznaczne.

Słowa kluczowe: zużycie korozyjne, stopy kobaltu, złom poprodukcyjny

1. Wstęp

Stopy CoCrMo są jednymi z najpopularniejszych stosowanych na implanty medyczne [8] i szkieletowe protezy dentystryczne ze względu na kombinację dobrych właściwości

mechanicznych, odporności na korozję i biokompatybilności oraz korzystną cenę i łatwość obróbki [3,19].

Właściwości szkieletowych protez stomatologicznych na podbudowie metalowej oraz ich konstrukcja mają istotny wpływ na ich trwałość podczas eksploatacji w jamie ustnej [2]. Eksploatacji metalowych szkieletów protez stomatologicznych towarzyszy nie tylko zużycie elementów mocujących protezy z powodu obciążeń biomechanicznych występujących podczas procesu żucia, ale również zużycie korozyjne mające miejsce w agresywnym środowisku jamy ustnej. Zużycie korozyjne protezy skutkować może wyłączeniem jej z dalszego użytkowania wskutek wystąpienia u pacjenta reakcji alergicznych lub nawet nowotworów będących rezultatem uwalniania do organizmu toksycznych jonów metali.

Częstą praktyką w laboratoriach protetycznych, pozwalającą na znaczne obniżenie kosztów produkcji protez stomatologicznych, jest stosowanie metali lub ich stopów, które już raz były użyte w procesie odlewania [20,21]. W procesie produkcji metalowych szkieletów protez powstaje znaczna ilość złomu poprodukcyjnego stanowiącego często wadliwie wykonane odlewy, kanały odlewnicze bądź też będącego pozostałością po obróbce protetycznej. Zastosowanie złomu poprodukcyjnego do wytwarzania elementów mających spełniać wysokie kryteria wytrzymałości mechanicznej (występowanie złożonego stanu obciążeń biomechanicznych), a zwłaszcza biorąc pod uwagę ocenę biokompatybilności otrzymanych wyrobów jest tematem dyskusyjnym nie tylko w środowisku naukowców, ale również i samych producentów stopów stomatologicznych. Dane literaturowe wskazują, że właściwości eksploatacyjne stopów z dodatkiem złomu poprodukcyjnego mogą się różnić od stopów fabrycznie nowych [1,4,6,7,11,18]. Autorzy prac badawczych niekiedy obserwują zmianę w składzie chemicznym stopu [4,6] po zastosowaniu wtórnych przetopień. Zmiany te mogą determinować wytrzymałość połączenia stopu z porcelaną dentystyczną [11,18], a także rzutować na wzrost cytotoksyczności stopów [1] i wpływać na odporność korozyjną [7].

Wielu producentów stopów dentystycznych dopuszcza stosowanie przetopów wtórnych, ale z nie mniej niż 50% udziałem materiału nowego i z zastrzeżeniem, że cały materiał musi pochodzić z tej samej partii. Istnieje też grupa producentów, która nie dopuszcza materiałów powtórnie przetopionych, bądź nie podaje żadnych informacji na ten temat.

Zużycie korozyjne stopów kobaltu jako biomateriałów było już przedmiotem wielu badań naukowych, ale głównie w kontekście stopów przeznaczonych na implanty stawów kolanowych i biodrowych, np. [5,8,17]. Jest też znaczna grupa prac traktująca o odporności korozyjnej stomatologicznych stopów kobaltu, np. [12,16].

Znikoma liczba badań dotyczy natomiast wpływu dodatku złomu poprodukcyjnego czy wtórnego przetapiania metalu na odporność na zużycie korozyjne [7,9]. Ponadto opinie autorów prac badawczych na temat występowania potencjalnych zmian w odporności na korozję, po zastosowaniu w odlewach materiałów z powtórnego przetopu, są przeciwstawne.

Celem pracy było zbadanie odporności na zużycie korozyjne stomatologicznego stopu kobaltu zawierającego złom poprodukcyjny oraz określenie wpływu metody odlewania na ten typ zużycia.

2. Materiał i metody

Do badań zastosowano komercyjny stop stomatologiczny Wironit extra – hard firmy Bego o następującym składzie chemicznym (masowo) - podanym przez producenta: Co 63%, Cr 30,01%, Mo 5,0%, Si 1,1%, Mn, C<1.

Ze stopu odlano próbki w formie walców o średnicy 5 mm. Zastosowano technikę odlewania precyzyjnego metodą wytapianych modeli. Woskowy model silikonowy zalewany tworzywem akrylowym umieszczony był w pierścieniu metalowym i zalewany ceramicznym

materiałem ogniotrwałym (tzw. masą osłaniającą) o nazwie handlowej Wirovest firmy Bego. Po wysuszeniu wosk wytapiano w piecu w temperaturze 523 K, następnie formę nagrzewano do temperatury 1223 K celem spieczenia formy, wypalenia resztek wosku i usunięcia gazów. Stopione indukcyjnie wsady odlewane były dwoma metodami: próżniowo – ciśnieniową w urządzeniu Nautilus firmy Bego (próbki oznaczone symbolem PC) i odśrodkową w odlewarce Rotocast firmy Roco Dental Equipment (próbki oznaczone symbolem W). Stosowano tygle ceramiczne. Temperatura odlewania była zgodna z zaleceniami producenta stopu. Dla obu metod wynosiła ona 1693 K. Wykonane odlewy zawierały odpowiednio 0, 50 i 100% stopu fabrycznie nowego, uzupełnionego odpowiednią ilością złomu poprodukcyjnego. Oznaczenie próbek podano w Tabeli 1.

Tabela 1 Oznaczenie próbek do badania

Lp.	Metoda odlewania –próżniowo -ciśnieniowa	Metoda odlewania - odśrodkowa	Oznaczenie próbki / zawartość stopu fabrycznego
1.	0_PC	0_W	Próbka zawierająca 100% złomu poprodukcyjnego
2.	50_PC	50_W	Próbka zawierająca 50% stopu fabrycznego i 50% złomu poprodukcyjnego
3.	100_PC	100_W	Próbka zawierająca 100% stopu fabrycznego

Powierzchnia próbek przed badaniem została poddana obróbce polegającej na szlifowaniu papierami ściernymi o gradacji 220-1200 na szlifierkach rotacyjnych oraz następnie polerowaniu mechanicznym na tarczach diamentowych firmy Buehler z użyciem dedykowanych zawieszin diamentowych kolejno MetaDi (9 μ m i 3 μ m) oraz krzemionki koloidalnej ~0.05- μ m MasterMet), oczyszczeniu w myjce ultradźwiękowej w alkoholu etylowym oraz suszeniu sprężonym powietrzem.

Ocenę odporności na zużycie korozyjne dokonano metodą elektrochemiczną wspartą obserwacjami jakościowymi powierzchni. Do pomiarów korozyjnych zastosowano zestaw do badań elektrochemicznych ATLAS 0531, w którego skład wchodził potencjostat – galwanostat sterowany komputerem oraz trójelektrodowe naczynie elektrochemiczne umieszczone w puszcze klatce Faradaya. Trójelektrodowe naczynie elektrochemiczne składało się z badanej elektrody, którą stanowiły kolejne próbki stopu Wironit extra – hard, platynowej elektrody pomocniczej oraz nasyconej kalomelowej elektrody odniesienia z mostkiem elektrolitycznym zakończonym kapilarą Luggina. Ponadto zestaw ten wyposażony był w grzałkę z termostatem i mieszadłem elektromagnetycznym pozwalającą utrzymać temperaturę środowiska pomiarowego na stałym poziomie 310K (37 °C) z dokładnością pomiarową $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Pomiar odbywał się w środowisku roztworu sztucznej śliny [14], której skład zamieszczony został w Tabeli 2.

Tabela 2. Skład roztworu sztucznej śliny w przeliczeniu na 1 dm³ roztworu

Skład roztworu sztucznej śliny:	Ilość w roztworze [g]:
NaCl	0,4
KCl	0,4
NaH ₂ PO ₄ x H ₂ O	1,35
NaH ₂ P	0,78
Na ₂ S x 9 H ₂ O	0,005

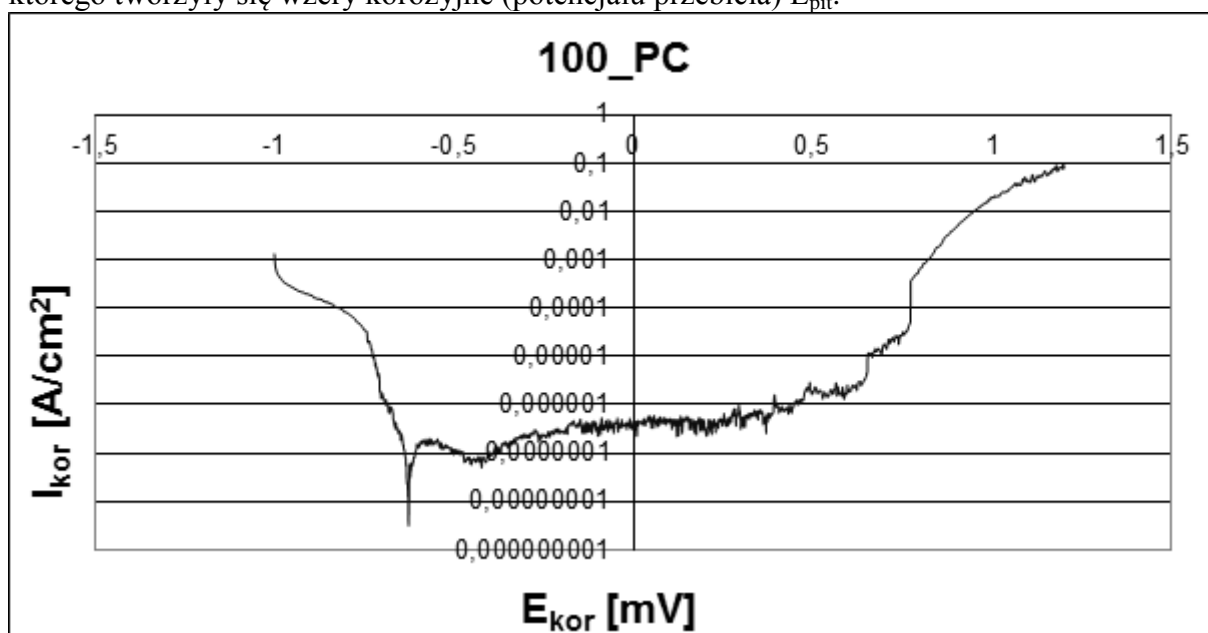
Podczas badań rejestrowano charakterystyki prądowo – napięciowe. Polaryzację przeprowadzono przy szybkości zmiany potencjału 1 mV/s w zakresie wartości potencjału -1000 ÷ +1200mV. Do wyznaczenia charakterystycznych wartości E_{kor} , I_{kor} , R_{pol} oraz E_{pit} zastosowano oprogramowanie Atlas Lab. Umożliwia ono obliczenie oporu polaryzacyjnego z wycinka krzywej w otoczeniu potencjału korozji, stałych Tafela b_a i b_c , potencjału korozji E_{kor} i prądu korozji I_{kor} oraz wykreślenie krzywych Tafela. Ponadto z krzywych polaryzacyjnych wykorzystując opcję „ekstrapolacja” wyznaczono potencjał przebicia E_{pit} . Średnie wartości dla serii pomiarów obliczono wykorzystując moduł do analizy matematycznej.

Ponadto w celu porównania stanu powierzchni próbek przed i po zużyciu korozyjnym wykonano obserwację mikroskopową za pomocą metalograficznego mikroskopu świetlnego Nikon MA100.

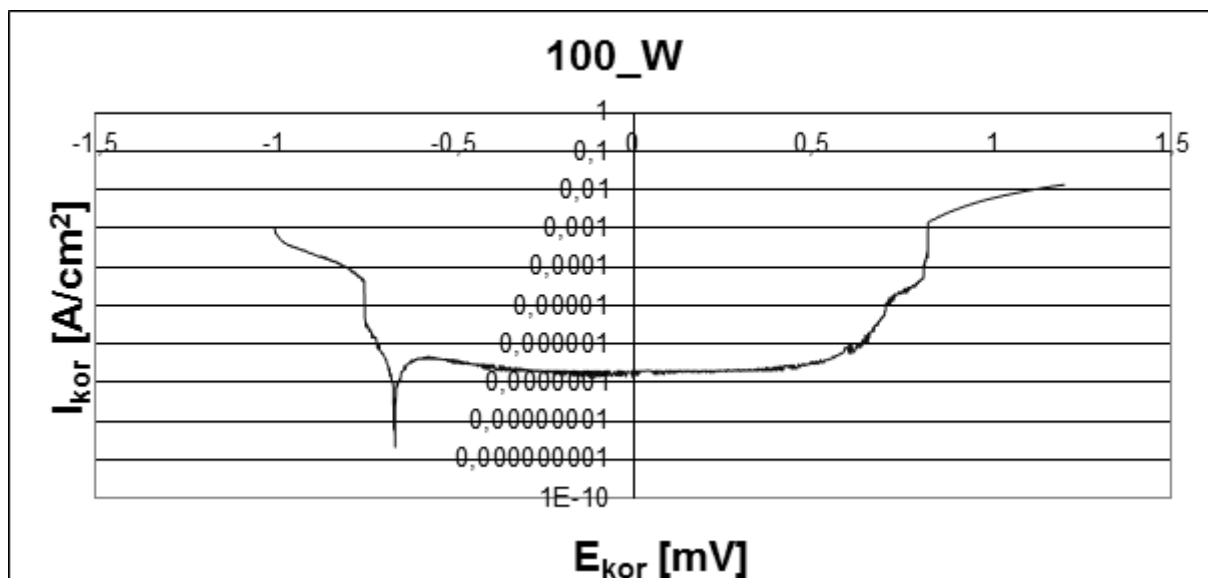
3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań (Tabela 3, Rysunek 1,2) pokazują że stop Wironit extra-hard cechuje się bardzo dobrą zdolnością do pasywacji wyrażoną szerokim obszarem pasywnym i niską gęstością prądu pasywacji. Na Rysunkach 1 i 2 przedstawione zostały reprezentatywne krzywe polaryzacyjne stopu Wironit extra - hard próbek wykonanych ze bez dodatku złomu poprodukcyjnego. Podobny kształt krzywych zarejestrowano również dla próbek zawierających złom poprodukcyjny.

W Tabeli 3 przedstawiono wyniki badań zawierające średnie wartości potencjału korozyjnego E_{kor} , prądu korozyjnego I_{kor} , oporu polaryzacyjnego R_{pol} i potencjału, powyżej którego tworzyły się wżery korozyjne (potencjału przebicia) E_{pit} .



Rys. 1 Przykładowa krzywa polaryzacji dla próbki 100_PC



Rys. 2 Przykładowa krzywa polaryzacji dla próbki 100_W

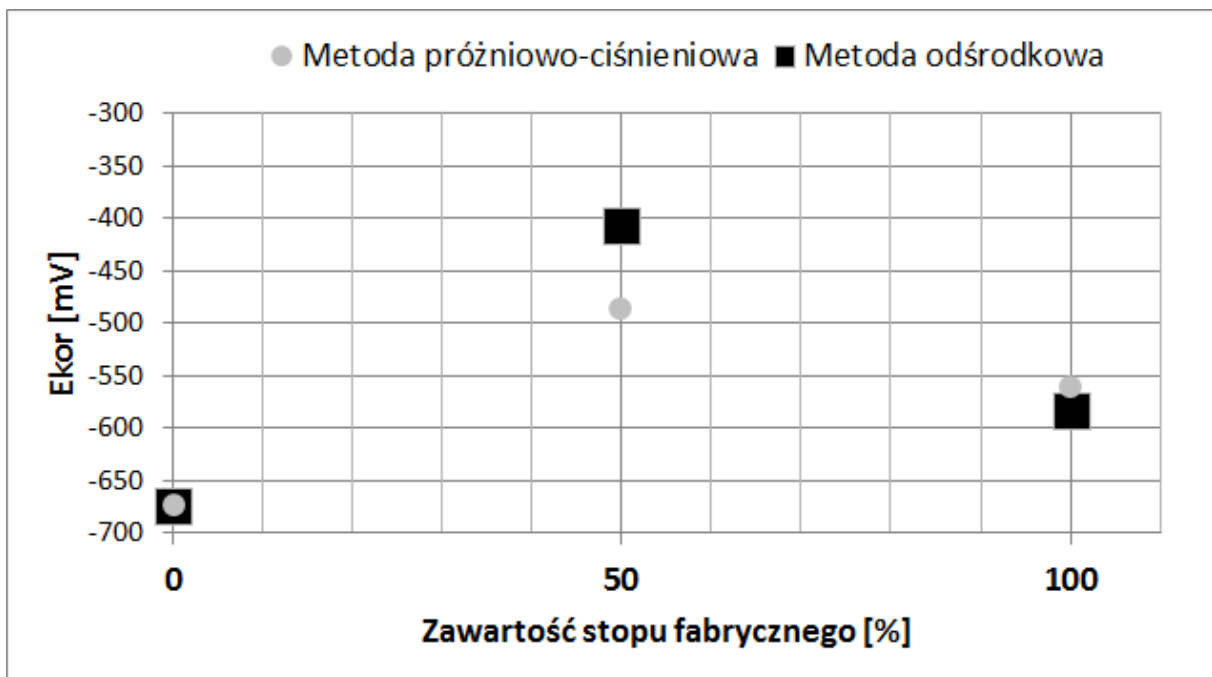
Tabela 3. Wyniki badań korozji elektrochemicznej stopu Wironit extra – hard

Zawartość stopu fabrycznego [%]	\bar{E}_{kor} [mV]	\bar{I}_{kor} [A/cm ²]	\bar{R}_{pol} [Ω*cm ²]	\bar{E}_{pit} [mV]
0_PC	-673	6,29*10 ⁻⁷	57 667	442
50_PC	-486	13,8*10 ⁻⁷	152 850	593
100_PC	-561	8,38*10 ⁻⁷	90 125	603
0_W	-674	14,4*10 ⁻⁷	56 000	623
50_W	-406	6,19*10 ⁻⁷	196 000	620
100_W	-583	5,92*10 ⁻⁷	141 000	600

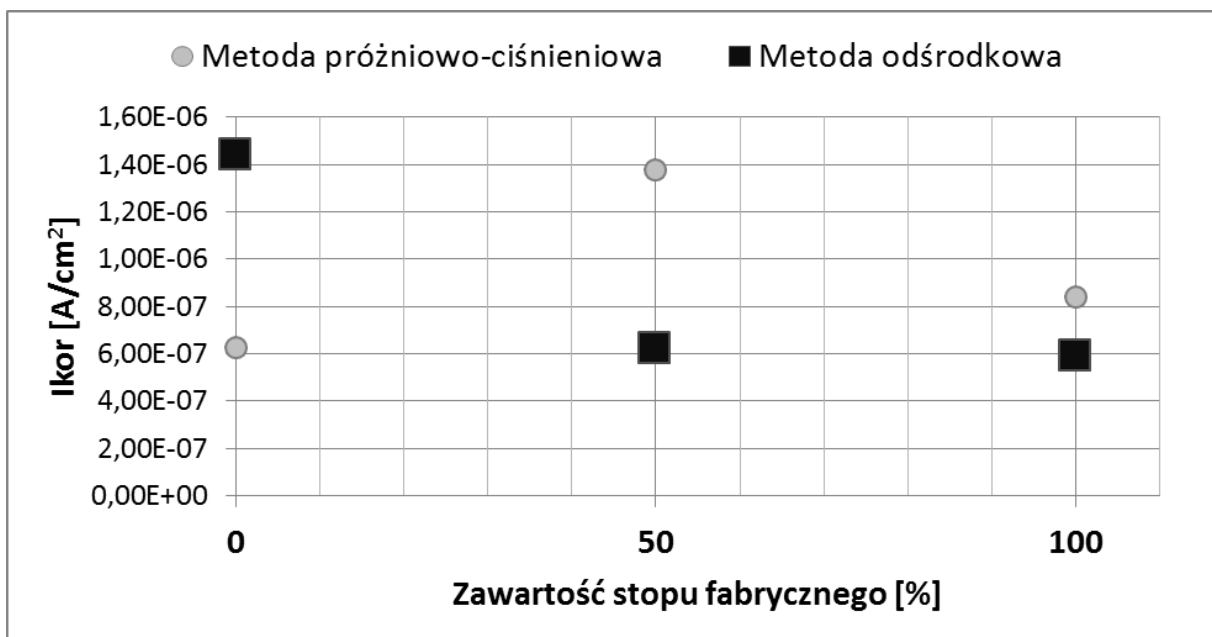
Dane w Tabeli 3 i na Rysunkach 3 i 4 wskazują na istnienie różnic w odporności korozyjnej próbek stopu Wironit extra - hard odlanych dwiema metodami: próżniowo-ciśnieniową i odśrodkową, zawierających różną ilość złomu poprodukcyjnego. Odlewy wykonane metodą odśrodkową cechują się wyższą trwałością warstwy pasywnej wyrażoną przez niższą gęstość prądu w stanie pasywnym. Wyniki te nie potwierdzają obserwacji [13,15], iż na odporność korozyjną stopów dentystycznych marginalny wpływ ma wybór metody odlewania, a jedynie skład chemiczny tych stopów decyduje o ich odporności na zużycie korozyjne. Kompleksowe badania makro i mikrostruktury odlewów opisane przez autora we wcześniejszych publikacjach [20] wskazują jednak na obserwowaną zależność podatności na korozję od makro i mikrostruktury stopów.

Natomiast określenie najlepszej odporności stopu Wironit extra - hard na zużycie korozyjne ze względu na zawartość stopu fabrycznego i złomu poprodukcyjnego nie jest jednoznaczne.

Ze względu na potencjał korozji najkorzystniejsze parametry (najwyższa wartość E_{kor}) wykazują odlewy zawierające 50% stopu fabrycznego z potencjałem korozji E_{kor} równym -486 mV dla 50_PC i -406 mV dla 50_W. Następne w kolejności są odlewy wykonane ze stopu fabrycznego, najmniejsze wartości potencjałów korozji odnotowano dla próbek z obu metod wykonanych w całości ze złomu poprodukcyjnego. Jednak biorąc pod uwagę wartość prądu korozji I_{kor} najkorzystniejsze właściwości wykazują kolejno odlewy 100_W, gdzie I_{kor} wynosi $5,92 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 50_W ($I_{kor} = 6,19 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) i 0_PC ($6,29 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). Opór polaryzacyjny metody próżniowo-ciśnieniowej i odśrodkowej wykazywał największą wartość dla próbek zawierających 50% stopu fabrycznego, natomiast średni największy potencjał przebicia E_{pit} dla metody próżniowo-ciśnieniowej odnotowano dla próbek 100_PC – 603 mV, a dla metody odśrodkowej dla próbek 0_W – 623mV.



Rys. 3 Wartość średniego potencjału korozji dla próbek z różną zawartością stopu fabrycznego wykonanych metodą próżniowo – ciśnieniową i odśrodkową



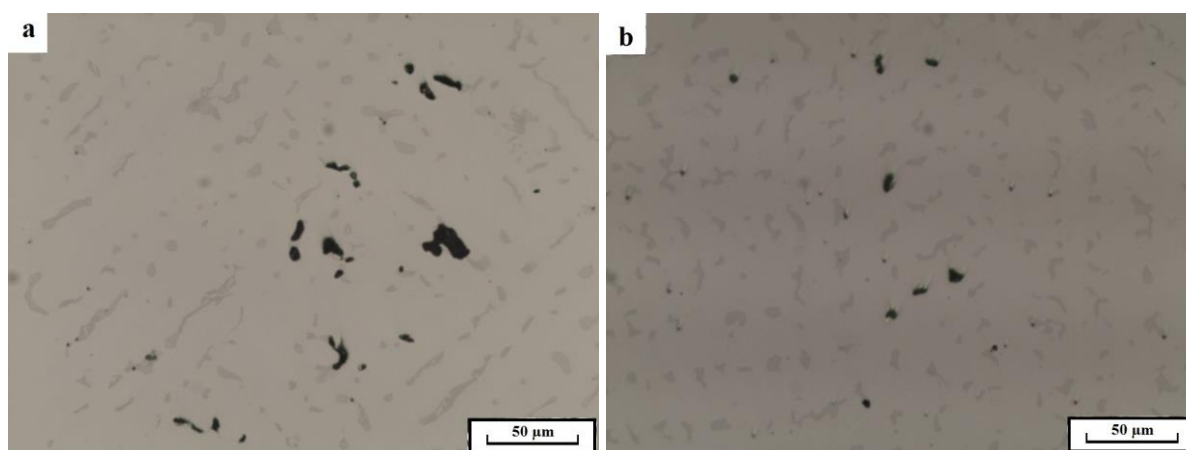
Rys. 4 Wartość średniego prądu korozji dla próbek z różną zawartością stopu fabrycznego wykonanych metodą próżniowo – ciśnieniową i odśrodkową

Na Rysunku 5 przedstawiona została mikrostruktura dendrytyczna próbek bez dodatku złomu poprodukcyjnego odlanych metodą próżniowo – ciśnieniową i odśrodkową. W strukturze stwierdzono występowanie wad odlewniczych (5 a i b) w formie porowatości. Mikrostruktury tych samych odlewów po badaniu korozyjnym pokazane zostały na Rysunku 6. Struktura dendrytyczna próbek po badaniu została mocniej uwidoczniła. Obecna warstwa pasywna, szczególnie wyraźnie widoczna na Rysunku 6a, nie jest ciągła.

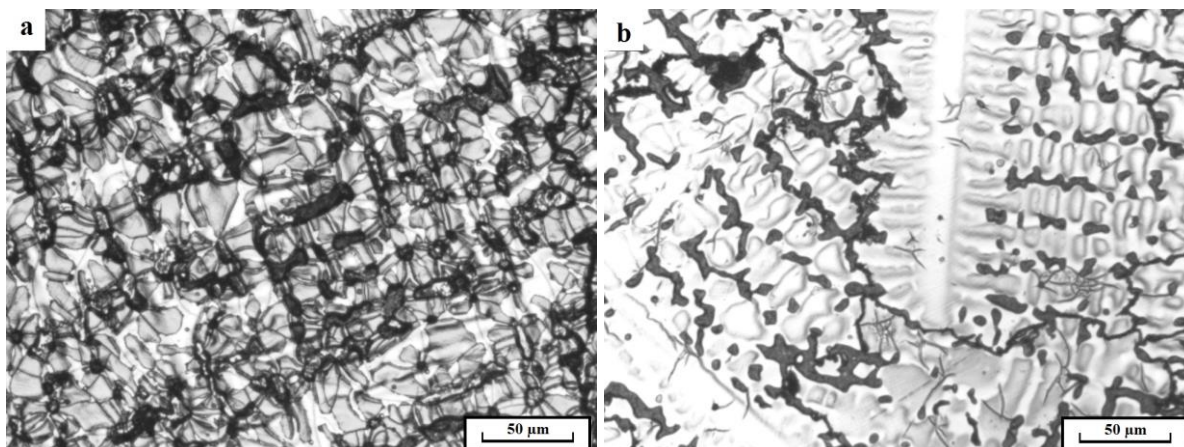
Występujące w strukturze wady odlewnicze przyczyniają się do rozwinięcia powierzchni, wnikania agresywnego środowiska i utrudniają równomierne osadzanie się warstwy pasywnej stanowiąc przyczynę wzmożonej korozji, co znane jest z literatury [10]. Również wydzielania międzydendrytyczne w postaci blokowej opisane szerzej w [20], niepokryte warstwą tlenkową na skutek różnicy potencjałów, mogą inicjować powstawanie wżerów korozyjnych.

Obserwacje próbek wykazują obecność wżerów korozyjnych i uszkodzenia powierzchni o charakterze korozji międzykryształicznej (najciemniejsze obszary na rysunkach). Wżery te, powstałe po przebiciu warstwy pasywnej, występują na granicach wydzieleni blokowych, (Rysunek 6a i b), w tych wydzieleniach (6b) oraz w obszarach międzydendrytycznych wzdłuż wydzieleni ciągłych (Rysunek 6b). Jest to najprawdopodobniej związane z segregacją strefową chromu w próbkach. Pierwiastek ten, odpowiadający za odporność korozyjną w stopach Co-Cr-Mo, zgodnie z wynikami [12], dominuje w wydzieleniach blokowych, jak wskazują wcześniejsze badania autorów [20], natomiast obszary granic pomiędzy wydzieleniami a osnową są w ten pierwiastek zubożone. Większą liczbę wżerów obserwowano dla metody próżniowo – ciśnieniowej, co jest zgodne z wynikami pomiarów elektrochemicznych.

Przedstawione wyniki potwierdzają, iż problem zmian odporności na zużycie korozyjne stopów dentystycznych CoCrMo po zastosowaniu złomu poprodukcyjnego jest problemem złożonym i wartym dalszych badań w celu przekonującego wyjaśnienia, czy zastosowanie powtórných przetopień rzeczywiście ma istotny wpływ na odporność korozyjną stopów dentystycznych, jak podkreśla [7], czy jednak marginalny [9].



Rys. 5 Mikrostruktura stopu Wironit extra - hard przed badaniem: a) próbka 100_PC; b) próbka 100_W



Rys. 6 Mikrostruktura stopu Wironit extra - hard po badaniu korozji elektrochemicznej: a) próbka 100_PC; b) próbka 100_W

4. Wnioski

Badania odporności na zużycie korozyjne stopu Wironit extra – hard wykazały dużą odporność stopu na korozję elektrochemiczną w roztworze sztucznej śliny. Stop ten cechuje się bardzo dobrą zdolnością do pasywacji, oraz szerokim obszarem pasywnym i niską gęstością prądu w stanie pasywnym. Odlewy wykonane metodą odśrodkową wykazują wyższą trwałość warstwy pasywnej wyrażoną przez niższy prąd pasywacji niż odlewy wykonane metodą próżniowo ciśnieniową. Natomiast określenie zależności odporności stopu Wironit extra - hard na zużycie korozyjne od zawartości stopu fabrycznego i złomu poprodukcyjnego nie jest możliwe bez uwzględnienia innych czynników (zmiany składu chemicznego, mikrostruktury, makrostruktury).

Podziękowania: Praca powstała w ramach realizacji projektu Narodowego Centrum Nauki „Preludium” Nr 2011/01/N/ST8/07774.

Autorzy są wdzięczni dr hab. n. med. Januszowi Borowiczowi za pomoc w przygotowaniu próbek do badań.

Literatura

1. Al.-Hiyasat A.S., Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2005; 93: 158-163
2. Beer K., Pałka K., Surowska B., Walczak M., A Quality assessment of casting dental prosthesis elements. *Eksplloatacja i Niezawodnosc - Maintenance and Reliability* 2013; 3(15): 230-236
3. Büscher R., Täger G., Dudziński W., Gleising B., Wimmer M.A., Fischer A. Subsurface microstructure of metal-on-metal hip joints and its relationship to wear particle generation. *Journal of Biomedical Materials Research* 2004; 72B(1): 206-214
4. Harcourt H.J. The remelting of cobalt-chromium alloys. *British Dental Journal*. 1962; 6: 198-204
5. Hodgson A.W.E., Kurz S., Virtanen S., Fervel V., Olsson C.O.A., Mischler S. Passive and transpassive behavior of CoCrMo in simulated biological solutions. *Electrochimica Acta* 2004; 49: 2167-2178

6. Hong J., Razoog, M.E., Lang, B.R. The effect of recasting on the oxidation layer of palladium-silver porcelain alloy. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1986; 55: 420-425
7. Horosawa N., Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy. *Dental Materials*, 2004; 4(20): 352–357
8. Julian L.C., Munoz A.I. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids. *Tribology International* 2011; 44: 318-329
9. Khamis E., Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *International Dental Journal* 1995; 45: 209-217
10. Kim S.J., Ko Y.-M. Choe H.-C. Pitting corrosion of TiN coated dental cast alloy with casting methods. *Advanced Materials Research*. 2007 17(15): 164-168
11. Lopes M.B., Consani S., Sinhoreti M.A.C., Correr – Sobrinho L. Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2005; 5(94): 430–434
12. Mareci D., Nemtoi Gh., Aelenei N., Bocanu C. The electrochemical behavior of various non-precious Ni and Co based alloys in artificial saliva, *European Cells and Materials* 2005; 10: 1-7
13. Mülders C. Darwisch M. and Holze R. The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: An in vitro study. *Journal of Oral Rehabilitation* 1996; 23: 825-831,
14. PN-EN ISO 10271:2012. *Stomatologia – Metody badania korozji materiałów metalowych*
15. Saji V. S., Choe H-Ch.: Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009; 19: 785-790
16. Schmalz G., Garhammer P.: Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues [J], *Dental Materials* 2002; 18: 396-406,
17. Sinnott – Jones P.E., Wharton J.A., Wood R.J.K. Micro- abrasion-corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments. *Wear* 2005; 259: 898-909
18. Ucar Y., Aksahin Z., Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. *Journal of Prosthetic Dentistry* 2009; 3(102): 165-171
19. Vidal V.C., Munoz I.A. Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science* 2008; 50:1954-1961
20. Walczak M., Beer K., Surowska B., Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2012; 12: 171-177
21. Walczak M., Pieniak D., Niewczas A.M. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. *Eksploracja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2014; 2(16): 330-336,