

УДК 616.314-089-76/-77:615.465

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕПЛАВОВ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА REMANIUM CSe**В.И. Доценко*, М.А. Тихоновский**, Е.Н. Чайка***

* Украинская медицинская стоматологическая академия, 32011, г. Полтава, Шевченко, 23

**Национальный научный центр "Харьковский физико – технический институт", г. Харьков, 61108, Академическая, 1
E-mail: dotsenko@pi.net.ua

Поступила в редакцию 3 июня 2005 г.

Проведено комплексное изучение структуры и физико-механических свойств сплава Remanium CSe системы *Ni-Cr-Mo*, применяемого в стоматологической практике, в состоянии поставки и после 6-ти последовательных переплавов. Установлено, что последовательный переплав сплава приводит к небольшому снижению прочностных характеристик материала. После пятого переплава часть образцов обнаруживает хрупкое поведение, приводящее к существенному уменьшению прочности. На поверхностях разрушения после пятого и шестого переплава обнаруживаются следы оксидов и карбидов. Причиной появления оксидов и карбидов являются загрязнение поверхностных слоев переплавляемого материала, что указывает на принципиальную возможность устранения этого нежелательного эффекта более тщательной обработкой поверхности перед переплавкой. Предварительные результаты, показывающие перспективность такого подхода, нами уже получены. Это позволяет надеяться на то, что рециркуляция сплава Remanium CSe является в принципе возможной.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: стоматологические сплавы, сплав Remanium CSe, микроструктура, физико-механические свойства, рециркуляция

Исследование *Co-Cr-Mo* сплава Remanium GM-700, применяющегося для изготовления дентальных литейных конструкций, проведенное нами ранее [1,2], показало, что при последовательных переплавах наблюдается постепенная деградация его механических свойств, обусловленная локальной сегрегацией оксидов и карбидов. Указанное обстоятельство может приводить к охрупчиванию сплава, что исключает возможность его повторного использования. Между тем повторное использование достаточно дорогих импортных материалов позволило бы заметно снизить стоимость ортопедического стоматологического лечения, потребность в котором неуклонно растет. Цель настоящей работы - проследить в динамике последовательных переплавов за изменением структуры и механических характеристик сплава Remanium CSe системы *Ni-Cr-Mo*, который является альтернативой кобальтовому сплаву Remanium GM-700. Целесообразность такого исследования определяется, прежде всего, тем, что в научной литературе практически отсутствуют данные по рециркуляции никелевых дентальных литейных сплавов. При этом аргіогі невозможно прогнозировать поведение этих сплавов при последовательных переплавах, так как они отличаются от кобальтовых сплавов не только основным (матричным) компонентом, но и типом и количеством легирующих элементов. В частности, в сплаве Remanium CSe, в отличие от сплава Remanium GM-700, изначально отсутствует углерод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав Remanium CSe производства фирмы Dentaurum (Германия) в состоянии поставки согласно паспортным данным содержит (в массовых процентах) *Ni* – 61%, *Cr* – 26%, *Mo* – 11%, *Si* – 1,5% (остальное – *Fe, Ce, Al, Co*). Согласно паспортным данным плотность сплава составляет 8,2 г/см³, условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 340$ МПа, предел прочности на растяжение $\sigma_{max} = 580$ МПа, максимальная деформация при растяжении $\varepsilon_{max} = 15\%$, модуль упругости $E = 170$ ГПа.

Исходный сплав подвергался последовательному шестикратному переплаву по режиму, указанному фирмой-изготовителем в условиях зуботехнической лаборатории. Температура расплава перед заливкой составляла 1410⁰С, время выдержки в расплавленном состоянии – 10 мин. После этого расплав выливался в изложницу из материала Castorit-Super C и охлаждался естественным образом до комнатной температуры. После каждого переплава изготавливали три типа образцов: для исследования микротвердости, для измерения модуля упругости и 20 образцов для механических испытаний на растяжение.

Исследование микротвердости образцов по Виккерсу производили на установке ПМТ-3 производства завода ЛОМО [3,4]. Исследования производили при 4-х нагрузках на индентор: 10 г, 20 г, 50 г и 100 г. Для каждой нагрузки делали по 100 отпечатков.

Кривые деформации растяжением регистрировали на деформационной машине МРК-1 производства Физико-технического института низких температур им.Б.И.Веркина [5] при скорости деформации 0,25 мм/мин. По полученным кривым определяли следующие характеристики: предел упругости $\sigma_{упр.}$, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности $\sigma_{в}$, максимальную деформацию до разрушения ε_{max} .

Рентгеноструктурные исследования проводили на шлифах литых образцов и приготовленных из них

опилках. Съемки проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в излучениях медного, никелевого и железного анодов с использованием приставок ГП-4 и ГП-13, позволяющих производить вращение образцов вокруг горизонтальной оси. Для фильтрации излучения применяли графитовый монохроматор. Вращение образцов в отдельных экспериментах было предпринято для того, чтобы выявить и устранить возможное влияние крупнокристалличности на распределение интенсивности отражений. С целью выявления слабых отражений фильтр для β -излучения не применялся. Определение индексов β -линий проводилось методом отношения синусов углов отражений, полученных при дифракции на исследуемых кристаллах от α - и β -излучений [6]. Состав и структуру сплава в состоянии поставки, а также после последовательных 6-ти кратных переплавов, исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-820 с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Link AN10/85S. При этом изучался химический состав матрицы и включений второй фазы на поверхности шлифов сплава, а также проводились исследования поверхности разрушения образцов после деформации растяжением. Анализ состава 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 проводился по методу 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 проводился сравнительный анализ путем сканирования электронного зонда по площади шлифа в несколько сот микрон.

Измерения модуля Юнга E проводили методом двойного составного вибратора, который обеспечивает высокую точность определения модуля упругости твердых тел [7]. Исследования проводили на резонансных частотах составного вибратора в режиме вынужденных колебаний при частоте продольных колебаний ~ 73 кГц в амплитудно-независимой области при комнатной температуре. Продольные стоячие волны возбуждали в образцах кварцевыми преобразователями. Акустический контакт между преобразователями и образцом создавали с помощью феноль-бутварной клеевой композиции БФ-2. Преимуществом использования БФ-2 по сравнению с эпоксидными композициями являлась возможность простого демонтажа вибратора путем размягчения склейки в ацетоне, что предохраняло образцы от механических повреждений и обеспечивало практически полную воспроизводимость результатов при многократном переклеивании образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модуль упругости сплава

На рис. 1 приведены значения модуля упругости сплава $Ni-Cr-Mo$, измеренного после шести последовательных переплавов. К сожалению, размеры образцов в состоянии поставки не позволили измерить на них нашим методом величину модуля. Поэтому для сравнения на рис.1 представлено паспортное значение модуля упругости. Видно, что в переплавленных образцах модуль упругости даже несколько выше паспортных данных, причем никакой деградации значений модуля упругости с увеличением количества переплавов не обнаруживается.

Микротвердость сплава

На рис. 2 представлены усредненные по 50 точкам результаты измерения микротвердости исследуемого сплава, как в состоянии поставки, так и после каждого из шести последовательных переплавов, при различных нагрузках на индентор.

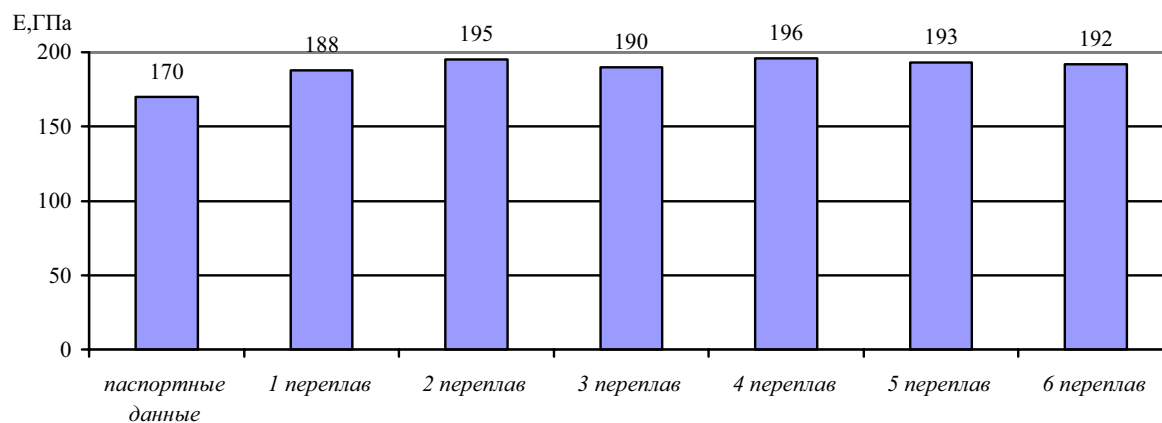


Рис. 1. Влияние числа переплавов на величину модуля упругости сплава Remanium Cse

На рис. 2 обнаруживаются две тенденции – уменьшение микротвердости при увеличении нагрузки на индентор и последовательное уменьшение микротвердости по мере увеличения числа переплавов. Аналогичная картина наблюдалась и для *Co-Cr-Mo* сплава [2]. Следует отметить, что первая тенденция характерна для всех материалов [8]. Что касается второй тенденции, то, в отличие от *Co-Cr-Mo* сплава, для никелевого сплава наибольшее снижение микротвердости наблюдается уже после первого переплава.

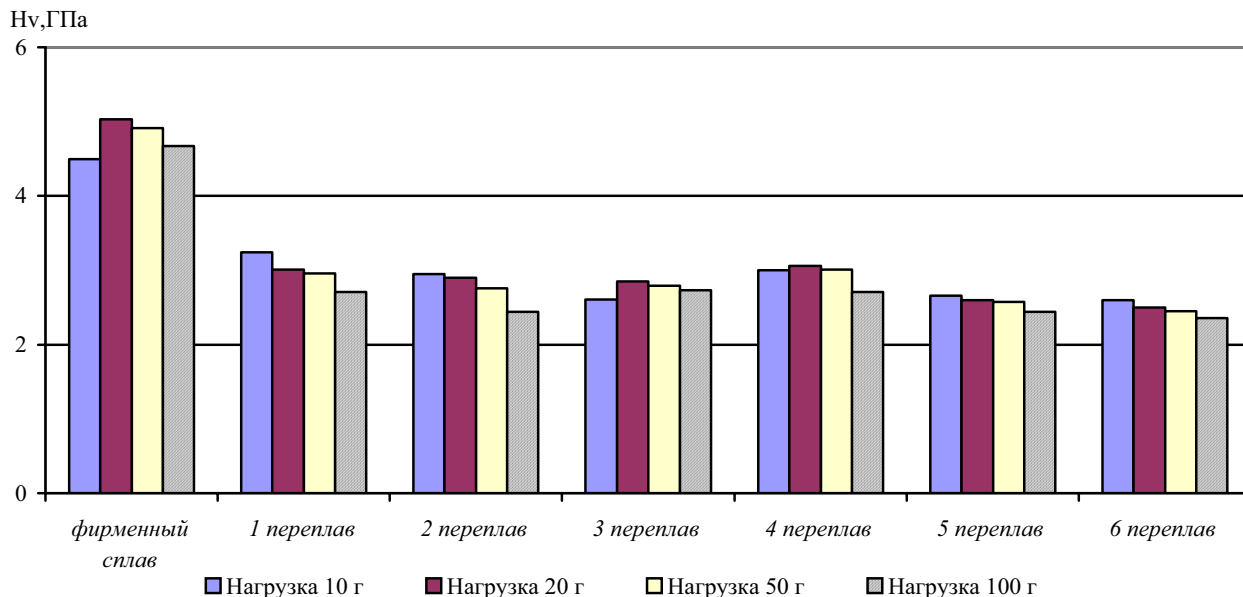


Рис. 2. Микротвердость H_v сплава Remanium CSe при различных нагрузках в зависимости от числа переплавов

Механические свойства сплава на растяжение

При испытаниях на растяжения многократно переплавленного никелевого сплава Remanium Cse, как и в случае кобальтового сплава Remanium GM-700 [2], наблюдаются два типа деформационных кривых (рис.3).

Тип а – это стандартная параболическая кривая для пластичных поликристаллических материалов, по которой определялись характерные значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_{max} и максимальной деформации до разрушения ϵ_{max} . Тип б характерен для хрупкого поведения материала, т.к. разрушение происходит в области упругой деформации при напряжении $\sigma_{хр}$. На рис. 4 приведено распределение образцов по типам деформации и разрушения. В отличие от *Co-Cr-Mo* сплава [2], в сплаве *Ni-Cr-Mo* тенденция к охрупчиванию после переплавов заметно менее выражена. В первом сплаве уже после третьего переплава появлялись образцы, обнаруживающие хрупкое поведение, а после шестого переплава хрупкое поведение преобладало.

В сплаве же *Ni-Cr-Mo* хрупкое поведение проявляется только после пятого переплава. Такое отличие связано, по-видимому, с различной склонностью этих материалов к образованию при переплавах карбидов и оксидов, которые являются главной причиной охрупчивания. Так, меньшая склонность к образованию карбидов в сплаве Remanium Cse может быть обусловлена отсутствием углерода в исходном сплаве.

На рис. 5 приведены данные по условному пределу текучести, а на рис. 6 – по пределу прочности для пластичных сплавов и напряжению разрушения для хрупких сплавов. Установлено, что условный предел текучести для всех образцов несколько превосходит паспортные данные, в то время как предел прочности даже для пластичных образцов заметно ниже, чем паспортные данные. По-видимому это связано с тем, что уже после первого переплава в образцах появляется некоторое количество дополнительных примесей, легирующее действие которых повышает как предел текучести, так и модуль упругости (рис.1).

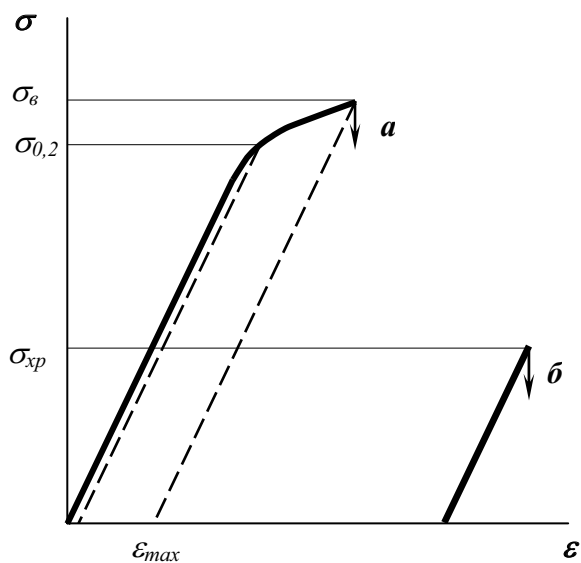


Рис.3. Два типа деформационных кривых сплава Remanium CSe

С другой стороны, эти примеси заметно снижают ресурс пластичности материалов, т.к. максимальная деформация до разрушения после переплавов не превышает 3%, тогда как по паспортным данным она должна достигать 15%. Это обстоятельство и приводит к понижению предела прочности – образцы не успевают достичь необходимого напряжения из-за преждевременного разрушения.



Рис.4. Распределение образцов по типам разрушения при последовательных переплавах сплава Remanium Cse

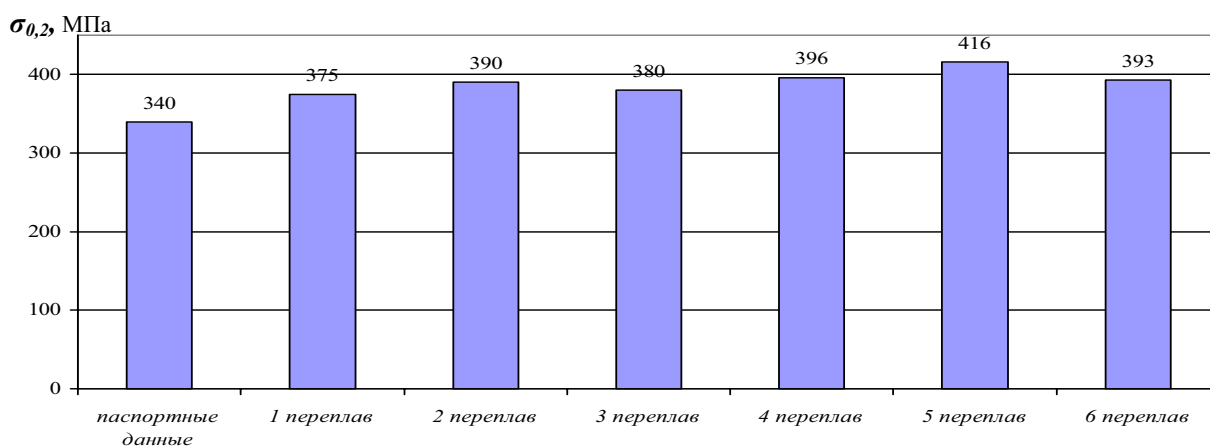


Рис.5. Изменение условного предела текучести сплава Remanium CSe при последовательных переплавах

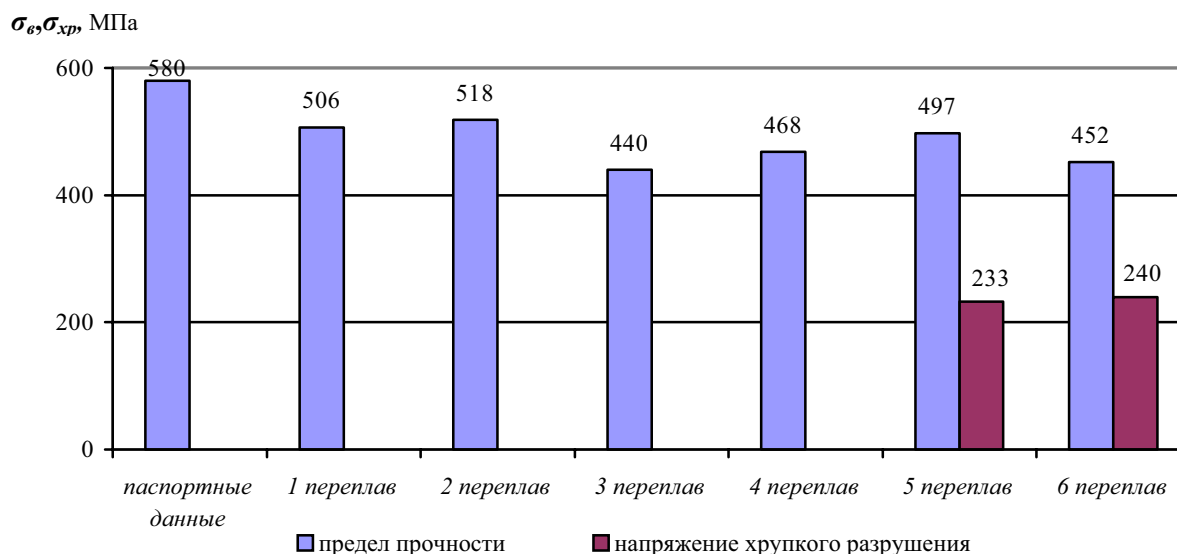


Рис.6. Предел прочности и напряжение хрупкого разрушения сплава Remanium CSe при последовательных переплавах

Элементный состав сплава

На рис. 7 представлены полученные с помощью рентгеновского микроанализа усредненные (по площади $500 \times 500 \text{ мкм}^2$) данные о содержании трех основных элементов сплава после каждого передела.

По данным рис. 7 многократный передел исследованного сплава не приводит к заметным изменениям содержания трех основных элементов. Вместе с тем, следует отметить, что по мере увеличения числа переделов заметно нарастает неоднородность химического состава сплава.

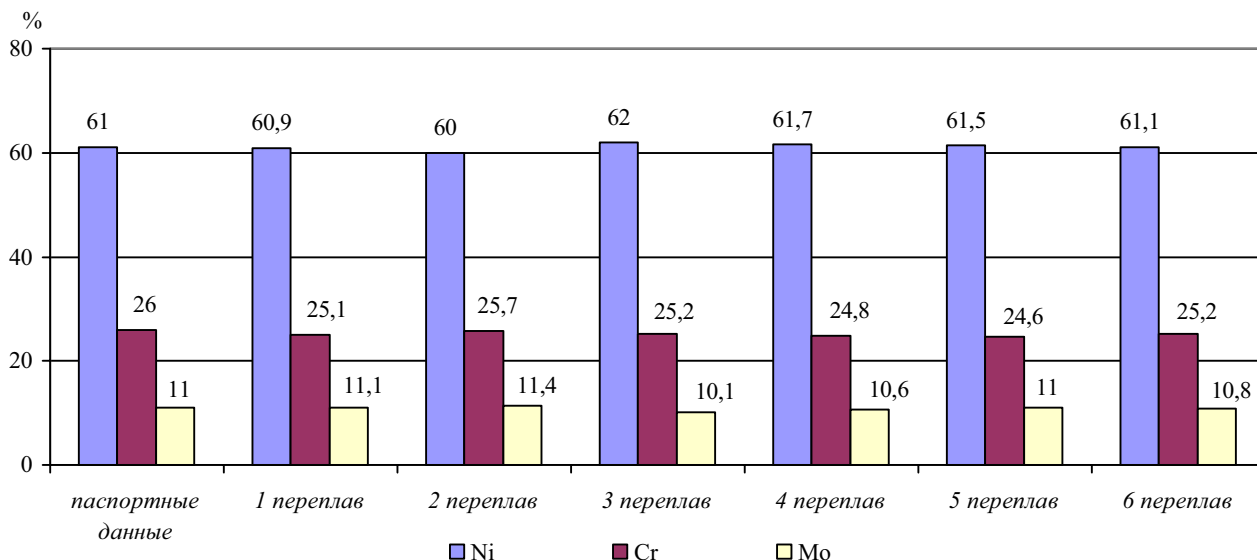


Рис. 7. Интегральное содержание Ni, Cr и Mo в образцах сплава Remanium CSe при последовательных переделах

Фазовый состав сплава

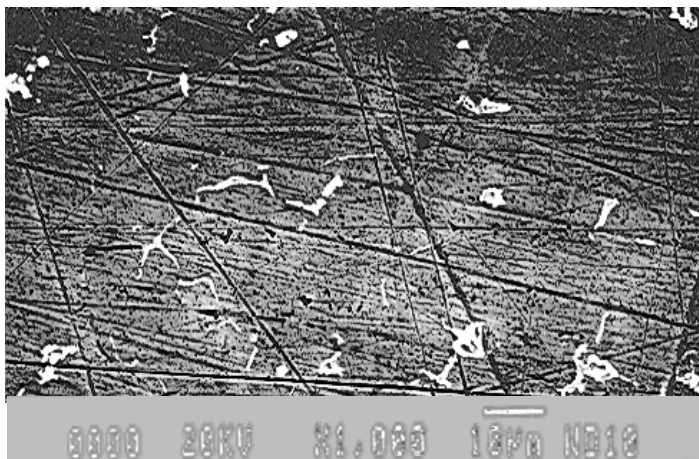


Рис. 8. Электронномикроскопический снимок поверхности переделанного образца сплава Remanium CSe

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о двухфазности сплава, что подтверждается и электронно-микроскопическими наблюдениями переделанных образцов (рис. 8). В исходном образце вторая фаза обнаруживается только рентгенографически, т.к. размеры этой фазы чрезвычайно малы. Однако уже после первого передела включения второй фазы хорошо разрешаются в растровом микроскопе. С увеличением числа переделов наблюдается рост среднего размера включений. Увеличение размера включений может быть одним из факторов, определяющих отличие механических свойств переделанных образцов от паспортных. В частности, разрушение укрупненных хрупких включений при

растяжении образцов может привести к образованию трещины критической длины, распространение которой приводит к преждевременному разрушению всего образца.

Состав второй фазы, определенный с помощью рентгеновского микроанализа приведен на рис. 9. Большой разброс данных по составу второй фазы связан с тем, что локальность рентгеновского микроанализа сравнима с размерами включений этой фазы. Усреднение по всем образцам дает следующий состав второй фазы сплава: Ni – 38,3%; Cr – 20,4%; Mo – 36%.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой сплава является γ -фаза на базе никеля, а вторая фаза, концентрация которой не превышает 5%, соответствует, по-видимому, σ -фазе.

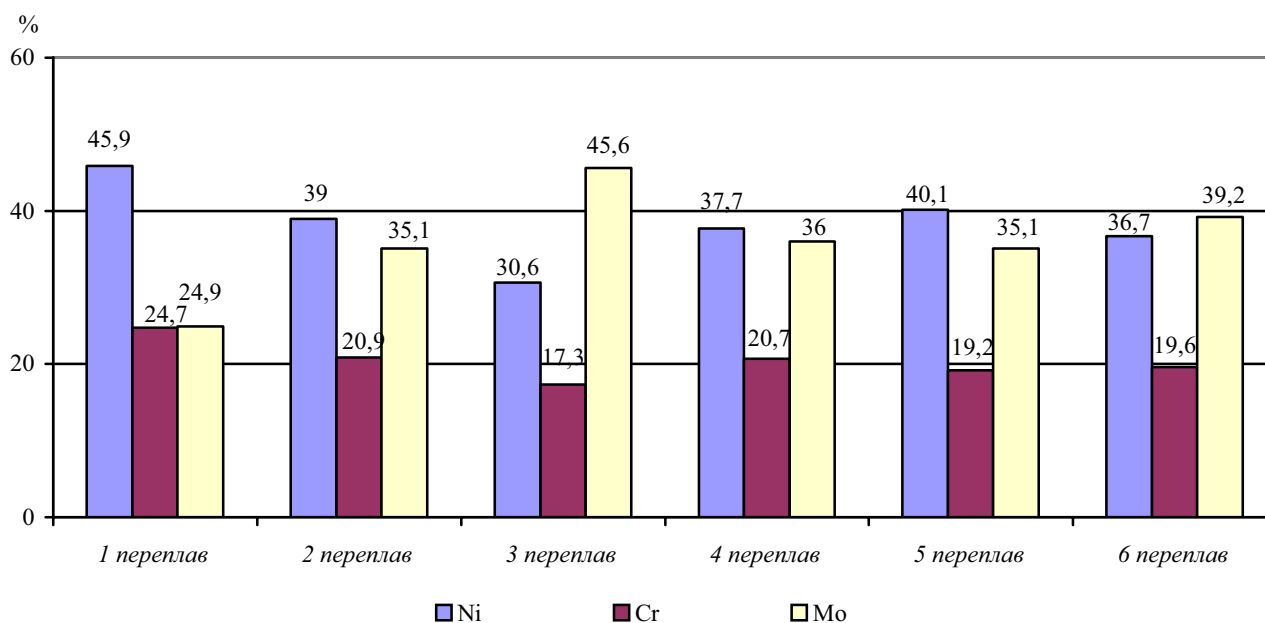


Рис.9. Содержание Ni, Cr и Mo во второй фазе сплава Remanium CSe при последовательных переплавах

На поверхностях разрушения после пятого и шестого переплавов на некоторых образцах обнаруживаются следы оксидов и карбидов, причем их концентрация наиболее велика именно в тех образцах, которые разрушились хрупко. Это подтверждает, что, как и в сплавах Remanium GM-700, охрупчивание связано с локальной сегрегацией оксидов и карбидов. Причиной появления оксидов и карбидов являются загрязненные примесями поверхностные слои переплавляемого материала, что указывает на принципиальную возможность устранения этого нежелательного эффекта более тщательной обработкой поверхности перед переплавкой. Предварительные результаты, показывающие перспективность такого подхода нами уже получены. Это позволяет надеяться на то, что рециркуляция сплавов Remanium GM-700 и Remanium CSe, а также аналогичных им сплавов других фирм, является в принципе возможной.

ВЫВОДЫ

1. В результате многократных последовательных переплавов интегральное содержание основных компонентов дентального сплава Remanium Cse (никеля, хрома и молибдена) остается практически неизменным.
2. Сплав Remanium Cse как в состоянии поставки, так и после последовательных переплавов является двухфазным. Основу сплава составляет твердый раствор на основе никеля (γ -фаза), а второй фазой является, предположительно, σ -фаза. Размер включений второй фазы после переплавов значительно превышает их размер в исходном сплаве. Это может быть одной из причин существенного снижения (по сравнению с паспортными данными) пластичности и предела прочности сплава уже после первого переплава.
3. Модуль упругости и условный предел текучести в результате переплавов не снижаются. Напротив, наблюдается некоторое повышение этих величин. При этом микротвердость и предел прочности заметно уменьшаются, а после пятого и шестого переплавов часть образцов демонстрирует хрупкое разрушение. Основной причиной этих изменений является загрязнение поверхностных слоев сплава оксидами и карбидами. Предполагается, что более тщательная очистка поверхности переплавляемых образцов позволит решить проблему повторного использования (рециркуляции) отходов литья сплава Remanium Cse и подобных ему материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доценко В.И., Чайка Е.Н., Брауде И.С., Эренбург А.И., Раенко А.В., Фоменко Л.С., Лубенец С.В. Исследование структуры литого сплава Co-Cr-Mo // Металлофизика и новейшие технологии. - 2002.- Т.24.- № 1.-С. 113-120.
2. Доценко В.И., Чайка Е.Н. Влияние последовательных переплавов на структуру и физико-механические свойства сплава Remanium GM-700 // Металлофизика и новейшие технологии. - 2003.- Т.25.- № 3.- С. 297-306.
3. Методические указания "Микротвердомер ПМТ-3. Методика поверки МИ-244-82". - Ленинград, 1987. - 10с.
4. Боярская Ю. С., Грабко Д. З., Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования.- Кишинев: Штиница, 1986.-238с.
5. Деформационная установка МРК-1: паспорт / Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина, Харьков, 1989. - 4с ; ГОСТ 18227-85 Материалы порошковые, метод испытания на растяжение. - М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1985.-10с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов (глава 3).- М.: Физ.-мат. лит., 1961.- 863с.

7. 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. – Харьков, 1982. -255с.
8. Бернштейн М. Л., Займовский В. А. Структура и механические свойства металлов. - М.: Металлургия, 1970.-345с.

INFLUENCE CONSECUTIVE REMELTS ON STRUCTURE AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL ALLOY REMANIUM CSe

V.I. Dotsenko*, M.A. Tikhonovsky**, E.A. Chaika*

* Ukrainian Medical Dental Academy, 23, Shenchenko str., 31102, Poltava, Ukraine

** National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology", 1, Akademicheskaya str, 61108, Kharkov, Ukraine

E-mail:dotsenko@pi.net.ua

The complex analysis of firm and recast, after 6 series remelts, dental alloy Remanium CSe of system *Ni-Cr-Mo* structure both physical-mechanical properties was conducted. It was determined, that the sixfold series remelts of an alloy gives some diminution of material strength properties. Some samples, since the fifth remelt, find out brittle behavior resulting in to diminution of strength. On surfaces of fracture after the fifth and sixth remelts there were tracks of oxides and carbides. The parent of occurrence of oxides and carbides are the surface layers of a remelted material, that indicates a key opportunity of elimination of this undesirable effect by more careful surfacing before remelting. The preliminary results showing prospects of such approach we had already obtained. It allows to hope that the recycling of an alloy Remanium CSe is basically possible.

KEY WORDS: dental alloys, Remanium CSe alloy, microstructure, mechanical properties, recirculation.