

Primena EDS analize u ispitivanju metal-keramičkih međuspojeva višestruko livenih nikel-hrom dentalnih legura

Vladimir B. Stefanović¹, Zoran R. Lazić¹, Nemanja J. Mirković², Ervin E. Taso¹, Nenad M. Simeunović², Jovica Z. Nešić³

¹Vojnomedicinska akademija, Beograd, Srbija

²Vojnomedicinski centar Slavija, Beograd, Srbija

³Vojnotehnički institut, Beograd, Srbija

Izvod

Eksperimentalna studija je sprovedena sa ciljem da se kvantifikuju promene metal-keramičkog međuspoja dentalnih nikel-hrom legura koje su podvrgnute ponovnom livenju - recikliranju. EDS analizom metal-keramičkih međuspojeva potrebno je utvrditi da li recikliranje dentalnih legura ima negativan uticaj na sastav metal-keramičkih međuspojeva zubnih nadoknada. Ispitivanje je obavljeno na nikel-hrom leguri tipa „Wiron 99“, proizvođača „BEGO“ (Nemačka). Rezultati EDS analize su pokazali smanjenje zastupljenosti metalnih komponenti legure u metal-keramičkom međuspoju, koje je u direktnoj zavisnosti sa povećanjem broja livenja legure. Utvrđen je pad koncentracije nikla, hroma, cerijuma, niobijuma i molibdena u međuspoju nakon 12 livenja legure. Od svih elemenata legure najviše se smanjio udeo cerijuma u međuspoju, sa 28 wt% na 16,26 wt%. Koncentracija nikla je pala sa 3,31 wt% na 1,82 wt%, hroma sa 2,95 wt% na 2,03 wt%, molibdena sa 8,71 wt% na 4,68 wt%, a niobijuma sa 9,82 wt% na 3,97 wt%. Ponovna upotreba bazičnih dentalnih legura se ne može preporučiti zbog smanjenja koncentracije elemenata legure u metal-keramičkom međuspoju.

Ključne reči: dentalne legure; nikel-hrom; pretapanje; metal-keramički međuspoj; EDS analiza; zubna kruna.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

STRUČNI RAD

UDC 616.314.14: 615.4: 666.7

Hem. Ind. 72 (3) 149–156 (2018)

1. UVOD

Nikel-hrom legure za metal-keramičke zubne nadoknade su često korišćene bazične (neplemenite) legure u stomatologiji, jer poseduju dobre mehaničke karakteristike kao što su visoka zatezna čvrstoća, niska gustina i lakša obradivost od kobalt-hrom legura [1,2].

Sa funkcionalnog aspekta najvažnije svojstvo koje treba da poseduju ove legure predstavlja njihova sposobnost da se čvrsto spoje sa keramičkim materijalom koji ih prekriva. Osnovu hemijske veze ova dva materijala čini oksidni sloj legure koji stupa u reakciju sa oksidima keramike stvarajući kovalentne i jonske veze. Ovaj oksidni sloj formiraju metali, osnovne komponente legure. Da bi nastala hemijska veza, legure moraju da sadrže elemente koji prodiru u keramiku - formiraju okside. Ti mikroelementi su u bazičnim legurama silicijum, cerijum, mangan, bor, gvožđe i niobijum, pri čemu je nosilac veze silicijum [3-6]. Zato je neophodno degasiranje i oksidacija legure pre nanošenja keramike, kako bi se stvorili površinski oksidi ovih elemenata koji će poboljšati vezivanje [7,8].

Sastav oksidnog međusloja je od ključnog značaja za funkcionalnu trajnost nadoknade u toku žvakanja, jer direktno utiče na jačinu metal-keramičkog međuspoja. Od jačine međuspoja zavisi sposobnost ovog sistema da se odupre funkcionalnim silama i tako spreči oštećenje metal-keramičke krunice ili mosta u ustima pacijenta [9]. Takva oštećenja zubnih nadoknada su relativno česta u kliničkoj praksi [10-17].

Jedan od uzroka oštećenja može biti višestruko livenje (recikliranje) bazičnih dentalnih legura. Ono se praktikuje relativno često u zubno-tehničkim laboratorijumima, i to bez saznanja o mogućem uticaju na hemijski spoj legure i keramike [18-23]. Recikliranje se sprovodi tako što se ostaci legure od prethodnog livenja kombinuju sa novom legurom. Razlog za recikliranje leži u ekonomičnosti, jer se tako smanjuju troškovi izrade nadoknade, i zalihe stare legure.

Korespondencija: Nemanja J. Mirković, Vojna ambulanta Cerak, Cerova 1, 11000 Beograd, Srbija

E-mail: dr.nemanja@gmail.com

Rad primljen: 3. januara 2018.

Rad prihvaćen: 10. maja 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND180103009S>



Mogućnost da se već livena legura ponovo upotrebí predstavlja ekonomsko pitanje, jer se tako iskorištava višak legure koji ostaje nakon svakog livenja. U procesu livenja potrebno je otopiti više legure da bi se u potpunosti ispunio vatrostalni kalup. Uobičajena je praksa da se prilikom livenja kombinuju nova i stara legura u odnosu 50/50. Na ovaj način se pokušava nadoknaditi gubitak komponenti legure nastao njenim prvim topljenjem i livenjem. Proizvođači legura ne navode koliki je broj takvih livenja moguće izvesti, a da gubitak elemenata ne bude toliki da utiče na vezivanje keramike. Kada se legura istopi i izlije mogu se izgubiti neki elementi iz legure, posebno oni koji lako stvaraju okside. Svaki put kad se legura pretopi izgubi se deo ovih lako-oksidujućih elemenata, što može uticati na vezu legure i keramike[24]. Sve navedeno može rezultirati slabljenjem metal-keramičkog međuspoja i sledstvenim lomljenjem, ili odlublivanjem keramike od legure [25,26].

Jedan od najvećih kliničkih problema kod metal-keramičkih zubnih nadoknada je oštećenje keramike (slika 1).



Slika 1. Odlubljivanje keramike na gornjem sekutiću

Figure 1. Ceramic delamination on the upper incisor tooth

Pošto je protetski rad zacementiran za zube nosače, često je nemoguće skinuti nadoknadu (krunicu, ili most) bez njenog daljeg oštećenja. Često je neophodna izrada potpuno nove nadoknade, koja može biti veoma skupa, a izrada vremenski zahtevna.

Oštećenje keramike je trojak problem: estetsko-funkcionalni, ekonomski i tehnički. Najbolje rešenje ovog problema je njegovo sprečavanje tako što će se odabrati kompatibilne legure i keramika, i što će se na adekvatan način manipulirati ovim materijalima [2,11,12].

Cilj ove studije je bio da se ispita uticaj recikliranja legura niki-hrom na sastav metal-keramičkog međuspoja, i uporedi koncentracija značajnih vezivnih oksida u međuspoju novih i recikliranih legura. Pošto bazične legure za metal-keramiku imaju veoma povoljnu tržišnu cenu, cilj ovog rada je bio i da preispita opravdanost njihovog recikliranja.

2. MATERIJAL I METODE

Ispitivana je niki-hrom legura tipa "Wiron 99" proizvođača Bego, Nemačka. Fabrički sastav legure dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Masena koncentracija elemenata u leguri "Wiron 99" prema specifikaciji proizvođača

Table 1. Mass concentration of elements in the "Wiron 99" alloy according to the producer specification

Element	Ni	Cr	Mo	Nb	Si	Fe	Ce	C
Koncentracija, wt%	65	22,5	9,5	1	1	0,5	0,5	max 0,02

Metalni uzorci dimanzija 30×5×0,5 mm su izliveni u aparatu za livenje "Fornax G" (Bego, Nemačka). Ispitivana legura je livena ukupno 13 puta (jedno početno livenje i dvanaest generacija recikliranja legure). Ostatak legure posle svakog livenja je ispeškiran radi eliminacije površinskih oksida, i dodat novoj leguri za ponovno livenje u odnosu 1:1.

Parametri procesa livenja su bili sledeći:

- korišćena je vatrostalna masa "Bellavest T" (Bego, Nemačka);
- predgrevanje kivete na temperaturi od 250 °C u trajanju od 30 minuta;
- postepeno zagrevanje kivete na finalnu temperaturu od 900 °C (brzinom od 7 °C/min.);

- zadržavanje na finalnoj temperaturi 30 minuta;
- elektro-indukciono topljenje legure u aparatu "Fornax G". Prema preporuci proizvođača, legura je zagrevana dok se poslednja čvrsta frakcija legure nije otopila, a nakon toga greje se još 10 sekundi. Tada se uključuje centrifugalni aparat koji izaziva ulivanje istopljene legure u vatrostalni kalup.

Tako su dobijeni metalni uzorci koji su podeljeni u četiri grupe prema broju livenja legure:

grupa A – prvo livenje (uzorci od 100 % nove legure),

grupa B – treće recikliranje,

grupa C – šesto recikliranje,

grupa D – dvanaesto recikliranje.

Metalni uzorci su obloženi keramičkom masom "VMK 95" (Vita, Nemačka), u dužini od 15 mm, širini od 5 mm, i debljini od 1,2 mm, koja je sinterovana u peći "Vita Vacumat 2500" (Vita Zahnfabrik, Nemačka).

Prvi sloj keramike (opaker) je sinterovan po sledećoj temperaturnoj šemi:

2 minuta na 600 °C, zatim podizanje temperature na 950 °C u trajanju od 4 minuta. Definitivno sinterovanje opakera na 950 °C u trajanju od 5 minuta (od toga 4 minuta u vakuumu).

Drugi sloj keramike (dentin) je sinterovan pri sledećim temperaturama:

6 minuta na 600 °C, zatim podizanje temperature na 930 °C u trajanju od 6 minuta. Konačno sinterovanje na 930 °C u trajanju od 7 minuta (od toga 6 minuta u vakuumu).

Treći sloj keramike (glazura) je naneta i sinterovana na početnoj temperaturi od 600 °C u trajanju od 4 minuta, a zatim na završnih 900 °C, bez vakuuma, 1 minut.

U svakoj grupi je izrađeno po šest metal-keramičkih uzoraka, koji su zatim pripremljeni za EDS analizu (slika 2).

Metal-keramički uzorci su uloženi u hladnopolimerizujući akrilat u kalupima oblika valjka. Ivica uzoraka je metalografski ispolirana upravno na metal-keramički međuspoj. Prvo je izvedeno električno poliranje abrazivnim kolutovima od silicijum-karbida finoće 120 do 600, a zatim završno metalografsko poliranje dijamantskim pastama sukcesivno do finoće 0,25 µm (slika 3).

Da bi se uzorci učinili provodljivim za elektronski snop mikroskopa, obloženi su zlatom u aparatu za jonsko bombardovanje zlatom "BAL-TEC" (Balzers, Lihtenštajn). Time je priprema uzoraka za EDS analizu završena (slika 4).



Slika 2. Metal-keramički uzorak
Figure 2. Metal-ceramic sample



Slika 3. Metalografski ispoliran uzorak
Figure 3. Polished metallographic sample



Slika 4. Uzorak obložen zlatom
Figure 4. Gold-coated sample

Energetsko disperzivna spektroskopija (EDS) pripremljenih uzoraka obavljena je pod sledećim uslovima: frekvencija elektronskog snopa 20.000 impulsa u sekundi, napon snopa 10 KV, vreme akvizicije 250 sekundi, analizirani opseg energije X-zraka 0 do 10 KeV (Oxford Instruments, Velika Britanija).

Kvantitativna EDS analiza metal-keramičkog međuspoja vršena je primenom računarskog programa "INCA" (Oxford Instruments, Velika Britanija), u odnosu na odgovarajuće metalne i nemetalne standarde.

U našem istraživanju smo koristili skenirajući elektronski mikroskop firme JEOL tip JSM 6460 LV (Tokio, Japan), u kombinaciji sa EDS sondom proizvođača Oxford Instruments tip INCA X-SIGHT (Bristol, Velika Britanija). Njenom upotrebom je moguće identifikovati sve hemijske elemente od berilijuma do uranijuma u koncentraciji 0,1 % i većoj. Osnovne komponente ovakvog savremenog EDS sistema su: kristalni detektor, pretpojačivač, pojačivač (pulsni procesor), pretvarač signala, višekanalni analizator i personalni kompjuter sa monitorom.

Sastav međuspoja svakog uzorka je meren po 6 puta.

Istraživanje je obavljeno po tipu eksperimentalne studije. U statističkoj obradi primenjen je deskriptivni statistički metod, a rezultati su predstavljeni kao srednja vrednost i standardna devijacija. Značajnost razlika između obeležja posmatranja utvrđena je Studentovim t-testom i prihvatana na nivou od 0,05 i većem.

3. REZULTATI

Sastav metal-keramičkog međuspoja nove legure i višestruko livene legure "Wiron 99", u masenim procentima, prikazan je u tabeli 2. Predstavljena je promena sastava metal-keramičkog međuspoja sa povećanjem broja livenja legure, kroz grupe uzoraka A, B, C i D. U gornjem delu tabele su metalne komponente legure (cerijum, nikl, hrom, molibden i niobijum), dok su u donjem delu tabele prikazane komponente iz keramike (silicijum kiseonik, natrijum, aluminijum, kalijum i kalcijum).

Tabela 2. Sastav metal-keramičkog međuspoja legure "Wiron 99" u različitim grupama uzoraka

Table 2. Composition of the metal-ceramic interface for "Wiron 99" alloy in different sample groups

Grupa	Sastav, wt% ± SD					Ukupno, wt%
	Ce	Ni	Cr	Mo	Nb	
A	28 ± 1,72	3,31 ± 0,35	2,95 ± 0,13	8,71 ± 0,36	9,82 ± 0,38	52,79
B	22,5 ± 1,53	3,04 ± 0,32	2,73 ± 0,17	8,05 ± 0,25	7,06 ± 0,22	43,44
C	20,3 ± 1,42	2,82 ± 0,21	2,21 ± 0,18	6,32 ± 0,24	6,06 ± 0,29	37,75
D	16,26 ± 1,14	1,82 ± 0,25	2,03 ± 0,14	4,68 ± 0,26	3,97 ± 0,23	28,76

Grupa	Sastav, wt% ± SD						Ukupno, wt%
	Si	O	Na	Al	K	Ca	
A	26,35 ± 1,41	11,85 ± 0,65	1,13 ± 0,11	2,55 ± 0,17	3,04 ± 0,24	2,29 ± 0,11	47,21
B	27,98 ± 1,13	11,41 ± 0,78	1,29 ± 0,14	4,76 ± 0,24	5,58 ± 0,40	5,54 ± 0,14	56,56
C	28,17 ± 1,93	11,25 ± 0,59	1,41 ± 0,10	5,18 ± 0,22	8,18 ± 0,31	8,06 ± 0,24	62,25
D	30,27 ± 1,68	10,99 ± 0,58	1,69 ± 0,11	7,15 ± 0,35	11,68 ± 0,42	9,46 ± 0,25	71,24

Sve metalne komponente iz legure kako je povećavan broj livenja permanentno su opadale u sastavu metal-keramičkog međuspoja (gornji deo tabele), dok su elementi koji su poreklom iz keramike povećavali svoju zastupljenost (donji deo tabele).

Pojedinačna analiza pokazuje da višestruko livenje legure "WIRON 99" u najvećoj meri čini da se smanjuje udeo cerijuma u metal-keramičkom međuspoju, a povećava udeo kalijuma, kalcijuma i aluminijuma. Ukupno se beleži značajan pad zastupljenosti metalnih komponenta poreklom iz legure, a porast zastupljenosti keramičkih komponenta u međuspoju.

Međugrupna razlika sastava metal-keramičkog međuspoja je značajna posle prvog livenja i šestog recikliranja legure ($p < 0.001$; $p < 0.002$; t-test nezavisni uzorak).

4. DISKUSIJA

Istraživanja bazičnih dentalnih legura su najčešće bila usmerena na određivanje sastava oksida na površini legure [4,5,27-31]. Autori ovih istraživanja su pokazali da se oksidni sloj na površini bazičnih legura predominantno sastoji

od hrom-oksida (Cr_2O_3) i niki-oksida (NiO). Autori ne isključuju prisustvo i ostalih elemenata u međuspoju. To su tzv. kiseonik-aktivni elementi koji imaju veliki afinitet prema kiseoniku na visokim temperaturama. Kao glavni kiseonik-aktivni element navodi se berilijum koji je danas uglavnom napušten zbog toksičnih efekata. Kiseonik-aktivni elementi imaju sposobnost interne oksidacije legure, i time proširenja zone međuspoja sa keramikom. Druga njihova uloga je u poboljšanju adherencije oksida hroma i nikla za površinu legure. Elementi koji se nalaze u tragovima u leguri mogu poboljšati vezivanje oksida za površinu legure. Zavisno od proizvođača i tipa legure, u tu svrhu leguri se dodaju berilijum, silicijum, aluminijum, cerijum, niobijum, gvožđe, mangan i bor[3-6,44]. U literaturi je ustanovljena značajna korespondencija između adherencije oksida za metal i kvaliteta metal-keramičke veze[5]. Pokazano je da je izostanak kiseonik-aktivnih elemenata iz legure odgovoran za slabu adherenciju oksida[27].

Rezultati EDS analize metal-keramičkih međuspojeva ispitivanih legura pokazuju smanjenje koncentracije kiseonik-aktivnih elemenata (cerijuma i niobijuma). Od prvog livenja do dvanaestog recikliranja legure cerijum pokazuje pad sa 28 wt% na 16,26 wt% u međuspoju, a niobijum sa 9,82 wt% na 3,97 wt%. Oksidi cerijuma ispoljavaju veliku reaktivnost prema aluminijum(III) oksidu (Al_2O_3), iz keramike. Oksid niobijuma ima veliku sposobnost vezivanja sa drugim oksidima iz metala i keramike [32].

Masena koncentracija hroma u međuspoju jednom livene legure iznosi 2,95 % i pada do 2,03 % posle dvanaest recikliranja. Većina autora je ustanovila da je hrom najzastupljeniji element u međuspoju kobalt-hrom legura [29,33,34]. Ipak, različite legure imaju različit potencijal za stvaranje pojedinih oksida. U ispitivanju oksidnih slojeva pet tipova niki-hrom legura ustanovljeno je više od 30 % berilijuma kod jedne legure u kojoj je inače berilijum bio prisutan u tragovima[31]. Pokazano je da različit oksidacioni i temperaturni tretman iste legure ima za posledicu promenu hemijskog sastava njenog oksidnog filma na površini. Takvi efekti su zapaženi i u drugim istraživanjima[33,35] gde je navedeno da sastav prelazne metal-keramičke zone zavisi od oksido-redukcione kinetike difundujućih metalnih jona i nastalih hemijskih veza sa keramičkim elementima.

Hrom se dodaje legurama za metal-keramiku zbog njihove korozijske otpornosti, jer stvara tanak i postojan oksidni film na površini legure. Smatra se da legure treba da sadrže najmanje 20 wt% hroma da bi bile korozijski otporne u ustima pacijenta. U tom slučaju oksidni film hroma je dovoljno homogen i postojan u korozijskoj sredini. U prethodnim istraživanjima ukazano je na negativni uticaj višestrukog livenja na korozijsku otpornost legure[36]. Gubitak cerijuma iz legure, utiče i na gubitak hroma preko njegove pojačane oksidacije, pa se otpornost legure na koroziju smanjuje[36].

U našem radu, zastupljenost hroma u međuspoju je vrlo mala i opada sa brojem livenja legure. To je u skladu sa nalazima iz literature u kojima je opisan tanak sloj oksida hroma na površini legure [29, 37]. Utvrđeno je da taj tanki oksidni sloj Cr_2O_3 predstavlja difuzionu barijeru između legure i staklaste faze keramike[38]. Na visokoj temperaturi sinterovanja keramike je moguć prolaz metalnih i keramičkih komponenti kroz tu barijeru, i stvaranje metal-keramičkog međuspoja [38]. U određenim studijama smatra se da je prevelika količina hroma u međuspoju nepovoljna, jer je hrom-oxid slabo adherentan u odnosu na leguru[39,40]. Difuzioni prelaz metalnih komponenti u keramiku, i keramičkih u leguru, je takođe pokazan u literaturi[33,35].

Trifunović i saradnici su ispitivali metal-keramički međuspoj neplemenitih legura, i našli da je ovaj spoj u najvećoj meri (45 % zastupljenosti) izgrađen od silicijum-dioksida[41].

U našem ispitivanju SiO_2 po zastupljenosti zauzima drugo mesto (posle cerijuma), kod jednom livenih legura. Posle šestog recikliranja legure SiO_2 postaje dominantan oksid u međuspoju sa relativnom zastupljenošću od 24,4 %. U literaturi je objavljen podatak od više od 30 % SiO_2 u oksidnom sloju niki-hrom legura[28]. Isti autor je utvrdio da je SiO_2 slabo adherentan u odnosu na leguru, i da je bio odgovoran za delaminaciju oksida[28] što je potvrđeno i u kasnijoj studiji[5]. Silicijum-dioksid ima najmanju molarnu masu od svih komponenti keramike, i zato ima najveću mobilnost. U toku sinterovanja keramike on difunduje ka leguri i meša se sa metalnim oksidima stvarajući metal-keramički međuspoj preko jonskih i kovalentnih veza. Takva difuzija važi i za ostale okside iz keramike[38].

Rezultati EDS analize pokazuju da sa povećanjem broja livenja legure raste i zastupljenost kalijuma, natrijuma, kalcijuma i aluminijuma u međuspoju. Sadržaj oksida Na_2O , K_2O , CaO i Al_2O_3 raste u međuspoju, ali raste i zastupljenost staklastih inkluzija koje predstavljaju posebnu fazu u međuspoju, a sastoje se od ovih elemenata[38]. Sam dentalni porcelan ima staklastu strukturu sastavljenu od nepravilne rešetke silicijum-dioksida i jona alkalnih metala (Na, K, Ca)[2].

Sadržaj alumine (Al_2O_3) u međuspoju se povećava sa povećanjem broja livenja. Aluminijum(III) oksid pojačava vezu legure i keramike, kada je poreklom iz legure, učestvujući u stvaranju oksidnog sloja[8,42]. Da bi se stvorio oksidni sloj aluminijuma, u leguri ga mora biti više od 5 % [29]. U leguri koju smo mi ispitivali nije bilo aluminijuma uopšte, pa porast njegove koncentracije u međuspoju potiče iz keramike.

EDS analiza je pokazala da je najzastupljeniji element međuspoja cerijum, kod koga je izmeren najveći pad zastupljenosti pod uticajem recikliranja legure. Masena koncentracija cerijuma u međuspoju niki-hrom legure posle prvog livenja iznosi 28 %, a posle dvanaestog recikliranja legure 16,26 %. Negativan uticaj ponovnog livenja na sadržaj

cerijuma u leguri je dokazana u literaturi [36], ali do sada nije ispitivana promena njegove koncentracije u međuspoju. Cerijum je metal koji ima izuzetno veliki afinitet prema kiseoniku, pa se dodaje legurama kao dezoksidant [43].

Dezoksidanti su elementi koji u istopljenom stanju prvi reaguju sa kiseonikom, vezujući se za njega, i na taj način štite osnovne metale od oksidacije. Posebno je interesantno da cerijum-oksidi u formi dioksida (CeO_2), kada je prisutan u leguri nema izražen negativni uticaj kao oksidi drugih elemenata, već poboljšava mehaničke osobine legure, preko nastanka fine sitnozrnaste strukture. Drugi pozitivan efekat je sposobnost cerijuma da na površini legure stvori veoma adhezivni oksid koji se vezuje sa oksidima keramike. Cerijumova slobodna energija za formiranje ovog oksida je jedna od najviših od svih hemijskih elemenata, a stvoreni cerijum(IV) oksid je veoma reaktivan prema komponentama iz keramike, sa kojima stvara jake hemijske veze. Dejstvo cerijuma se ogleda i u povećanju adherentnosti oksida nikla, hroma i kobalta za površinu legure, koji su kao samostalni slabo adherenti [43].

Koncentracija cerijuma u međuspoju permanentno opada sa brojem livenja, što je u skladu sa nalazima u literaturi [36]. Dokazano je da koncentracija oksida nekog elementa u metal-keramičkom međuspoju zavisi i od koncentracije tog elementa u leguri [31]. Prilikom recikliranja ispitivane legure "Wiron 99" dolazi do gubitka cerijuma iz legure, i samim tim do smanjenja njegove koncentracije u međuspoju.

Prilikom sinterovanja keramike na metalnoj podlozi, pri visokim temperaturama, dolazi do istovremene difuzije različitih metalnih oksida u keramiku, kao i keramičkih oksida u metal, i stvaranja zone tranzicije između ova dva materijala (međufaza metal-keramika) koja predstavlja metal-keramički međuspoj [33,35].

Prethodno je ukazano na činjenicu da je formiranje metal-keramičkog međuspoja niki-hrom legura osetljiv proces na koji utiču sastav i mikrostruktura legure, temperatura i način oksidacije legure (u prisustvu kiseonika, ili vakumu), i laboratorijski uslovi rada [28]. Ovi faktori utiču na kvalitet prijanjanja oksida za metal i time na jačinu metal-keramičkog međuspoja, tako što se mogu dobiti oksidi koji dobro, ili lošije prijanjaju za metal. U nepovoljnijem slučaju naponi koji se stvaraju u oksidu izazivaju odlublivanje oksida od metala, ili lom unutar oksida. Isti autor navodi da prilikom oksidacije legure na visokoj temperaturi dolazi do gubitka lako-oksidujućih elemenata iz legure i promena u njenoj mikrostrukturi, čime se objašnjava negativan uticaj višestrukog livenja bazičnih legura na jačinu međuspoja [28].

5. ZAKLJUČAK

Višestrukim livenjem legure "Wiron 99" smanjuje se koncentracija metalnih oksida u metal-keramičkom međuspoju, a povećava koncentracija oksida iz keramike. Ponovljeno livenje legure izaziva značajne promene sastava metal-keramičkog međuspoja, sa mogućim posledicama u vidu slabljenja međuspoja i oštećenja zubne nadoknade u toku funkcije. Na osnovu rezultata dobijenih u ovom radu ne može se dati preporuka za recikliranje bazičnih legura niki-hrom.

LITERATURA

- [1] Divya G, Ramesh PN, Raghunath P. Evaluation and comparison of effect of different surface treatments and varying alloy percentage on the elemental composition of Ni Cr base metal alloy. *BJAST*. 2016; 16(4): 1-12.
- [2] Craig RG, Powers JM, Wataha JC, editors. *Dental Materials – Properties and Manipulations*. St. Louis: Mosby; 2000.
- [3] McLean JW, editor. *Dental Ceramics – Proceedings of the First International Symposium on Ceramics*. Chicago: Quintessence Publishing Company; 1983.
- [4] Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence to a Ni-Cr-Mo ternary alloy. *Dent Mater*. 1985; 1: 111-4.
- [5] Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding. *Oxid Met*. 1986; 25: 319-33.
- [6] Anusavice KJ, Ringle RD, Fairhurst CW. Bonding mechanism evidence in a ceramic-nonprecious alloy system. *J Biomed Mater Res*. 1977; 11: 701-9.
- [7] Hofstede TM, Ercoli C, Graser GN, Tallents RH, Moss ME, Zero DT. Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface. *J Prosthet Dent*. 2000; 84: 309-17.
- [8] Wagner WC, Asgar K, Bigelow WC, Flinn RA. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding. *J Biomed Mater Res*. 1993; 27: 531-7.
- [9] McLean JW, Odont D. Evaluation of dental ceramics in twentieth century. *J Prosthet Dent*. 2001; 85: 61-6.
- [10] Özcan M, Niedermeier W. Clinical study on the reasons and location of failures of metal-ceramic restorations and survival of repairs. *Int J Prosthodont*. 2002; 15: 299-302.
- [11] Goodacre CJ, Bernal G, Rungscharassaeng K, Kan JY. Clinical complications in fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent*. 2003; 90: 31-41.
- [12] Özcan M. Fracture reasons in ceramic-fused-to-metal restorations. *J Dent Rehab*. 2003; 30: 265-9.
- [13] Wang H, Feng Q, Li N, Xu S. Evaluation of metal-ceramic bond characteristics of three dental Co-Cr alloys prepared with different fabrication techniques. *J Prosthet Dent*. 2016; 116(6): 916-923.

- [14] Ali Z, Eliyas S, Vere JW. choosing the right dental material and making sense of the options: evidence and clinical recommendations. *Eur J Prosthodont Restor Dent*. 2015; 23(3): 150-62.
- [15] Kul E, Aladag LI, Duymus ZY. Comparison of the metal-ceramic bond after recasting and after laser sintering. *J Prosthet Dent*. 2015; 114(1): 109-13.
- [16] Bulbule N, Motwani BK. Comparative study of fracture resistance of porcelain in metal ceramic restorations by using different metal coping designs- an in vitro study. *J Clin Diagn Res*. 2014; 8(11): 123-7
- [17] Galiatsatos AA, Galiatsatos PA. Galiatsatos AA, Galiatsatos PA. Clinical evaluation of fractured metal-ceramic fixed dental prostheses repaired with indirect technique. *Quintessence Int*. 2015; 46(3): 229-36.
- [18] Hong JM, Razoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. *J Prosthet Dent*. 1988; 59: 420-5.
- [19] Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. *J Prosthet Dent*. 1986; 55: 122-7.
- [20] Preswood RG. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. *J Prosthet Dent*. 1983; 50: 198-9.
- [21] Sharma A, Rodrigues SJ, Shetty TB, Shenoy VK, Mundathaje M, Saldanha S. Evaluation of effect of recasting of nickel-chromium alloy on its castability using different investment materials: An in vitro study. *Indian J Dent Res*. 2016; 27(2): 190-4.
- [22] Agrawal A, Hashmi SW, Rao Y, Garg A. Evaluation of surface roughness and tensile strength of base metal alloys used for crown and bridge on recasting (recycling). *J Clin Diagn Res*. 2015; 9(7): 01-4.
- [23] Vaillant-Corroy AS, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. *J Prosthet Dent*. 2015; 114(2): 205-11.
- [24] Madani AS, Rokni SR, Mohammadi A, Bahrami M. The effect of recasting on bond strength between porcelain and base-metal alloys. *J Prosthodont*. 2011; 20(3): 190-4.
- [25] Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: a force-to-failure study. *J Prosthet Dent*. 2010; 104(3): 165-72.
- [26] Atluri KR, Vallabhaneni TT, Tadi DP, Vadapalli SB, Tripuraneni SC, Avernani P. comparative evaluation of metal-ceramic bond strengths of nickel chromium and cobalt chromium alloys on repeated castings: An In vitro Study. *J Int Oral Health*. 2014; 6(5): 99-103.
- [27] Mackert JR, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW. Measurement of oxide adherence to PMF alloys. *J Dent Res*. 1984; 63: 1335-40.
- [28] Baran G. Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. *J Dent Res*. 1983; 62: 51-5.
- [29] Baran G. Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. *J Dent Res*. 1984; 63: 76-80.
- [30] Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. *Dent Mater*. 1993; 9: 252-9.
- [31] Baran GR. Oxide compounds on Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1984; 63: 1332-34.
- [32] Marks RA, Chapman DR, Danielson DT, Glaeser AM. Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers. *Acta Mater*. 2000; 48: 4225-38.
- [33] Anusavice KJ, Ringle RD, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Nonprecious alloys. *J Dent Res*. 1977; 56: 1053-61.
- [34] Trifunović D. Mehanizam vezivanja porcelanskih masa sa metalnim legurama i ponašanje ovakvih sistema u ljudskom organizmu [disertacija]. Beograd: Stomatološki fakultet; 1974.
- [35] Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Precious alloys. *J Dent Res*. 1977; 56: 1045-52.
- [36] Schäfer A, Päßler K. Bond Strength of baked porcelain on nonprecious alloy after repeated pouring. *Quint Zahntech*. 1988; 14: 1403-9.
- [37] Ibrahim RM. Scanning and electron microprobe analysis of metal-porcelain interface. *Egypt Dent J*. 1995; 41: 1469-78.
- [38] Hegedűs C, Daróczy L, Kökényesi V, Beke DL. Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics. *J Dent Res*. 2002; 81: 334-7.
- [39] Yilmaz H, Dincer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an Ni Cr alloy to dental porcelain. *J Dent*. 1999; 27: 215-22.
- [40] Lubovich RP, Goodkind RJ. Bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic-metal alloys with two porcelains. *J Prosthet Dent* 1977; 37: 288-99.
- [41] Trifunović DM, Gligić M, Todorović AB. Ispitivanje Co-Cr-Mo legura u metal-keramici. *Stomatološki glasnik Srbije*. 1990; 4: 369-74.
- [42] Bullard JT, Dill RD, Marker VA, Payne EV. Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J Prosthet Dent*. 1985; 54: 776-8.
- [43] Killbourn BT, editor. *Cerium, a Guide to its Role in Chemical Technology*. Mountain Pass: Molycorp Inc.; 1992.
- [44] Meenakshi T, Bharathi M, Komala J. Evaluation of the effect of recasting nickel-chromium base metal alloy on the metal-ceramic bond strength: an in vitro study. *J Contemp Dent Pract*. 2017; 18(9): 837-841

SUMMARY

EDX ANALYSIS OF METAL-CERAMIC INTERFACES OF RECASTED NICKEL-CHROMIUM DENTAL ALLOYS

Vladimir B. Stefanović¹, Zoran R. Lazić¹, Nemanja J. Mirković², Ervin E. Taso¹, Nenad M. Simeunović², Jovica Z Nešić³

¹*Military Medical Academy, Belgrade, Serbia*

²*Military Medical Center Slavija, Belgrade, Serbia*

³*Military Technical Institute, Belgrade, Serbia*

(Technical paper)

This research was performed to establish recasting effects of nickel-chromium dental alloys on the composition of their metal-ceramic interface in making fixed partial dentures. The metal-ceramic interface determines denture functional integrity and prevents damages on ceramics during mastication. Recycling of nickel-chromium alloys is often a practice, without detailed knowledge about possible effects on the composition of the metal-ceramic interface. Investigation of metal-ceramic samples is intended to show if base metal alloys for metal-ceramics are successfully recycled without any composition change in the metal-ceramic interface. The research was performed as an experimental study in which six metal-ceramic samples of nickel-chromium alloy "Wiron 99" (Bego, Germany) were made. Alloy residues were recycled through twelve casting generations with the addition of 50 wt% of the new alloy on the occasion of every recasting. EDX analysis was performed by using the "Inca X Sight" apparatus (Oxford Instruments, UK) and a SEM device JSM 6460 LV (JEOL, Japan). This appliance was used in conjunction with the PC software for quantification of chemical elements in order to determine the composition of metal-ceramic interfaces. Results of this research revealed significant differences between compositions of metal-ceramic interfaces in every examined recycle generation. Recasting had a negative effect on alloy components, which concentration is decreasing in the metal-ceramic junction zone. The concentration of cerium in the intermediate phase decreased the most, followed by concentrations of niobium, molybdenum, nickel and chromium. Results showed a permanent reduction of metal components up to the 12th generation of recycling. Cerium concentration (wt%) decreased from 28 to 16.26 %, nickel concentration from 3.31 to 1.82 % and chromium concentration from 2.95 to 2.03 %. Similarly, the molybdenum content decreased from 8.71 to 4.68 wt%, while that of niobium from 9.82 to 3.97 wt%. Therefore, recasting of nickel-chromium alloys is not recommended because of changed composition of the metal-ceramic interface of these alloys.

Keywords: dental alloys • nickel-chromium • recasting • metal-ceramic interface • EDX analysis • dental crown