



Uticaj višestrukog livenja na debljinu metal-keramičkog međuspoja nikel-hrom i kobalt-hrom legura

Effect of recasting on the thickness of metal-ceramic interface of nickel-chromium and cobalt-chromium alloys

Nemanja Mirković*, Miroslav Draganjac*, Dragoslav Stamenković†, Ljubiša Ristić*

Vojnomedicinska akademija, *Klinika za stomatologiju, Beograd;

†Stomatološki fakultet, Beograd

Apstrakt

Uvod/Cilj. Ovo istraživanje sprovedeno je sa ciljem da se utvrdi uticaj ponovnog livenja nikel-hrom i kobalt-hrom legura na debljinu njihovog metal-keramičkog međuspoja u izradi fiksnih zubnih nadoknada. Metal-keramički međuspoj određuje njihov funkcijski integritet i sprečava oštećenje keramike u toku mastikacije. Ispitivanjem metal-keramičkih uzoraka treba pokazati da li se bazične legure za metal-keramiku mogu uspešno reciklirati bez rizika od smanjenja debljine njihovog metal-keramičkog međuspoja. **Metode.** Istraživanje je obavljeno kao eksperimentalna studija. Izrađeno je po šest metal-keramičkih uzoraka legure nikel-hrom (Wiron99) i legure kobalt-hrom (Wirobond C). Ostaci legure su reciklirani kroz dvanaest generacija livenja uz dodatak 50% nove legure prilikom svakog ponovnog livenja. Za određivanje debljine metal-keramičkog međuspoja korišćena je *Energy Dispersive X-ray* (EDX) analiza (*Oxford Instruments*) i skening elektronska mikroskopija (JEOL) zajedno sa kompjuterskim programom za kvantifikaciju vizuelnih informacija (KVI POPOVAC). **Rezultati.** Rezultati ovog ispitivanja ukazali su na značajne razlike između debljine metal-keramičkog međuspoja u svakoj ispitivanoj generaciji recikliranja. Ponovno livenje negativno se odrazilo na debljinu metal-keramičkog međuspoja ispitivanih legura. Istraživanjem je utvrđeno skoro linearno smanjenje modula elastičnosti do dvanaeste generacije recikliranja. **Zaključak.** Ponovno livenje legura nikel-hrom i kobalt-hrom ne može se preporučiti zbog smanjenja debljine metal-keramičkog međuspoja ovih legura. Umesto recikliranja legura, preporučuje se vraćanje ostataka legure proizvođačima.

Ključne reči:

hrom, legure; recikliranje; krune.

Abstract

Introduction/Aim. This research was done to establish recasting effects of nickel-chromium and cobalt-chromium alloys on the thickness of their metal-ceramic interface in making fixed partial dentures. Metal-ceramic interface determines their functional integrity and prevents damages on ceramics during mastication. Investigation of metal-ceramic samples is supposed to show if base metal alloys for metal-ceramics are successfully recycled without any risk of reduction of metal-ceramic interface thickness. **Methods.** The research was performed as an experimental study. Per six metal-ceramic samples of nickel-chromium alloy (Wiron99) and cobalt-chromium alloy (Wirobond C) were made each. Alloy residues were recycled through twelve casting generations with the addition of 50% of new alloy on the occasion of every recasting. Analysis Energy Dispersive X-ray (EDX) (Oxford Instruments) and Scanning Electron Microscop (SEM) analysis (JEOL) were used to determine thickness of metal-ceramic interface together with PC Software for quantification of visual informations (KVI POPOVAC). **Results.** Results of this research introduced significant differences between thickness of metal-ceramic interface in every examined recycle generation. Recasting had negative effect on thickness of metal-ceramic interface of the examined alloys. This research showed almost linear reduction of elastic modulus up to the 12th generation of recycling. **Conclusion.** Recasting of nickel-chromium and cobalt-chromium alloys is not recommended because of reduced thickness of metal-ceramic interface of these alloys. Instead of recycling, the alloy residues should be returned to the manufacturers.

Key words:

chromium alloys; equipment revse; crowns.

Uvod

Metal-keramičke fiksne zubne nadoknade predstavljaju estetski sistem sačinjen od metalne osnove i keramičkog sloja koji je tehnološkim postupkom sinterovanja vezan za metal. Metalna komponenta sistema zadužena je za mehaničku otpornost nadoknade, dok keramička komponenta daje sistemu visoke estetske kvalitete i biokompatibilnost^{1,2}.

Najčešće korišćene legure za izradu metalne osnove metal-keramičkih fiksnih nadoknada danas su legure nikl-hrom i kobalt-hrom. U velikom broju evropskih zemalja legure nikl-hrom postepeno se izbacuju iz upotrebe, zbog mogućeg alergogenog i kancerogenog dejstva nikla, što uslovljava sve češću upotrebu legura kobalt-hrom^{3,4}.

Najvažnija osobina koju bi trebalo da poseduju legure za izradu metal-keramičkih zubnih nadoknada je mogućnost da se keramika veže za metal. Vezivanje keramike za leguru vrši se preko oksida na površini legure. Sastav i debljina tog oksidnog sloja od suštinskog je značaja za dugotrajno vezivanje keramike i kliničku trajnost metal-keramičkih zubnih nadoknada⁵.

Prilikom sinterovanja (pečenja) keramike na metalnoj podlozi, pri visokim temperaturama, dolazi do istovremene difuzije različitih metalnih oksida u keramiku, kao i keramike u metal, i stvaranja zone tranzicije između ova dva materijala (međufaza metal-keramika) koja, u stvari, predstavlja metal-keramički međuspoj^{6,7}. Na ovaj način uspostavlja se hemijska veza između legure i keramike. Oksidi metalne legure ostvaruju kovalentne i jonske veze sa oksidima keramike, bez stvaranja novih hemijskih jedinjenja⁸.

McLean⁹ je istakao značaj oksidnog sloja u međuspoju legure i keramike i odredio njegovu optimalnu debljinu. On navodi da suviše tanak oksidni sloj ima za posledicu slabu vezu legure i keramike, dok suviše debeo sloj rezultuje pukotinom unutar samog oksida i sledstvenim odlublivanjem keramike od legure. Optimalnom debljinom metal-keramičkog međuspoja smatra se oksidni sloj razvijen nakon livenja legure i sinterovanja keramike u strogo kontrolisanim uslovima, prema preporukama proizvođača ovih materijala. Ovakvo dobijen metal-keramički međuspoj ima različitu debljinu za različite legure, čiji broj kontinuirano raste na današnjem tržištu dentalnih materijala¹⁰.

Legure nikl-hrom i kobalt-hrom često se podvrgavaju višestrukome livenju (recikliranju), zbog uštede legure i smanjenja troškova izrade nadoknade. Prema preporukama proizvođača, prethodno livena legura mora se osvežiti dodatkom 50% nove legure. Na ovaj način nadoknaduju se mikrokomponente legure koje su izgubljene evaporacijom u toku topljenja i livenja legure. Upravo ove mikrokomponente legure imaju najveći značaj za razvoj njenog oksidnog sloja i formiranje metal-keramičkog međuspoja – veze sa keramikom. Neadekvatna debljina ili sastav metal-keramičkog međuspoja uslovljava slabiju jačinu veze legure i keramike, što može dovesti do oštećenja keramičkog sloja zubne nadoknade. Do oštećenja može da dođe i prilikom skidanja takve nadoknade sa zuba nosača, što predstavlja dodatnu traumu za bolesnika i zahteva izradu nove nadoknade³⁻¹⁵.

Pošto nikl-hrom i kobalt-hrom dentalne legure za metal-keramiku imaju veoma nisku tržišnu cenu, cilj ovog rada bio je da ispita uticaj višestrukog livenja na debljinu metal-keramičkog međuspoja ovih legura i da, na osnovu toga, preispita opravdanost njihovog recikliranja u procesu izrade metal-keramičkih zubnih nadoknada.

Metode

Ispitivanjem su bile obuhvaćene dve legure istog proizvođača (Bego, Bremen, Nemačka), nikl-hrom legura tipa Wiron99 i kobalt-hrom legura tipa Wirobond C. Metalni uzorci dimenzija 30 × 5 × 0,5 mm dobijeni su postupkom topljenja i livenja legure u aparatu za livenje tipa „Fornax G“ firme „Bego“. Uzorci su obloženi keramičkom masom „VMK 95“ firme „Vita“ (Bad Säckingen, Nemačka) u dužini od 15 mm, širini od 5 mm i debljini od 1,2 mm. Sinterovanje keramike izvršeno je u keramičkoj peći „Vita Vacumat 2500“. Na ovaj način dobijeni su metal-keramički uzorci koji su pripremljeni za određivanje debljine metal-keramičkog međuspoja.

Višestruko livenje ispitivanih legura obavljeno je kroz trinaest generacija (jedno početno livenje i dvanaest generacija recikliranja legure), tako što je ostatak legure posle svakog livenja ispeskiran radi eliminacije površinskih oksida i dodat novog leguri za ponovno livenje u odnosu 1:1.

Uzorci su bili podeljeni u odgovarajuće grupe po sledećim kriterijumima: tip legure (grupa A – uzorci nikl-hrom legure, grupa B – uzorci kobalt-hrom legure); broj livenja legure (grupe A0 i B0 – prvo livenje inicijalni uzorci od 100% nove legure); grupe A3 i B3 (treće recikliranje); grupe A6 i B6 (šesto recikliranje); grupe A12 i B12 (dvanaesto recikliranje).

Ispitivanje je bilo ograničeno samo na uzorke iz glavnih grupa (prvo livenje, treće, šesto i dvanaesto recikliranje). U svakoj grupi izrađeno je po šest metal-keramičkih uzoraka, koji su zatim podvrgnuti određivanju debljine metal-keramičkog međuspoja.

Metal-keramički uzorci bili su uloženi u hladnopolimerizujući akrilat „Simgal“ proizvođača „Galenika“ (Beograd), u kalupima oblika valjka. Zatim je ivica uzoraka metalografski ispolirana upravno na metal-keramički međuspoj do finiče 0,25 μm (slika 1). Da bi se uzorci učinili provodljivim za elektronski snop mikroskopa, obloženi su zlatom u aparatu za jonsko bombardovanje zlatom „BAL-TEC“ (Balzers, Lichtenštajn).

Analiza *Energy Dispersive X-ray* (EDX) 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 0–10 keV (*Oxford Instruments*).

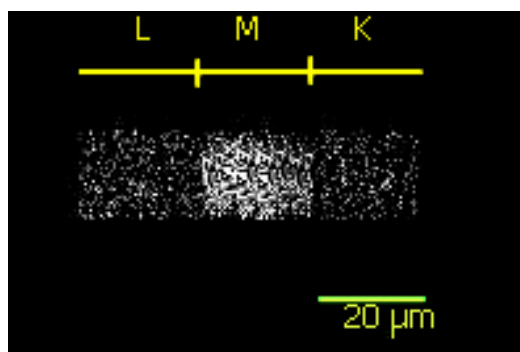
Metoda omogućava dobijanje površinskih mapa distribucije hemijskih elemenata u uzorku. Na svakoj površinskoj mapi vide se svetle tačke koje odgovaraju detektovanom hemijskom elementu, čija je gustina proporcionalna koncentraciji tog elementa u uzorku.

U ovom radu tako je praćeno prisustvo pojedinih elemenata u metal-keramičkom međuspoju, kao i njihov raspo-

red u međuspoju nastao difuzijom metalnih elemenata u keramiku i obrnuto. Za najpokretljiviji element ispitivanih legura utvrđen je cerijum, čija je koncentracija najveća u prelaznoj oksidnoj zoni, sa ispoljenom difuzijom i u zonama keramike (slika 2).



Sl. 1 – Metalografski ispoliran metal-keramički uzorak



Ce

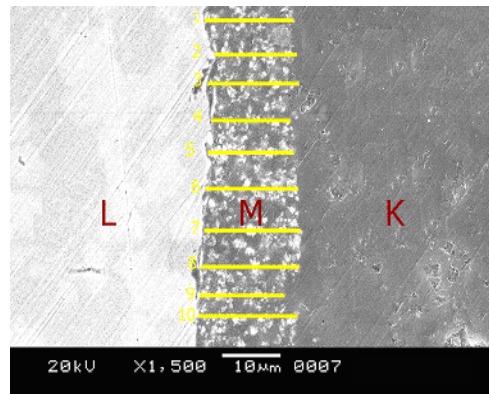
Sl. 2 – Površinska Energy Dispersive X-ray (EDX) mapa cerijuma

L – legura, M – međuspoj, K – keramika

Metal-keramički međuspoj vizuelno je uočen na skening elektronskom mikroskopu (JEOL). Međuspoj predstavlja pre-

laznu oksidnu zonu između legure i keramike, sa jasno uočljivim svetlijim poljima intenziteta metala (metalni oksidi).

Debljina međuspoja određena je pomoću kompjuterskog programa za kvantifikaciju vizuelnih informacija „KVI-POPOVAC“. Pod apsolutno istim uslovima uvećanja od 1 500 × merena je debljina metal-keramičkih međuspojeva svakog uzorka na 10 mesta i izračunate su srednje vrednosti (slika 3).



Sl. 3 – Merenje debljine metal-keramičkog međuspoja

L – legura, M – međuspoj, K – keramika

Istraživanje je obavljeno kao eksperimentalna studija. 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.

Rezultati

Rezultati određivanja debljine metal-keramičkog međuspoja legure nikel-hrom prikazani su u tabeli 1. Debljina međuspoja između legure i keramike posle svakog livenja opadala je permanentno. Smanjenje debljine međuspoja visoko je statistički značajno kada se poredi sa debljinom međuspoja pri prethodnom livenju (A0:A3; A3:A6; A6:A12).

Rezultati određivanja debljine metal-keramičkog međuspoja legure kobalt-hrom prikazani su u tabeli 2. Izračunavanje modula elastičnosti metal-keramičkih uzoraka posle višestrukog livenja kobalt-hrom legure, pokazalo je slične promene kao kod nikel-hrom legure.

Tabela 1

Prosečna debljina metal-keramičkog međuspoja legure Wiron99 data u μm

Grupa uzoraka	Broj merenja	\bar{x}	SD	SE	Min.	Max.
A0	6	53,33	1,97	0,80	49,92	55,68
A3	6	41,36*	1,42	0,58	39,04	42,88
A6	6	37,33*	0,90	0,37	35,72	38,40
A12	6	25,69*	1,44	0,59	23,68	27,52

* $p < 0,001$

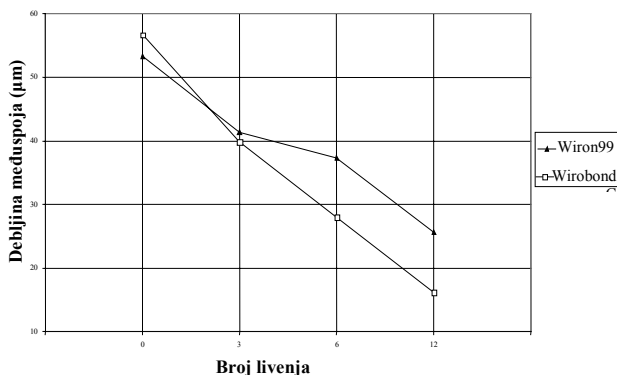
Tabela 2

Prosečna debljina metal-keramičkog međuspoja legure Wirobond C data u μm

Grupa uzoraka	Broj merenja	\bar{x}	SD	SE	Min.	Max.
B0	6	56,67	0,90	0,37	55,04	57,60
B3	6	39,80*	0,73	0,30	39,04	40,96
B6	6	27,98*	0,95	0,39	26,88	29,44
B12	6	16,22*	0,78	0,32	15,28	17,28

* $p < 0,001$

Trend smanjenja bio je sličan za obe legure, ali je nešto blaži za leguru niki-hrom (slika 4). Na grafikonu se zapaža da je uticaj višestrukog livenja legure na smanjenje debljine metal-keramičkog međuspoja nešto više bio izražen kod legure B (Wirobond C). Debljina međuspoja sa povećanjem broja livenja opadala je skoro linearno.



Sl. 4 – Grafički prikaz promene debljine metal-keramičkog međuspoja legura

Wiron99 i Wirobond C posle višestrukog livenja

Diskusija

Funkcionalni integritet metal-keramičkih zubnih nadoknada zavisi u najvećoj meri od očuvanja integriteta metal-keramičkog međuspoja. Metal-keramički međuspoj dovoljne debljine i odgovarajućeg sastava doprinosi očuvanju veze legure i keramike i sprečava moguće odvajanje keramike u toku funkcijskih opterećenja zubne nadoknade u ustima bolesnika¹⁶. U svakodnevnoj kliničkoj praksi, relativno često se srećemo sa problemom pucanja ili odlublivanja keramičkog sloja ovih nadoknada, a bez objašnjivog razloga za takav nespeh, što bi se moglo dovesti u vezu sa višestrukim livenjem legure¹⁷. Deger i Caniklioglu⁶ ukazuju na važnu ulogu sastava i homogenosti metal-keramičkog međuspoja u ostvarivanju kvalitetne veze sa keramikom.

Baran¹⁸ ukazuje 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 u vakumu) i laboratorijski uslovi rada. Isti autor navodi da prilikom oksidacije legure na visokoj temperaturi dolazi do gubitka lakooksidujućih elemenata iz legure i promena u njenoj mikrostrukturi, čime se objašnjava negativan uticaj višestrukog livenja neplemenitih legura na njihov sastav i mikrostrukturu.

Uticaj ponovne upotrebe neplemenitih legura na osobine oksidnog sloja legure nije dovoljno ispitan. Do sada, najviše je proučavan odnos između recikliranja neplemenitih legura i njihovih mehaničkih osobina. Preswood¹³ je istraživao povezanost između višestrukog livenja niki-hrom legure i promena u njenom sastavu i utvrdio da se sastav legure ne menja. Nije utvrđena značajna promena koncentracije glavnih i mikro elemenata legure. To je u suprotnosti sa nalazima Schäfera i Passlera¹⁹, koji su pokazali da sa brojem ponovljenih pretapanja opada sadržaj cerijuma u neplemenitim legurama. Značajan pad koncentracije cerijuma utvrđen je već

posle drugog pretapanja. Smanjenje koncentracije jednog ili više elemenata u leguri može rezultovati slabijim razvojem metal-keramičkog međuspoja i sledstvenim slabljenjem veze legure i keramike^{11, 19, 20}.

Rezultati određivanja debljine metal-keramičkog međuspoja neplemenitih legura pokazuju permanentno smanjenje njegove debljine pri recikliranju kod obe ispitivane legure. Prosečna debljina međuspoja posle prvog livenja legure niki-hrom iznosila je 53,33 µm, a posle dvanaestog recikliranja 25,69 µm. Kod legure kobalt-hrom zapaženo je smanjenje debljine sa 56,67 µm na 16,22 µm kroz dvanaest recikliranja legure. Dobijeni rezultati su veći u poređenju sa rezultatima Anusavicea i sar.⁷, koji su merili širinu zone metal-keramičke interakcije i dobili vrednosti od 12 µm do 18 µm. Međutim, od svih metalnih komponenata legure, autor je pratio difuzijsko kretanje samo nikla i hroma. U našem istraživanju, distribucijske mape (površinske i linijske) metal-keramičkih međuspojeva pokazale su znatno veću dubinu difuzije prema keramici ostalih elemenata legure, prvenstveno cerijuma i niobijuma. Iz tih razloga, širina celokupne zone metal-keramičke interakcije posle prvog livenja obe ispitivane legure imala je vrednost veću od 50 µm.

U prethodnom istraživanju pokazano je da sa povećanjem broja livenja legure opada jačina metal-keramičkog međuspoja ispitivanih uzoraka²¹. Smanjenje debljine metal-keramičkog međuspoja pri višestrukom livenju legure visoko je statistički značajno, saglasno promeni jačine međuspoja unutar istih legura. Korelativna analiza ova dva svojstva pokazuje visoku saglasnost uz koeficijent korelacije $r = 0,86$ za leguru niki-hrom i $r = 0,79$ za leguru kobalt-hrom. Treba istaći da je ponašanje debljine međuspoja pri višestrukom livenju istovetno za obe legure ($r = 0,976$; $p < 0,0001$).

Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima Schieranoa i sar.¹⁰, koji su različitim oksidacionim tretmanom dobili različitu debljinu oksidnog sloja na površini legure zlatopaladijum. Merenjem jačine metal-keramičkog međuspoja, autori su utvrdili da veću jačinu veze legure i keramike ostvaruju uzorci koji su imali deblji oksidni sloj.

Mosleh i sar.²² ukazali su na gubitak elemenata iz neplemenitih legura čak i posle prvog pretapanja sa 50% nove legure. Kao mehanizam smanjenja njihovog sadržaja u leguri navodili su kombinaciju evaporacije i apsorpcije od strane kiseonika.

Zato je najbolja preporuka za očuvanje originalne mikrostrukture i debljine metal-keramičkog međuspoja dentalnih legura njihova pravilna upotreba, bez ponovnog livenja prethodno upotrebljene legure¹.

Zaključak

Višestruko livenje niki-hrom i kobalt-hrom legura za metal-keramiku značajno smanjuje debljinu metal-keramičkog međuspoja ovih legura, sa mogućim posledicama u vidu slabljenja veze legure i keramike i oštećenja keramičkog sloja nadoknade u toku funkcije žvakanja.

Ponovno livenje bazičnih legura za metal-keramiku ne može se preporučiti ni iz ekonomskih razloga, jer je ostvarena ušteda prilikom recikliranja minimalna, nasuprot mogućem riziku od oštećenja zubne nadoknade.

L I T E R A T U R A

1. *Craig RG, Powers JM, Wataba JC*, editors. Dental materials – properties and manipulations. St. Louis: Mosby; 2000.
2. *Stamenković D*, editor. Dental Materials. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva; 2003. (Serbian)
3. *Goodacre CJ, Bernal G, Rungebarassaeng K, Kan JY*. Clinical complications in fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 2003; 90(1): 31–41.
4. *McLean JW*. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *J Prosthet Dent* 2001; 85(1): 61–6.
5. *Hegedus 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(5): 334–7.
6. *Değer S, Caniklioglu MB*. Effects of tin plating on base metal alloy-ceramic bond strength. *Int J Prosthodont* 1998; 11(2): 165–72.
7. *Anusavice KJ, Ringle RD, Fairhurst CW*. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. II. Nonprecious alloys. *J Dent Res* 1977; 56(9): 1053–61.
8. *Almilbatti HJ, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC*. Shear bond strength of aesthetic materials bonded to Ni-Cr alloy. *J Dent* 2003; 31(3): 205–11.
9. *McLean JW*. The science and art of dental ceramics. Vol II. Chicago: Quintessence Publishing Company; 1980.
10. *Schierano G, Bassi F, Audenino G, Pera P, Carossa S*. Bond between gold alloy and ceramic in relation to the thickness of the oxide layer. *Minerva Stomatol* 1999; 48(12): 577–83.
11. *Hong JM, Razzoog ME, Lang BR*. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. *J Prosthet Dent* 1988; 59(4): 420–5.
12. *Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC*. Recasting a nickel-chromium alloy. *J Prosthet Dent* 1986; 55(1): 122–7.
13. *Presswood RG*. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. *J Prosthet Dent* 1983; 50(2): 198–9.
14. *Bullard JT, Dill RE, Marker VA, Payne EV*. Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J Prosthet Dent* 1985; 54(6): 776–8.
15. *Ozcan M, Niedermeier W*. Clinical study on the reasons for and location of failures of metal-ceramic restorations and survival of repairs. *Int J Prosthodont* 2002; 15(3): 299–302.
16. *Galindo DF, Ervoli C, Graser GN, Tallents RH, Moss ME*. Effect of soldering on metal-porcelain bond strength in repaired porcelain-fused-to-metal castings. *J Prosthet Dent* 2001; 85(1): 88–94.
17. *Ozcan M*. Fracture reasons in ceramic-fused-to-metal restorations. *J Oral Rehabil* 2003; 30(3): 265–9.
18. *Baran G*. Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1983; 62(1): 51–5.
19. *Schäfer A, Pässler K*. Bond strength of baked porcelain on non-precious alloy after repeated pouring. *Quintessenz Zahntech* 1988; 14(12): 1403–9. (German)
20. *Issac L, Bhat S*. Effect of re-using nickel-chromium alloy on its ultimate tensile strength, yield strength and modulus of elasticity. *Indian J Dent Res* 1998; 9(1): 13–7.
21. *Mirković N*. Mechanical properties of metal-ceramic systems from nickel-chromium and cobalt-chromium alloys. *Vojnosanit Pregl* 2007; 64(4): 241–5. (Serbian)
22. *Mosleh I, Abdul-Gabbar F, Farghaly A*. Castability evaluation and effect of recasting of ceramo-metal alloys. *Egypt Dent J* 1995; 41(4): 1357–62.

Rad je primljen 11. XII 2007.