

Utjecaj temperature pečenja keramičkih slojeva na mikrostrukturne promjene Co-Cr legure

The Influence of Temperature During Ceramic Firing Cycles on the Microstructure of Co-Cr Alloys

Jasenka Živko-Babić
Marija Jarić*
Tomislav Ivaniš
Hanzi Predanić-Gašparac

Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
u Zagrebu

* Zavod za materijale FSB
u Zagrebu

Sažetak

Dentalit C je neplemenita Co-Cr legura koja se na našoj klinici primjenjuje za kovinsko-keramičke radove.

Odljevi kobalt-krom legura pokazuju grubozrnatu, dendritnu strukturu.

Svrha ispitivanja bila je ustanoviti utječe li ciklus pečenja keramičkih slojeva na mikrostrukturne promjene i na vrijednosti mikrotvrdoće metalne podloge.

Izrađena je dvadeset i jedna krunica i podvrgnuta uobičajenim fazama pečenja keramičkih slojeva.

Mikrostruktura je ocijenjena svjetlosnim i skening elektronskim mikroskopom. Mikrotvrdoća uzoraka mjerena je metodom po Vickersu, opterećenjem od 1 N.

Rezultati ispitivanja pokazali su da temperatura pečenja keramike neznatno utječe na mikrostrukturne promjene legure.

Nije utvrđen značajan porast vrijednosti mikrotvrdoće.

Ključne riječi: legura, mikrostruktura, mikrotvrdoća.

Acta Stomatol. Croat.
1994; 28: 19-24

IZVORNI
ZNANSTVENI RAD

Primljeno: 20. studenog 1993.
Received: November 20, 1993.

Uvod

Osnovni konstrukcijski element fiksnoprotetskoga rada je metal. Inkorporacijom u oralnu šupljinu svaka primijenjena legura, uz estetski materijal, treba djelovati kao terapijsko sredstvo u sanaciji narušenog orofacijalnog zdravlja i daljnjoj prevenciji. Međutim, ni proizvođač dentalnih legura, ni tehničar koji ih više ili manje savjesno obrađuje u zubotehničkom labora-

toriju, nisu odgovorni za ponašanje legura u ustima. Potpuna je odgovornost na stomatologu. Pitanje je da li terapeut uvijek i poznaje sastav legure koju stavlja bolesniku u usta, je li, ne poznavajući mikrostrukturu, mehanička i elektrokemijska svojstva primijenjenog metala, mogao odgovorno predvidjeti biološko, statičko i dinamičko ponašanje mosne konstrukcije.

Napredak stomatologije odrazio se i u primjeni velikog broja novih sustava legura. U svi-

jetu su već niz godina standardne (u Americi od 1928. god.) legure na bazi kobalta. Novi procvat keramike potpuno opravdava kliničku primjenu neplemenitih legura, a rat i ekonomska situacija u Hrvatskoj učinili su da se te legure neopravdano upotrebljavaju i za polimerne fa-sete.

Cilj rada

Co-Cr legure našle su punu afirmaciju u fiksnj protetici. Znatno tvrđe, veće vlačne čvrstoće, dvostruko većeg modula elastičnosti, upola manje gustoće, male toplinske rastezljivosti u odnosu na zlatne legure, mogu se peterostruko tanje modelirati, pokazuju veliku krutost konstrukcije, dobru vezu metal-keramika, korozijsku otpornost i slabije retiniraju plak (1, 2, 3, 4, 5).

Osnovni element legure je kobalt, a krom je slijedeći legirajući dodatak. Ostali elementi, kao molibden, bakar, željezo i vanadij, utječu na mehanička i fizička svojstva, na livljivost, vezu metal-keramika i na mehaničku obradu same legure.

Na svojstva legure, osim sastava i mikrostrukture, utječu laboratorijski postupci obradbe, hlađenje i dodatna toplinska obradba.

Stoga se željelo nizom pokusa utvrditi utječe li ciklus pečenja keramičkih slojeva i u kojoj mjeri na mikrostrukturne promjene lijeva a time i na mehanička svojstva Co-Cr legure, posebno na vrijednosti mikrotvrdoće.

Materijali i postupci

Za izradbu metalno-keramičkih krunica korištena je Co-Cr legura »dentalit C« (61 tež% Co, 31,5 tež% Cr, 5,5 tež% Mo, 1% Fe, 0,5% Si, 1 tež% V, 0,5 tež% Cu) tvrtke Sanitaria i keramički materijal IPS classic tvrtke Ivoclar.

Na radnom modelu gornjega srednjeg sjekutića izmodelirana je 21 krunica, uložena u uložnu masu na bazi fosfata i centrifugalno lijevana u indukcijskoj peći. Odljevi su hlađeni na zraku, pjeskareni česticama Al_2O_3 , veličine $120 \mu m$ i očišćeni u »milacetatu«. Prve tri krunice nisu dalje obrađivane. Ostale krunice, po tri za svaku fazu rada, uključene su u slijedeću obradbu:

- oksidacijsko žarenje pri $980^\circ C$ 6 min. (18 krunica)
- oksidacijsko žarenje + prvi sloj opakera pri $980^\circ C$ 1 min. (15 krunica)
- oksidacijsko žarenje + prvi sloj opakera + drugi sloj opakera pri $970^\circ C$ 1 min. (12 krunica)
- oksidacijsko žarenje + prvi i drugi sloj opakera + prvi dentinski sloj pri $920^\circ C$ 1 min., zatim hlađeno u peći do $850^\circ C$ (9 krunica)
- oksidacijsko žarenje + prvi i drugi sloj opakera + prvi dentinski sloj + drugi dentinski sloj pri $920^\circ C$ 1 min. (6 krunica)
- oksidacijsko žarenje + prvi i drugi sloj opakera + prvi i drugi sloj dentinske mase + glaziranje pri $890^\circ C$ 1 min., lagano hlađenje (3 krunice).

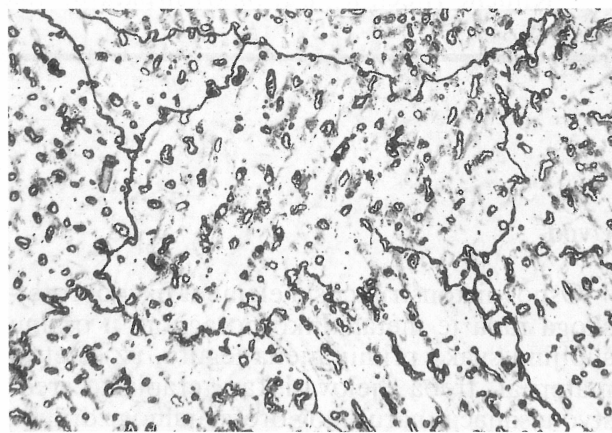
Nakon navedene obradbe sve krunice su uložene u bakelit, polirane i elektrolitički jetkane u otopini 10% H_2CrO_4 .

Metalografski izbrusci ocijenjeni su svjetlosnim mikroskopom Epityp 2, tvrtke Zeiss i skeining elektronskim mikroskopom JSM 50A, tvrtke Jeol. Mikrotvrdoća uzoraka mjerena je metodom po Vickersu opterećenjem od 1 N.

Rezultati

Izvorna legura, koju šalje proizvođač, ima grubozrnatu, dendritnu strukturu, gdje su primarni intermetalni spojevi legirajućih elemenata izlučeni u α -matrici (kristali mješanci) (sl. 1).

Lijevanjem ove Co-Cr legure u temperaturnom intervalu $1100^\circ C \dots 1200^\circ C$ dolazi do usitnjenja zrna (sl. 2).



Slika 1. Izbrusak originalnog dentalita C
Figure 1. Original specimens of Dentalit C

200:1



Slika 2. Odljev dentalita C
Figure 2. Dentalit C in as-cast condition 630:1



Slika 3. Odljev + oksidacija
Figure 3. As-cast + oxidation 630:1



Slika 4. Odljev + oksidacija + dva sloja opakera
Figure 4. As-cast + oxidation + twice opaquing 630:1

Daljnji postupci oksidacijskog žarenja i pečenja pojedinih keramičkih slojeva odvijaju se na temperaturama od 980°C ... 920°C.

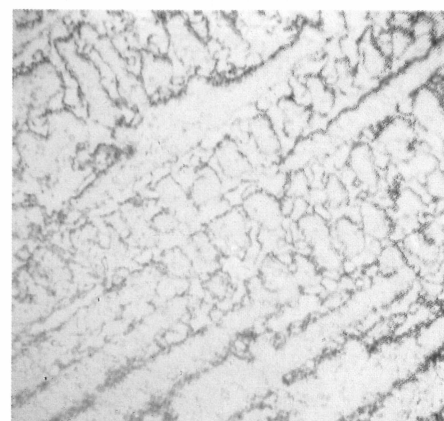
Žarenjem legure na 980°C dolazi do djelomičnog homogeniziranja dendritne strukture i do rastvaranja intermetalnih spojeva u matrici (sl. 3 i 4).

Mikrostruktura ovih dvaju prikazanih uzoraka razlikuje se po količini intermetalnih spojeva. Najmanja količina intermetalnih spojeva prisutna je u uzorku 4 (sl. 4) koji je i najduže bio izložen na temperaturi 980°C.

Daljnji postupci obradbe vezani su uz žarenje na temperaturama 920 ... 890°C (dva sloja dentinske mase + glaziranje). Time je omogućeno



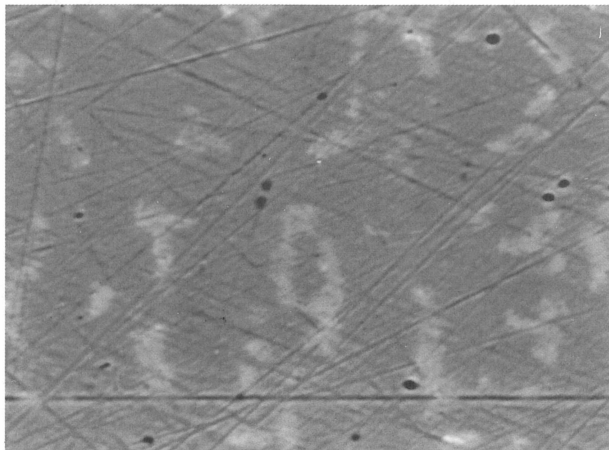
Slika 5. Odljev + oksidacija + 2 opakera + 2 dentinske mase
Figure 5. As-cast + oxidation + twice opaquing + 2 body layers 630:1



Slika 6. Odljev + oksidacija + 2 opakera + 2 dentinske mase + glazura
Figure 6. As-cast + oxidation + twice opaquing + 2 body layers + glazing 630:1

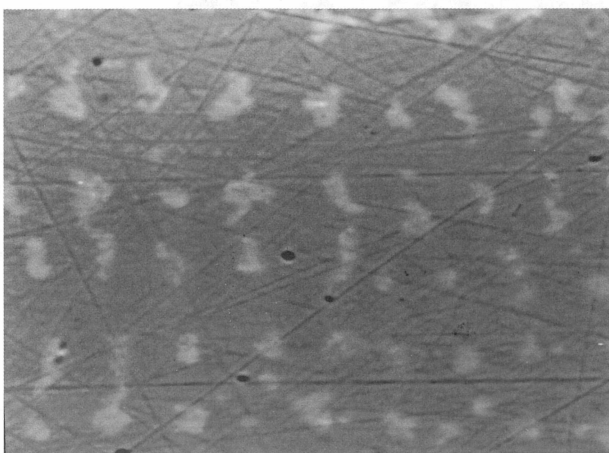
daljnje rastvaranje intermetalnih spojeva, a hlađenjem na zraku nastali su fino dispergirani intermetalni spojevi u α -matrici (sl. 5 i 6).

Skening mikroskopska analiza ovih uzoraka potvrdila je ljevačku dendritnu strukturu. Compo slike pokazuju da su se osnovne komponente međusobno otopile i da se radi o kristalima mješancima (sl. 7).



Slika 7. Compo slika odljeva 3000:1
Figure 7. Compo figure of Dentalit C in as-cast condition

Krom je ravnomjerno ugrađen u krutoj otolini. Raspored molibdena pokazuje male razlike između matrice i izlučenih precipitata. Aluminij nije identificiran. Uočljiv je porozitet odljeva.



Slika 8. Compo slika završnog uzorka 3000:1
Figure 8. Compo of finally specimens

Na temelju skening mikrostrukturnih slika može se kvalitativno procijeniti da je u završnom uzorku prisutno više precipitata, ali i da su sitniji (sl. 8). Očito je došlo do daljnjeg izlučivanja.

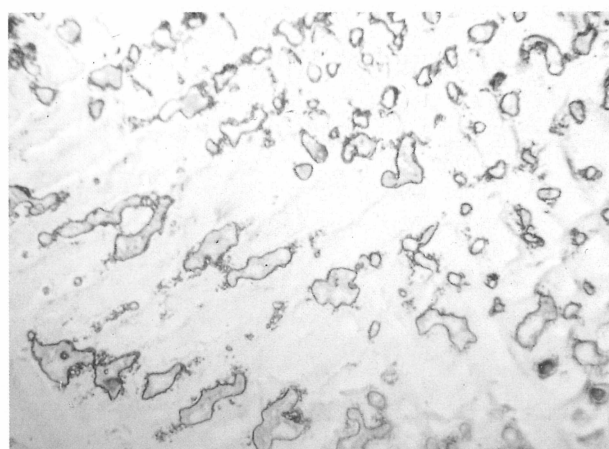
Mikrotvrdoća uzoraka mjerena je metodom po Vickersu opterećenjem od 1 N. Na svakom uzorku učinjeno je deset mjerenja i izračunane su srednje vrijednosti mikrotvrdoća (tablica 1).

Tablica 1. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

Table 1. The results of microhardness measurements

Uzorak	1	2	3	4	5	6	7
HV 0,1 $\bar{x} = 10$	405	470	550	430	430	440	420

Iz izračunanih vrijednosti mikrotvrdoće svih uzoraka može se zaključiti da tijekom žarenja uzoraka nije došlo do značajnijih promjena mikrotvrdoće. To govori u prilog činjenici da su zadane temperature pečenja keramičkih slojeva preniske za potpunu homogenizaciju odljeva i da je vrijeme žarenja prekratko da bi došlo do znatnijih mikrostrukturnih promjena. Da bi se to i potvrdilo, homogeniziran je poseban uzorak pri temperaturi od 880°C tijekom 20 minuta i hlađen u vodi. Mikrostrukturna slika ovog izbruska (sl. 9) pokazuje znatno homogeniju strukturu od ostalih uzoraka s finim izlučinama po granicama zrna.



Slika 9. Odljev homogeniziran na 880°C/20' 630:1
Figure 9. As-cast after heat treatment at 880°C/20'

Rasprava

Navedenim pokusima potvrđeno je da neplemenite legure, u ovom slučaju Co-Cr legura, kristaliziraju dendritno. Istodobno je uočljivo da se radi o grubozrnatost strukturi, tj. o manjem broju zrna nego kod plemenitih zlatnih legura (5, 6, 7, 8, 9, 10). U grubozrnatom lijevu može se očekivati prisutnost segregacija koje uvjetuju nastanak nehomogene mikrostrukture. To je potvrđeno u ovom radu rasporedom intermetalnih spojeva u matrici lijeva dentalita C.

Daljnijim žarenjem, pečenjem keramičkih slojeva, vjerojatno se uklanjaju zaostale segregacije, tako da su sve manje vidljive.

Dovod energije pri pečenju keramike uvjetuje djelomično difuzijsko izjednačavanje. Kako je riječ o velikim zrnima u odljevu, a prekratkom vremenu žarenja (1 minuta), može se pretpostaviti da su putovi difuzije iz unutrašnjosti zrna prema granicama preveliki, tako da je homogenizacija unutar jednog zrna moguća samo u manjoj mjeri, što je i potvrđeno mikrografskim slikama.

S druge strane, sigurno je da debljina slojeva keramike usporava zagrijavanje i hlađenje legure. Slojevi keramike znatno su deblji od metalne podloge. Eksperimentalno je dokazano da je učinak homogenizacijskog žarenja u čistom metalnom uzorku veći nego u onom obloženom slojevima keramike. To ujedno navodi na zaključak da bi vrijeme homogenizacije za ove uzorke trebalo biti nešto duže a temperatura žarenja viša.

Mjerenje mikrotvrdoće dentalita C pokazalo je relativno veliko rasipanje vrijednosti mikrotvrdoće. To se događa kad vrh piramide zahvati dva različita mikrokonstituenta, od kojih je jedan mekši (matrica), drugi tvrdi (precipitat) (10, 11, 12). Interdendritne faze tvrde su od dendritne matrice, jer se radi o precipitatima između legirajućih elemenata. Naime, interdendritno raste udio molibdena i silicija, koji povećavaju tvrdoću. Njihov učinak pojačan je izlučivanjem jako tvrdih karbida.

U leguri dentalit C može se očekivati i prisutnost malih količina ugljika koji omogućuje nastajanje metalnih karbida tijekom hlađenja taline ispod 1050°C što uzrokuje napetost u struk-

turi i povećanje mikrotvrdoće (13, 14, 15, 16, 17).

Velika tvrdoća i čvrstoća ove legure ne bazira se samo na sastavu već i na α - ϵ transformaciji kobalta (očvršćivanje kristalima mješancima). Tijekom kristalizacije Co-Cr legure atomi kroma ugrađuju se u rešetku kobalta. Kako su atomi kroma veći od atoma kobalta, rešetka se izobličuje, što također pridonosi povećanju vrijednosti mikrotvrdoće legure.

Temeljem naših mjerenja dobivene značajnije razlike u mikrotvrdoći više pripisujemo heterogenosti uzorka i metode mjerenja mikrotvrdoće negoli očvršćenju uslijed mikrostrukturnih promjena pri pečenju keramike.

Sličan nalaz dobio je i Morris (14) dokazavši malen utjecaj obradbe na porast mikrotvrdoće legure. S druge strane, Meuer, Siebert i Lehm tvrde da dolazi do porasta mikrotvrdoće Ni-legura kao posljedice pečenja keramike na ovu kovinsku podlogu (12). Stoga je preporučljivo mjeriti makrotvrdoću da bi se dobila optimalna ocjena vrijednosti tvrdoće primijenjene Co-Cr legure.

Zaključci

1. Co-Cr legura kristalizira dendritno.
2. Proces pečenja keramičkih slojeva utječe na homogeniziranje odljeva.
3. Mjerenje mikrotvrdoće Co-Cr legure, dentalita C, pokazuje veliko rasipanje mjernih vrijednosti.
4. Tijekom pečenja keramičkih slojeva nije utvrđen značajan porast vrijednosti mikrotvrdoće. Nastale razlike pripisujemo metodi mjerenja više negoli razlikama u mikrostruktu-ri.
5. Co-Cr legure, iz medicinskih, higijenskih, tehničkih i ekonomskih razloga, imaju veliku primjenu u fiksnoj protetici za metalno-keramičke konstrukcije.

Na osnovi provedenih ispitivanja zaključujemo da je potrebno potpunije upoznavanje mogućih reakcija i posljedica unosom ovih legura u biološki medij s obzirom na mikrostrukturne promjene do kojih dolazi u materijalu tijekom laboratorijske obradbe.

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE
DURING CERAMIC FIRING CYCLES ON THE
MICROSTRUCTURE OF Co-Cr ALLOYS**

Adresa za korespondenciju:
Address for correspondence:

Summary

Dentalit C is one of nonprecious alloys introduced to our clinic for ceramicmetall restorations.

In the as-cast condition cobalt-chromium alloy has a coarse dendritic structure.

The aim of this study was to determine if the ceramic firing cycles has any influence on the microstructure and on microhardness of based metal.

Twenty one crowns were casted and subjected to common fazes of ceramic bake cycles.

Microstructure were estimated by light optical and by scanning electron microscopy. Microhardness was measured by Vickers method with loading of 1 N.

The results showed that the fused temperature has little effect on microstructure changes.

Values of hardness didn't increase significantly.

Key words: *alloy, microstructure, microhardness.*

Jasenka Živko-Babić
Stomatološki fakultet,
Zavod za fiksnu protetiku,
41000 Zagreb,
Gundulićeva 5

Literatura:

- REULING N, FUHRMANN R, KEIL M. Experimentelle Untersuchungen zur Systematischen Toxizität Edelmetallfreier Dentallegierungen. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1992; 102:818-27.
- CHEW C L, NORMAN R D, STEWART G P. Mechanical properties of metalceramic alloys at high temperature. Dent. Mater 1990; 6:223-4.
- DAMM V. Oberflächen und Detailwiedergabe einer neuentwickelten Kobalt-Basislegierungen. Stomatol DDR 1989; 39:494-8.
- SCHWICKERTH H. Eigenschaften und Verhalten von aufbrennfähigen Palladium - und Nichtedelmetalllegierungen. Philips J. 1989; 6:357-67.
- JOHNSON L N. The physical properties of some alternative alloys. Int Dent J 1983; 33:41-8.
- Metale handbook vol. 7 i 8. American Society for metals. Ohio, 1972.
- UNGETHUM M, WINKLER-GWEWEK W. Werkstoffe in der Orthopädie und Unfallchirurgie. Stuttgart, New York; GT Verlag: 1984.
- BREUSTEDT A, LENZ E. Stomatologische Werkstoffkunde. Leipzig: J A Barth; 1985. (str. 184-193).
- SIEBERT G K. Dentallegierungen in der zahnärztliche Protetik. Hanserr V; München, Wien, 1989.
- KELLY J R, ROSE T C. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics; A literature review. J Prosthet Dent 1983; 49:363-70.
- MEURER E, SIEBERT G K, LEHMANN K M. Änderungen des Gefüges und der Mikrohärtigkeit bei Aufbrennlegierungen in Abhängigkeit von der Zahl der Wärmebehandlungen. ZWR 1987; 96:718-21.
- LENZ E, Neue Kobalt-Basislegierungen und ihr Einsatz für kombinierte festsitzende und abnehmbare Teilprothesen. Acta Stomatol Croat 1986; 20:35-42
- PARTICIPANTS OF CSP No. 147/242, MORRIS F H. Properties of cobalt-chromium metal ceramic alloys after heat treatment. J. Prosthet Dent 1989; 62:426-33.
- MORRIS H F. Veterans Administration Cooperative Studies Project No 147/242. Part VIII. The mechanical properties of metal ceramic alloys as cast and after simulated porcelain firing. J Prosthet Dent 1989; 61:160-9.
- SONDERMANN U, ZIMMERMANN A, LEHMANN K M. Neues Verfahren zur Bestimmung der Härte an der Oberfläche von dentalen Werkstoffen. Dental Labor 1991; 39:1399-402.
- BESSING GH, BERGMAN M. Metallographic characterization of four alternative alloys intended for fixed protheses. Acta Odontol Scand 1986; 44:102-12.
- WEBER H. Edelmetallfrei (NEM) Kronen-Brücken und Geschiebeprotetik. Berlin: Quintessenz Verlags GmbH, 1985.