

Debreceni Orvostudományi Egyetem, Stomatológiai Klinika
(igazgató: dr. Keszthelyi Gusztáv egyetemi tanár), Debrecen
*Kossuth Lajos Tudományegyetem Szilárdtest-fizika Tanszék
(gazgató: dr. Beke Dezső egyetemi tanár), Debrecen

Ni-Cr ötvözet és kerámia határfelület pásztázó elektronmikroszkópos (PEM) vizsgálata

DR. HEGEDŰS CSABA, DR. KÖKÉNYESI VIKTOR,
IMRE ÁRPÁD*, DR. BEKE DEZSŐ*

A kerámia kötődését a fémötvözetek felületéhez több mechanizmus biztosíthatja pl.: a mechanikai kötődés, a feszülés és a kémiai kötődés [7]. E folyamatok pontos megismerésére segítséget nyújthat, pl.: fokozott kötődéssel rendelkező fém-kerámia rendszerek kifejlesztésében hipoallergén fémösszetétel megválasztásában, a kerámia égetési technológiájának optimalálásában.

A fém-kerámia kötés mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára szolgáló módszerek (pl.: szakító-, ütő- és nyírószilárdság) mellett elterjedtek a szerkezeti és analitikai vizsgálatok is, melyek segítségével meghatározható a határfelületi zónában, a kötésben részt vevő anyagok szerkezete, atomi és molekuláris összetétele, melyekből következtetni lehet az egyes kötési mechanizmusokra.

Szantho von Radnoth és mtsai [11], *Brantley* és mtsai [3] röntgen-diffrakciós analízissel és spektroszkópiával; *Ringle* és mtsai [9], *Anusavice* és mtsai [1, 2], *Watanabe* és mtsai [13], *Inoue* [5], *Pask és Tomasia* [8] elektronsugaras mikroanalízissel; *Moya* és mtsai [6] radioizotóp segítségével vizsgálták a fém kerámia határfelületek szerkezetét, összetételét és a kötésben szerepet játszó diffúziós folyamatokat.

Jelen munkánk célja a Wiron 99 (Bego) fogászati fémötvözet és a Vision (Wohlwend AG) kerámia opaquer közötti határfelület kiértékelése pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálati módszerekkel.

Anyag és módszer

A kísérletekhez Wiron 99 (Bego) fogászati fémötvözetből egy 10×10×2 mm-es próbatestet készítettünk, amelynek az egyik felszínét metallográfiai módszerekkel políroztuk. A polírozás utolsó fázisában 0,1 µm alumínium-oxid csiszoló szuszpenziót használtunk. A polírozott fémfelszínre Vision (Wohlwend AG) kerámia opaquert égettünk. A határfelületi re-

Érkezett: 1998. július 23.

Elfogadva: 1998. szeptember 2.

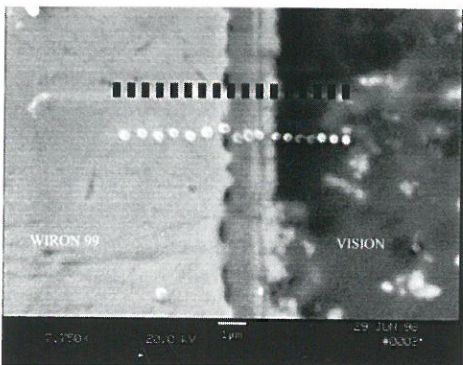
akciók jobb kiértékelhetősége érdekében az opaquer égetési idejét a gyári előírásoknak tízszeresére (20 percre), míg az égetés maximális hőmérsékletét 50 °C-al emeltük meg. Az 1. és 2. opaquer rétegek égetésekor az előmelegítés egyaránt 600 °C volt, a szárítás 2 és 3 perc volt, a felfűtési sebesség egyaránt 80 °C/min, a végső hőmérséklet pedig 1020 °C és 1000 °C volt, az égetési idő 10-10 perc, vákuumban. Az opaquer rétegre kerámiát égettünk a gyári előírásoknak megfelelően.

Az elkészült mintát keresztirányban félbevágtuk, beágyaztuk, majd a fém-kerámia határfelületet ismét felpolíroztuk. A vizsgálat előtt a pásztázó elektronmikroszkópiában szokásos módon – szénréteget párologtattunk a minta vizsgálandó felületére.

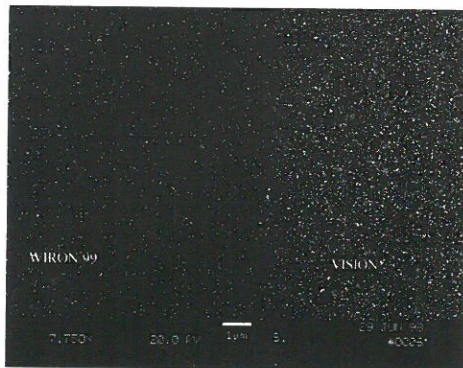
A mintát pásztázó elektronmikroszkópiával (PEM) és elektronsugaras mikroanalízissel vizsgáltuk AMRAY 1830I típusú PEM-al a következő módokban: elemeloszlási térkép, vonalpásztázás és pontszerű koncentráció-mérések.

Eredmények

Az 1. ábra mutatja a Wiron 99 és Vision kerámiarendszerben a vizsgált határfelületet. Látható, hogy legalább két, szerkezetileg jól elkülöníthető fázis keletkezett.

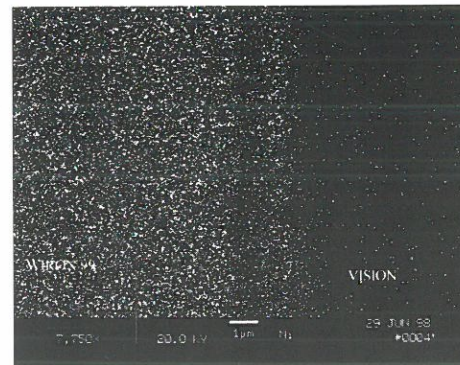


1. ábra. A pontszerű koncentrációmérések után a minta vizsgált területéről készült PEM-felvétel (a világos pontok mutatják a mérések helyét)

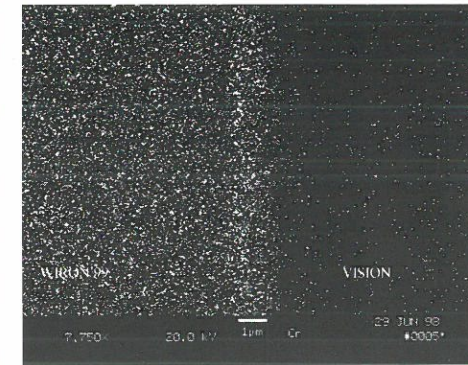


2. ábra. A Si elemeloszlási térképe a fém-kerámia határfelületén

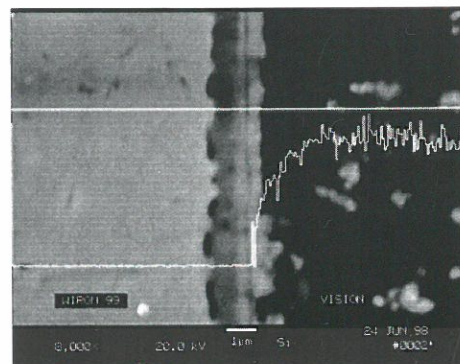
A 2–4. ábrákon a Si-, Ni- és Cr-atomok elemeloszlási térképei láthatóak. A 2. ábrán látható, hogy nagy mennyiségű Si található a kerámiában, azonban a határfelületi rétegben alacsony a koncentrációja. A 3. ábra mutatja, hogy a kerámia felőli fázis Ni-ben dús, míg a fémoldali Ni-ben szegény. Ugyanakkor (4. ábra) a fémoldali fázis Cr-tartalma még a fém Cr-tartalmánál is nagyobb, míg a másik új fázis Cr-ban szegény.



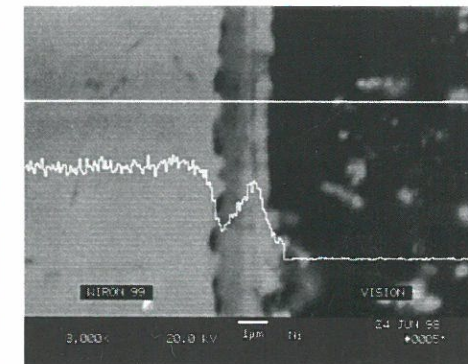
3. ábra. A Ni elemeloszlási térképe a fém-kerámia határfelületén



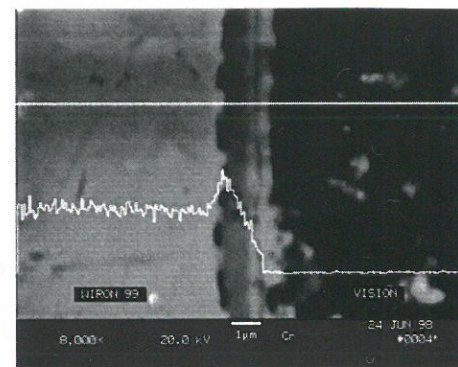
4. ábra. A Cr elemeloszlási térképe a fém-kerámia határfelületén



5. ábra. A Si-atomok koncentrációprofilja a fém-kerámia határfelületén



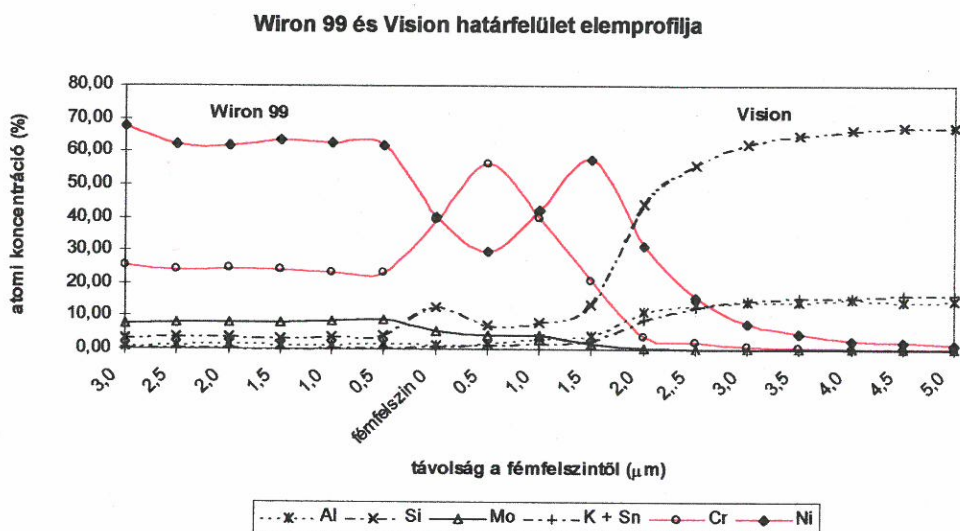
6. ábra. A Ni-atomok koncentrációprofilja a fém-kerámia határfelületén



7. ábra. A Cr-atomok koncentrációprofilja a fém-kerámia határfelületén

Az 5–7. ábrákon a Si-, Ni- és Cr-atomok koncentrációprofiljai láthatók a vizsgált területen. E vizsgálati módszerrel is megállapítható, hogy a Si-atomok koncentrációja a reakciózónánál hirtelen csökken (5. ábra), a Ni atomok koncentrációja a fémfelszín után csökken, majd a reakciózóna felszínén 1–1,5 µm széles rétegben ismét megemelkedik, majdnem eléri a fémötvözetben lévő koncentrációját (6. ábra), a Cr atomok koncentrációja a fémfelszín után jelentősen emelkedik, meghaladva a fémötvözetben lévő koncentrációját (7. ábra).

Az 1. ábrán mutatott területről pontszerű atomi koncentrációméréseket is végeztünk (a világos pontok mutatják a mérések helyét, fölötté két fekete marker pont közötti távolság 0,5 µm). E mérések alapján összeállított elemprofilok a 8. ábrán láthatóak.



8. ábra. A pontszerű atomi koncentrációmérések alapján összeállított profilok a fém-kerámia határfelületen

Megbeszélés

Az elektronsugaras mikroanalízist a fenti módszerekben az elektronmikroszkóppal egybekötött energiadiszipatív röntgen-spektrométer (EDRS) segítségével végeztük (a kiválasztott terület gerjesztett atomjai által emittált röntgenfotonok energiáját és számát méri). A PEM-képek szekunder elektronok leképezésével készültek. A pontszerű mérésnél az egyes pontokból 60 mps gyűjtöttünk információt, ami lehetőséget nyújtott arra, hogy az adott területen lévő elemek atomi koncentrációját néhány tized % pontossággal határozzuk meg. Ezzel a módszerrel *Anusavice K. J.* és *mtsai*. [1] kémiai interdiffúziót

találtak a fém-bond-kerámia rendszerekben (6–13 µm széles interakciós zónák keletkeznek, valamint 1,5–3 µm széles reakciós rétegek a fémfelszínen). A bondanyagok jelenléte fokozhatja, de csökkentheti is a fém és a kerámia közti interakciós zóna szélességét. A fém-oxidok, melyek jelenléte elengedhetetlen a féműkerámia kötődésben, Cr_2O_3 , NiO vagy komplex formákban $\text{TiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (kevert oxid) NiCr_2O_4 (spinel) formákban vannak jelen, amihez hozzájárul a NiCr-ötvözet oxidációval szembeni ellenállása. Al–Cr–O vegyületeket vagy ezek kevert komplexeit is kimutatták [2]. *Ringle* és *mtsai* [9] második és harmadik fázisok keletkezéséről számol be a határfelületen, melyek valószínűleg kémiai kötődésre utalnak. Ni-, Cr-, Mo-, Al-, Si-, Be-atomok diffúzióját írta le a fémkerámia határfelületén, mely változó a fém, illetve a kerámia összetételének függvényében. *Watanabe* és *mtsai* [12] magas Si- és Cr-tartalmú ötvözeteknél a kerámia égetésének korai fázisában Cr-oxidok keletkezését, valamint a kerámiában lévő SnO_2 ónná (Sn) való redukcióját találták, mely kb. 10 µm széles réteget alkotott az átmenetnél. Cr- és Mo-gazdag NiCr-ötvözet oxidációjakor nagy mennyiségű Cr-oxid keletkezéséről, valamint a Cr-atomok kerámiába történő diffúziójáról számolnak be (13).

Az adott vizsgálatokban a módszer hátránya, hogy a gyűjtött információ viszonylag nagy, kb. 1 µm széles és 1 µm mély kölcsönhatási térfogattól származik, amellett, hogy az általunk vizsgált határfelület csak néhány µm széles és több, helyenként 1 µm-nél vékonyabb fázisból tevődik össze. Tehát az 1 µm-nél vékonyabb fázis elemzésénél mindig „becsúszik” a szomszédos területekről származó jel. Ezt próbáltuk kiküszöbölni a vizsgált pontok közötti 0,5 µm-es távolsággal. A mintafelszín töltődése viszont az elektronnyaláb eltérését okozhatja, ami a vizsgált terület elmozdulását eredményezi, így a mérési pontok elcsúszhatnak.

Az elektronsugaras mikroanalízist a vonalpásztázással is elvégezhettük. Kiválasztva egy elemhez tartozó gerjesztési energiatartományt (ablakot) és csak az ide eső energiájú röntgenfotonokat számolva egy vonal mentén történő pásztázás során, az adott elem koncentrációprofilja meghúzható. *Siebert* és *mtsai* [10] CrCoMo- és NiCrMo-tartalmú ötvözeteknél 8 µm-es Cr- és kompenzációs Co- és Ni-diffúziót találtak a kerámiába, valamint a Si-atomok diffúzióját a fémbe.

Vonalpásztázásos és elemeloszlási térkép módszerek együttes használatával *Pask* és *Tomsia* [8] kimutatták, hogy az adalékok fokozzák a NiCr-ötvözet oxidrétegének porózusságát és ezt az oxidréteget penetrálja a kerámia, ami kiváló kémiai kötődést eredményez.

Mivel ennél a vizsgálatnál csak max. néhány másodperces adatgyűjtési idők vannak megengedve, ezért a koncentrációprofilok pontatlanabbak (zajosabbak).

Az elemeloszlási térkép a vonalpásztázáshoz hasonlítható, ha a pásztázást az egész látható területen végezzük. Az egyes pontokból azonban csak néhány tized másodpercig gyűjtött információ túl zajos

ahhoz, hogy fényességi fokot rendeljünk, ezért csak egységesen világos pontok generálódnak, ha a beütési szám az adott energiaablakban egy adott értéket meghalad (tehát ott található az adott elemből). E módszert alkalmazva Williams és mtsai. [14] Be-tartalmú ötvözet felszínén a kerámia égetés során a BeO-redukciója révén Be-gazdag reakciózóna keletkezéséről számolnak be. Szerintük a fogászati kerámia égetési hőfokán Be^{++} keletkezik a fémkerámia átmenetnél és negatív töltés a kerámia felszínén. Az így kialakult elektromos tér hatására a mobilis Li- és Ni-ionok vándorolnak a fémből a kerámiába. Wiron77 ötvözet és VITA VMK68 kerámia közötti határfelület vizsgálva Claus H. Cr-dús réteg kialakulásáról számolt be [4].

Különféle PEM-es módszereket használva az általunk vizsgált rendszerben is a fém-kerámia kötésben szilárd fázisú reakcióval keletkező közbenső fázisok játszanak szerepet (1. ábra). Az analitikai módszerek megmutatták, hogy a keletkező fázisokban a Ni- és a Cr-tartalom nem monoton változik a fémtől a kerámia irányában haladva. Ez erős kémiai hatásokat tükröz (a Cr, illetve a Ni szelektív affinitását mutatja). Anusavice K. J. és mtsai [1], Ringle és mtsai [9] valamint Pask és Tomsia [8] munkáikban hasonló új fázisok kialakulásáról számolnak be, de az általunk vizsgált anyagban a leírt feltételek mellett e fázisok kifejezettebbek, markánsabban elkülönülnek egymástól.

IRODALOM: 1. Anusavice, K. J., Ringle, R. D., Fairhurst, C. W.: Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. II. Nonprecious alloys. *J. Dent. Res.* 56, 1053, 1977. – 2. Anusavice, K. J., Ringle, R. D., Fairhurst, C. W.: Bonding mechanism evidence in ceramic-nonprecious alloy system. *J. Biomed. Mater. Res.* 11:5, 701, 1977. – 3. Brantley, W. A., Zuo Cai, Papazoglou, E. Mitchell, J. C., Kerber, S. J., Mann, G. P., Barr, T. L.: X-ray diffraction studies of oxidized high-palladium alloys. *Sent. Mater.* 12, 333, 1996. – 4. Claus, H.: Gefügeuntersuchungen an metallkeramischen Systemen, dentallabor. XXXI, 597, 1983. – 5. Inoue, K., Murakami, T., Terada, Y.: The bond strenght of porcelain to Ni-Cr alloy – the influence of thin or chromium plating. *Int. J. Prosthodont.* 5:3, 262, 1992. – 6. Moya, F., Payan, J., Bernardini, J., Moya, E. G.: Experimental observation of silver and gold penetration into dental ceramic by means of radiotracer technique. *J. Dent. Res.* 66, 1717, 1987. – 7. Noort, R.: Introduction to dental materials. Mosby, Spein, 1994. 216. – 8. Pask, J. A., Tomsia, A. P.: Oxidation and ceramic coatings on 80Ni20Cr alloys. *J. Dent. Res.* 67, 1164, 1988. – 9. Ringle, R. D., Fairhurst, C. W., Anusavice, K. J.: Microstructures in non-precious alloys near the porcelain-metal interaction zone. *J. Dent. Res.* 58, 1987, 1979. – 10. Siebert, G. K., Queisser, A.: Elementverteilung des verbundes metallkeramik im bereich der grenzschicht bei NEM- und EM-legierungen. *Dtsch. Zahnarzt. Z.* 40, 1163, 1985. – 11. Szan-tho von Radnoth, M., Lautenschlager, E. P.: Metal surface changes during porcelain firing. *J. Dent. Res.* 48, 321, 1968. – 12. Watanabe, K., Okawa, S., Miyakawa, O., Nakano, S., Shiokawa, N., Kobayashi, M.: Reactions at the nonprecious metal-ceramic interface during porcelain firing (2). A commercial alloy containing hiher Cr and Si. *Shika Zairo Kikai.* 8:5, 667, 1989. – 13. Watanabe, K., Okawa, S., Miyakawa, O., Nakano, S., Shiokawa, N., Kobayashi, M.: Reactions at the nonprecious metal-ceramic interface during porcelain firing (3). A commercial alloy forming much Cr oxide during firing. *Shika Zairo Kikai.* 9:3, 453, 1990. – 14. Williams, T. R. P., Johnson, C. E., Winchell, P. G., Philips R. W.: Be, Li, and Na redistribution near a porcelain/Ni alloy interface shown by ion microprobe mass analysis. *J. Dent. Res.* 57, 233, 1978.

Dr. Hegedűs Csaba, dr. Kökényesi Viktor, Imre Árpád, dr. Beke Dezső: *SEM study on the interface of Ni-Cr alloy and ceramic*

In this investigation we observed the interface between Wiron 99 (Bego) dental Ni-Cr alloy and Vision (Wohlwend AG) ceramic opaquer with SEM. In the system there are intermediate phases coming from a solid phase rection which play an essential role in the metal-ceramic bond. The analytical methods showed that in this phases the content of Ni and Cr charge not monotonously from alloy to ceramic which shows strong chemical effects (the selective affinity of Cr and Ni). The concentration of Cr after the alloy surface increases in a 1–1,5 μm layer, where its concentration is higher than at the alloy, while the concentration of Ni decrease in this layer. Than at the ceramic side of the reaction zone the concentration of Ni increases in a 1–1,5 μm wide layer where its concentration is near upon that one in the alloy.