

UDK 615.46:616.314-089.29
COBISS.SR-ID 254350604

SN 0350-2899. - Vol. 42, br. 3 (2017), str. 155-164.

ENERGIJSKA DISPERZIONA SPEKTROFOTOMETRIJSKA (EDX) ANALIZA METAL-KERAMIČKIH SPOJEVA KOBALT-HROM LEGURA U IZRADI FIKSNIH ZUBNIH NADOKNADA**ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROPHOTOMETRY(EDX) ANALYSIS OF METAL-CERAMIC BONDS IN COBALT-CHROMIUM ALLOYS FOR THE FABRICATION OF FIX DENTAL RESTORATIONS***Vladimir Stefanović (1), Ervin Taso (1), Nemanja Mirković (2)*

(1) VOJNOMEDICINSKA AKADEMIJA, KLINIKA ZA STOMATOLOGIJU, BEOGRAD, (2) CENTAR VOJNOMEDICINSKIH USTANOVA 11000 BEOGRAD

Sažetak: Uvod/cilj. Istraživanje je sprovedeno sa ciljem da se utvrde i kvantifikuju promene sastava metal-keramičkog međuspoja bazičnih dentalnih legura koje su podvrgute postupku višestrukog livenja. Ponovna upotreba dentalnih legura (recikliranje) je dosta česta pojava prilikom izrade fiksnih zubnih nadoknada, a bez obraćanja pažnje na funkcionalnu trajnost gotove krune ili mosta. Kvantitativnom i kvalitativnom analizom metal-keramičkih međuspojeva treba pokazati da li se može opravdati postupak recikliranja legura, odnosno ispitati uticaj ponovljenog livenja legure na hemijski sastav njenog spoja sa keramikom. Metode. Eksperimentalna studija je izvedena na leguri Wirebond-C koja višestruko livena kroz 12 generacija recikliranja. Analizirano je ukupno 24 uzorka - po 6 uzoraka u svakoj grupi (grupa A - prvo livenje, grupa B - treće recikliranje, grupa C - šesto recikliranje i grupa D - dvanaesto recikliranje). EDX analiza je sprovedena u aparatu "Inca X-Sight" (Oxford Instruments) uz upotrebu SEM mikroskopa "JEOL" tip "JSM 6460 LV" (Tokio, Japan). EDX analiza 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. Kvantitativna EDX analiza metal-keramičkog međuspoja vršena je primenom računarskog programa "INCA" (Oxford Instruments), u odnosu na odgovarajuće metalne i nemetalne standarde. Rezultati. Sve metalne komponente iz legure kako je povećavan broj livenja permanentno su opadale u sastavu metal-keramičkog međuspoja, dok su elementi koji su poreklom iz keramike povećavali svoju zastupljenost. Pojedinačna analiza pokazuje da višestruko livenje legure Wirebond-C u najvećoj meri čini da se smanjuje udeo cerijuma u metal-keramičkom 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). Zaključak. Ponovno livenje bazičnih legura kobalt-hrom ne može se preporučiti zbog promene sastava metal-keramičkog međuspoja. Recikliranje ovih legura izaziva značajne promene u metal-keramičkom međuspoju, sa mogućim posledicama u vidu slabljenja međuspoja i oštećenja keramike u toku mastikacije.

Ključne reči: Energijska disperziona spektrometrijska(EDX) analiza, Fiksne zubne nadoknade, recikliranje dentalnih legura

Summary: Background/Aim. The aim of this research was to determine and quantify changes in the composition of metal-ceramic bond in the base dental alloys submitted to the procedure of multiple casting. Recycling (recycling) of dental alloys is performed very often in the fabrication of fix dental restorations, however, paying no attention to functional durability of the made crown or bridge. Quantitative and qualitative analyses of metal-ceramic bonds should show if recycling of alloys could be justified, that is to estimate the influence of recasting the alloy upon the chemical composition of its bond to ceramics. Methods. This experimental study was performed on Wirebond-C alloy cast multiple times through 12 generations of recycling. A total of 24 samples were evaluated - per six samples in each group as follows: the group A - the first cast, the group B - the third recycling, the group C - the sixth recycling,

and the group D – 12th recycling. An Inca X-Sight (Oxford Instruments) and a SEMJEOL microscope type JSM 6460 LV (Tokio, Japan) were used for EDX analysis of the prepared samples under the following conditions: electron beam frequency of 20,000 impulses per second, beam voltage of 10 kV, acquisition time of 250 sec, analysed energy range of X-rays energy 0-10 KeV. Quantitative EDX analysis of metal-ceramic interface was performed by the use of INCA software (Oxford Instruments) in regard to applicable metal and non-metal standards. Results. Each of the metal components of the alloy was decreasing permanently in the composition of metal-ceramic bond with the increase of the number of casting, while ceramic elements were increasing their presence. Individual analysis showed that multiple casting of Wirobond-C alloy reduced a portion of cerium in the metal-ceramic interface to the greatest extent. There was a significant difference between the groups in the composition of metal-ceramic bond after the first casting and the sixth recycling of the alloy ($p < 0.001$; $p < 0.002$; t-test independent sample). Conclusion. Recasting of the base cobalt-chromium alloys could not be recommended due to the change in the composition of metal-ceramic interface. Recycling of these alloys brings about significant changes in the metal-ceramic interface with the possible consequences such are weakening of the bond and damage of ceramic during mastication.

Keywords: Energy-dispersive X-ray spectrophotometry(EDX) analysis, Fix dental restorations , Recycling of dental alloys

UVOD

Kobalt-hrom legure za izradu metal-keramičkih kruna i mostova danas su uvedene kao alternativa legurama nikel-hrom zbog potencijalnog alergijskog i kancerogenog dejstva nikla [1,2].

Mogućnost snažnog vezivanja za keramiku predstavlja najvažniju osobinu dentalnih legura koje se koriste za izradu fiksnih nadoknada. Ovo međusobno spajanje se postiže preko oksidnog sloja koji se razvija između legure i keramike u postupku sinterovanja keramike. Sastav oksidnog međusloja je od presudnog značaja za funkcionalnu trajnost nadoknade u toku mastikacije, jer direktno utiče na jačinu metal-keramičkog međuspoja. Od jačine međuspoja zavisi sposobnost ovog dvokomponentnog sistema da se odupre funkcionalnim silama i tako spreči lom nadoknade, pri čemu je moguć lom unutar keramičkog sloja (lom zubne kvržice), ili potpuno odlublivanje keramike od svoje metalne podloge [3].

Prilikom sinterovanja keramike razvijaju se visoke temperature koje omogućavaju difuziju metalnih komponenti u keramiku i razvijanje spojne oksidne međufaze koja predstavlja metal-keramički međuspoj [4,5]. Hemijska veza legure i keramike se uspostavlja bez stvaranja novih hemijskih jedinjenja, a zahvaljujući kovalentnim i jonskim vezama koje se razvijaju između metalnih i keramičkih oksida [6].

U značajnom broju radova je analiziran sastav metal-keramičkog međuspoja plemenitih legura

[2,5,8-10]. U metal-keramičkom međuspoju plemenitih legura najveći značaj imaju oksidi kalaja i indijuma, kao metala koji se u minimalnim količinama dodaju legurama zbog velikog potencijala za oksidaciju. Ovi oksidi postaju nosioci hemijske veze legure i keramike. Sa druge strane, istraživanja na bazičnim legurama legurama su najčešće bila usmerena na određivanje sastava oksida na površini legure, bez sinterovanog keramičkog sloja [11-17]. Do sada su najviše ispitivane legure nikel-hrom. Prisutan je nedostatak sličnih ispitivanja na kobalt-hrom legurama koje su u velikoj meri istisnule iz upotrebe legure na bazi nikla.

Izrada klinički prihvatljive nadoknade zahteva korišćenje legure i keramike koje su međusobno hemijski kompatibilne. Hemijska kompatibilnost predstavlja metal-keramičku vezu dovoljno jaku da se odupre zaostalom naponu, i silama žvakanja u ustima pacijenta. U suprotnom dolazi do lomljenja ili odvajanja keramike od legure. Takva oštećenja zubnih nadoknada su relativno česta u kliničkoj praksi [18-25]. Jedan od uzroka 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 [26-35].

Cilj ove studije je bio da se ispita da li se recikliranje dentalnih legura negativno odražava na sastav metal-keramičkog međuspoja, sa mogućim negativnim posledicama na upotrebljivost tako izrađenih zubnih nadoknada.

METODE

Ispitivana je legura tipa »Wirobond-C« proizvođača »Bego« (Germany). Metalni uzorci dimenzija 30 x 5 x 0,5 mm su dobijeni u aparatu za livenje »Fornax G« (Bego, Germany). Ispitivana legura je livena ukupno 13 puta (jedno početno livenje i dvanaest generacija recikliranja legure). Ostatak legure posle svakog livenja je ispeskiran radi eliminacije površinskih oksida, i dodat novoj leguri za ponovno livenje u odnosu 1:1. Tako su dobijeni metalni uzorci koji su podeljeni u četiri grupe prema broju livenja legure:

- grupa A – prvo livenje (inicijalni uzorci od 100% nove legure).
- grupe B – treće recikliranje,
- grupe C – šesto recikliranje,
- grupe D – dvanaesto recikliranje.

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

U svakoj grupi je izrađeno po šest metal-keramičkih uzoraka, koji su zatim pripremljeni za ispitivanje energijskom disperzionom spektrometrijom - EDX.

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 1). 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 EDX analizu završena (slika 2).

Slika 1. Metalografski ispoliran metal-keramički uzorak
Figure 1. A metallographically polished metal-ceramic sample



Slika 2. Uzorak obložen zlatom
Figure 2. A gold-plated sample



Energijska disperziona spektrometrija (EDX, ili EDS) je nedestruktivna metoda namenjena identifikaciji i kvantifikaciji hemijskih elemenata u različitim metalnim i nemetalnim materijalima. Tesno je povezana sa SEM analizom, jer koristi elektronski snop mikroskopa, kojim se bombarduje ispitivani materijal [36,37].

Broj nastalih elektronskih parova direktno je proporcionalan energiji dolazećih X-zraka, što se koristi kao osnovni praktični princip EDX analize (15, 38). Na EDX spektru se zapažaju karakteristične linije koje predstavljaju X-zrake određene energije i intenziteta, i odgovaraju tačno određenom hemijskom elementu [16,39,40].

EDX analiza 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).

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

U našem istraživanju smo koristili skening elektronski mikroskop firme JEOL tip JSM 6460 LV (Tokio, Japan), u kombinaciji sa EDX sondom proizvođa 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 EDX sistema su: kristalni detektor, pretpojačivač, pojačivač (pulsni procesor), pretvarač signala, višekanalni analizator i personalni kompjuter sa monitorom (slika 3).

Slika 3. Skening elektronski mikroskop "JEOL" i EDX analizator
Figure 3. Scanning electron microscope JEOL and EDX analyzer Oxford Instruments.

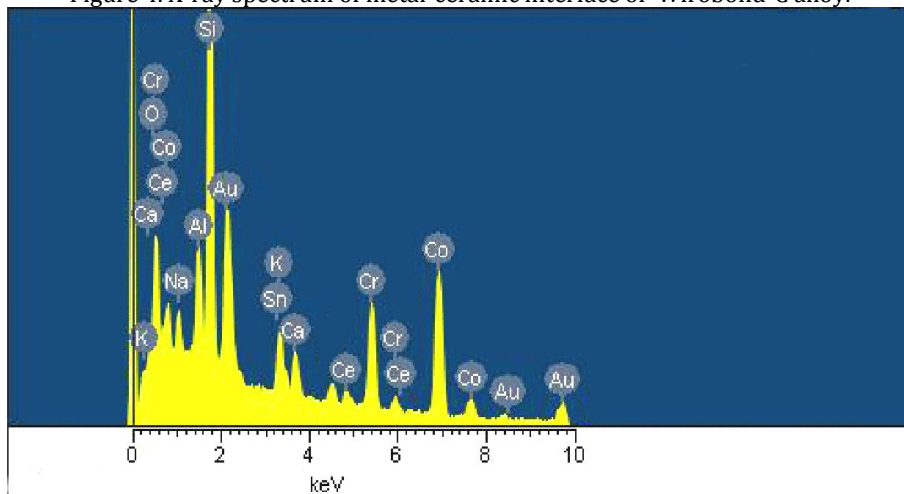


"Oxford Instruments"

U pretvaraču signala, signal se pretvara iz analognog u digitalni i usmerava u multikanalni analizator u kome se kompjuterski analizira energija pulsno talasa iz pojačivača i dobija

spektar X-zraka koji se dalje prosleđuje personalnom kompjuteru radi kvalitativne i kvantitativne obrade podataka (slika 4).

Slika 4. Spektar X-zraka metal-keramičkog međuspoja legure Wirobond-C
Figure 4. X-ray spectrum of metal-ceramic interface of Wirobond-C alloy.

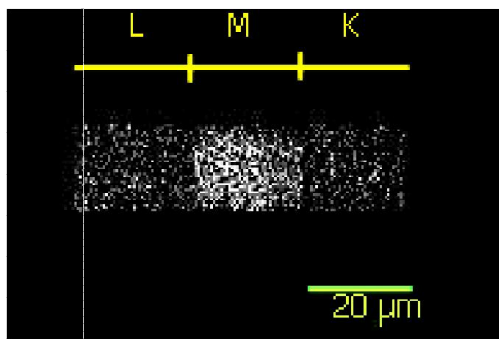


Metal-keramički međuspoj svakog uzorka najpre je hemijski identifikovan EDX analizom. Metoda omogućava dobijanje površinskih mapa distribucije hemijskih elemenata u uzorku. Na

svakoj površinskoj mapi se vide svetle tačke koje odgovaraju detektovanom hemijskom elementu, čija gustina je proporcionalna koncentraciji tog elementa u uzorku (slika 5).

Slika 5. Primer površinske mape - zastupljenost cerijuma u leguri, međuspoju i keramici (L-legura, M-međuspoj, K-keramika).

Figure 5. Surface map – the presence of cerium in the alloy, interface and ceramics (L – alloy, M – interface, K – ceramics).

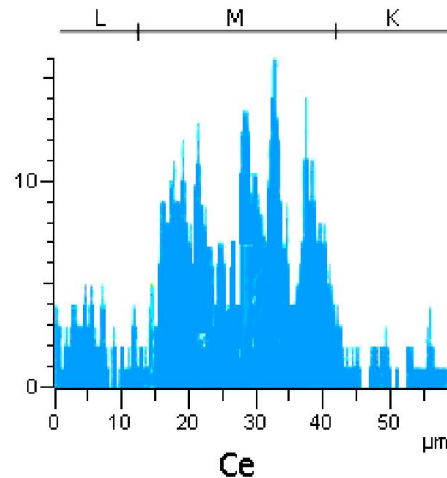


Ce

Linijsko skeniranje služi za praćenje distribucije većeg broja elemenata istovremeno, duž jedne izabrane linije na ispitivanom uzorku. U našem radu tako je određena zastupljenost pojedinih

elemenata duž metal-keramičkog međuspoja, idući od metala ka keramici. Praćena je njihova koncentracija u leguri, međuspoju i keramici (slika 6).

Slika 6. Primer linijske mape – prikazuje pretežnu zastupljenost cerijuma u međuspoju
 Figure 6. Line map showing the prevailing presence of cerium in the interface.



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.

REZULTATI

Sastav metal-keramičkog međuspoja nove legure i višestruko livene legure Wirobond-C prikazan je u tabeli 1. U tabeli je prikazana promena sastava metal-keramičkog međuspoja sa povećanjem broja livenja legure. U gornjem delu tabele su metalne komponente legure (cerijum, kobalt, hrom, molibden i volfram), dok su u donjem delu tabele prikazane komponente iz keramike (silicijum kiseonik, natrijum, aluminijum, kalijum i kalcijum).

Tabela 1. Relativna (%) zastupljenost metalnih i keramičkih komponenti u metal-keramičkom međuspoju legure Wirobond-C

Table 1. Relative (%) presence of metallic and ceramic components in the metal-ceramic interface in the alloy Wirobond-C.

	Ce	Co	Cr	Mo	W		Ukupno
A	32,7	0,95	5,2	8,7	6,7		54,25
B	27,4	0,9	4,8	7,2	5,1		45,4
C	20,2	0,8	4,1	6,7	4,1		35,9
D	16,3	0,7	3,6	6,1	3,1		29,8
	Si	O	Na	Al	K	Ca	Ukupno
A	22,25	13,4	1,3	2,5	3,8	2,5	45,75
B	20,8	14,7	1,7	4,2	7,4	5,8	54,6
C	24,4	15,5	1,9	5,8	8,7	7,8	64,1
D	25,9	16,5	2,2	6,4	10,8	8,4	70,2

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 Wirobond-C 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 komponenata poreklom iz legure, a porast zastupljenosti keramičkih komponenata 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).

DISKUSIJA

Istraživanja na bazičnim legurama su najčešće bila usmerena na određivanje sastava oksida na površini legure [11-17]. Autori ovih istraživanja su pokazali da se oksidni sloj na površini bazičnih legura predominantno sastoji od hrom-oksida (Cr_2O_3) i nikel-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 oni navode 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 adhezije oksida hroma i nikla za površinu legure. Mackert je dokazao da elementi koji se nalaze u tragovima u leguri izuzetno poboljšavaju vezivanje oksida za površinu legure [12]. Našao je i značajnu korespondenciju između adhezije oksida za metal i kvaliteta metal-keramičke veze [11]. Pokazano je da je izostanak kiseonik-aktivnih elemenata iz legure odgovoran za slabu adheziju oksida [13].

Rezultati EDX analize metal-keramičkih međuspojeva ispitivanih legura pokazuju smanjenje koncentracije kiseonik-aktivnih elemenata (cerijuma i volframa). Od prvog livenja do dvanaestog recikliranja legure cerijum pokazuje pad sa 32,7% na 16,3% u međuspoju, a volfram sa 6,7% na 3,1%. Oksidi cerijuma ispoljavaju veliku reaktivnost prema aluminijum-trioksidu (Al_2O_3), iz keramike. Oksid volframa (WO_3) ima veliku sposobnost vezivanja sa drugim oksidima iz metala i keramike [41].

Masena koncentracija hroma u međuspoju jednom livene legure iznosi 5,2% i pada do 3,6% posle dvanaest recikliranja. Većina autora je ustanovila da je hrom najzastupljeniji element u međuspoju kobalt-hrom legura [5, 36,

15]. Ipak, to ne mora biti pravilo, jer različite legure imaju različit potencijal za stvaranje pojedinih oksida. Baran je ispitivao oksidne slojeve pet tipova nikel-hrom legura, i našao više od 30% berilijuma kod jedne legure u kojoj je inače berilijum bio prisutan u tragovima [17]. On je pokazao da različit oksidacioni i temperaturni tretman iste legure ima za posledicu promenu hemijskog sastava njenog oksidnog filma na površini. Takve efekte su otkrili i Anusavice i saradnici [5, 42]. Oni navode da sastav prelazne metal-keramičke zone zavisi od oksidoredukcione 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 relativno postojan oksidni film na površini legure. Danas se smatra da legure moraju sadržati najmanje 20% hroma da bi bile dovoljno korozijski otporne u ustima pacijenta. U tom slučaju oksidni film hroma je dovoljno homogen i postojan u korozijskoj sredini. Schäfer ukazuje na negativni uticaj višestrukog livenja na korozijsku otpornost legure. Gubitak cerijuma iz legure, ima za posledicu i gubitak hroma putem njegove pojačane oksidacije, pa se otpornost legure na korozijsku može smanjiti [43].

U našem radu, zastupljenost hroma u međuspoju je vrlo mala i opada sa brojem livenja legure. To je u skladu sa nalazima Baran-a i Ibrahim-a koji opisuju tanak sloj oksida hroma na površini legure [15, 17]. Hegedus je utvrdio da taj tanki oksidni sloj Cr_2O_3 predstavlja difuzionu barijeru između legure i staklaste faze keramike. Na visokoj temperaturi (temperaturi pečenja keramike), je moguć prolaz metalnih i keramičkih komponenti kroz tu barijeru, i nastanak metal-keramičkog međuspoja [3]. Yilmaz smatra da je prevelika količina hroma u međuspoju nepovoljna, jer hrom-oksidi nisu dovoljno adherentni u odnosu na leguru [44]. Isto mišljenje ima i Lubovich [45]. Difuzioni prelaz metalnih elemenata u keramiku, i keramičkih u leguru, pokazao je i Anusavice [5, 42].

Trifunović je vršio uporednu analizu keramičke mase i metal-keramičkog međuspoja neplemenitih legura, i našao da je međuspoj u najvećoj meri (45% zastupljenosti) izgrađen od silicijum-dioksida [46].

U našem ispitivanju SiO_2 po zastupljenosti zauzima drugo mesto (posle cerijuma), kod jednom livenih legura. Međutim,

posle šestog recikliranja legure SiO₂ postaje dominantan oksid u međuspoju sa relativnom zastupljenošću od 24,4%. Baran je u svojim istraživanjima našao više od 30% SiO₂ u oksidnom sloju nikel-hrom legura. Isti autor je utvrdio da je SiO₂ slabo adherentan u odnosu na leguru, i da je bio odgovoran za delaminaciju oksida [14]. To je u skladu sa nalazima Mackert-a koji je potvrdio da je SiO₂ slabo adherentan oksid [12]. 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 putem jonskih i kovalentnih veza. Takva difuzija važi i za ostale okside iz keramike [37].

Rezultati EDX analize pokazuju da sa povećanjem broja livenja legure zajedno sa silicijumom raste i zastupljenost kalijuma, natrijuma, kalcijuma i aluminijuma u međuspoju. Sadržaj oksida Na₂O, K₂O, CaO i Al₂O₃ raste u međuspoju sa povećanjem broja livenja, ali raste i zastupljenost staklastih inkluzija koje predstavljaju posebnu fazu u međuspoju, a sastoje se od ovih elemenata [37]. Sam dentalni porcelan ima staklastu strukturu sastavljenu od nepravilne rešetke silicijum-dioksida i jona alkalnih metala (Na, K, Ca) [7].

Sadržaj aluminijuma (Al₂O₃) u međuspoju se povećava sa povećanjem broja livenja. Nađeno je da aluminijum trioksid pojačava vezu legure i keramike, ali ako je poreklom iz legure, da bi učestvovao u stvaranju oksidnog sloja na njoj površini [9, 47]. Da bi se stvorio oksidni sloj aluminijuma, u leguri ga mora biti više od 5% [15]. U leguri koju smo mi ispitivali nije bilo aluminijuma uopšte, pa porast njegove koncentracije u međuspoju potiče iz keramike.

EDX analiza je pokazala da je najzastupljeniji element metal-keramičkih međuspojeva cerijum, kod koga je zapažen najveći pad zastupljenosti pod uticajem recikliranja legure. Masena koncentracija cerijuma u međuspoju nikel-hrom legure posle prvog livenja iznosi 32,7%, a posle dvanaestog recikliranja legure 16,3%. Negativan uticaj ponovnog korišćenja neplemenitih legura na sadržaj cerijuma u leguri je dokazao Schäfer, ali do sada nije ispitivana promena njegove koncentracije u međuspoju [43]. Cerijum je metal koji ima izuzetno veliki afinitet prema

kiseoniku, pa se dodaje legurama kao dezoksidant [48].

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 (CeO₂), kada je prisutan u leguri nema izražen negativni uticaj kao oksidi drugih elemenata, već da poboljšava mehaničke osobine legure, favorizujući nastanak fine sitnozrnaste strukture. Drugi razlog zbog koga se cerijum dodaje dentalnim legurama je njegova sposobnost 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-oksidi je izuzetno reaktivan prema komponentama iz keramike, sa kojima može stvarati jake hemijske veze. Dejstvo cerijuma se ogleda i u povećanju adhezivnosti oksida nikla, hroma i kobalta za površinu legure, koji su kao samostalni slabo adherenti [48].

Koncentracija cerijuma u međuspoju permanentno opada sa brojem livenja, što je u skladu sa nalazima Schäfer-a [43]. Baran je dokazao da koncentracija oksida nekog elementa u metal-keramičkom međuspoju između ostalog zavisi i od koncentracije tog elementa u leguri [15]. To ukazuje na činjenicu da prilikom recikliranja naših legura dolazi do gubitka cerijuma iz legure, i samim tim do smanjenja njegove koncentracije u međuspoju.

ZAKLJUČAK

Višestrukim livenjem bazičnih legura kobalt-hrom smanjuje se koncentracija metalnih oksida u metal-keramičkom međuspoju, a povećava koncentracija oksida iz keramike.

Višestruko livenje ovih legura izaziva značajne promene u metal-keramičkom međuspoju, sa mogućim posledicama u vidu slabljenja međuspoja i oštećenja keramike u toku mastikacije.

Zato se recikliranje bazičnih legura ne može preporučiti. Ovakvim postupkom se ostvaruje neznatna ekonomska ušteda, jer je nabavna cena bazičnih legura znatno niža od cene plemenitih legura.

LITERATURA

1. Goodacre CJ, Bernal G, Rungscharassaeng K, Kan JY. Clinical complications in fixed prosthodontics. J Prosthet Dent 2003; 90: 31-41.
2. McLean JW, Odont D. Evaluation of dental ceramics in twentieth century. J Prosthet Dent 2001; 85: 61-6.

3. Hegedűs C, Daróczy L, Kókényesi V, Beke DL. Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics. *J Dent Res* 2002; 81: 334-7.
4. Değer S, Caniklioglu MB. Effect of tin plating on base metal alloy-ceramic bond strenght. *Int J prosthodont* 1998; 11: 165-72.
5. Anusavice KJ, Ringle RD, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Nonprecious alloys. *J Dent Res* 1977; 56: 1053-61.
6. Almilhatti HJ, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC. Shear bond strenght of aesthetic materials bonded to Ni-Cr alloy. *J Dent* 2003; 31: 205-11.
7. Craig RG, Powers JM, Wataha JC, editors. *Dental Materials – Properties and Manipulations*. St. Louis: Mosby; 2000.
8. 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.
9. Wagner WC, Asgar K, Bigelow WC, Flinn RA. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding. *J Biomed Mater Res* 1993; 27: 531-7.
10. Wassel RW, Walls AWG, Steele JG. Crowns and extra-coral restorations: Materials selection. *Br Dent J* 2002; 192: 199-211.
11. Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence to a Ni-Cr-Mo ternary alloy. *Dent Mater* 1985; 1: 111-4.
12. Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding. *Oxid Met* 1986; 25: 319-33.
13. Mackert JR, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW. Measurement of oxide adherence to PMF alloys. *J Dent Res* 1984; 63: 1335-40.
14. Baran G. Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1983; 62: 51-5.
15. Baran G. Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1984; 63: 76-80.
16. Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. *Dent Mater* 1993; 9: 252-9.
17. Baran GR. Oxide compounds on Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1984; 63: 1332-34.
18. Özcan M, Niedermeirer 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.
19. Goodacre CJ, Bernal G, Rungscharassaeng K, Kan JY. Clinical complications in fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 2003; 90: 31-41.
20. Özcan M. Fracture reasons in ceramic-fused-to-metal restorations. *J Dent Rehab* 2003; 30: 265-9.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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
25. Galiatsatos AA, Galiatsatos PA. Clinical evaluation of fractured metal-ceramic fixed dental prostheses repaired with indirect technique. *Quintessence Int* 2015; 46(3): 229-36.
26. 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.
27. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. *J Prosthet Dent* 1986; 55: 122-7.
28. Preswood RG. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. *J Prosthet Dent* 1983; 50: 198-9.
29. Tripuraneni SC, Namburi SK. Evaluation of genotoxicity of recycled Ni-Cr dental casting alloys: an in vitro study. *J Appl Biomater Biomech* 2008; 6(1): 47-54.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Trifunović D. *Mehanizam vezivanja porcelanskih masa sa metalnim legurama i ponašanje ovakvih sistema u ljudskom organizmu [disertacija]*. Beograd: Stomatološki fakultet; 1974.
37. Hegedűs C, Daróczy L, Kókényesi V, Beke DL. Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics. *J Dent Res* 2002; 81: 334-7.
38. *The Principles and Practise of X-ray Microanalysis [monograph on CD-ROM], Volumes 1&2*, London: Oxford Instruments Analytical Ltd; 2000.
39. Ibrahim RM. Scanning and electron microprobe analysis of metal-porcelain interface. *Egypt Dent J* 1995; 41: 1469-78.
40. Ringle RD, Mackert JR Jr, Fairhurst CW. An y-ray spectrometric technique for measuring porcelain-metal adherence. *J Dent Res* 1983; 62: 933-6.
41. Marks RA, Chapman DR, Danielson DT, Glaeser AM. Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers. *Acta Mater* 2000; 48: 4225-38.
42. Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Precious alloys. *J Dent Res* 1977; 56: 1045-52.
43. Schäfer A, Päßler K. Bond Strenght of baked porcelain on nonprecious alloy after repeated pouring. *Quint Zahntech* 1988; 14: 1403-9.
44. Yilmaz H, Dincer C. Comparasion of the bond compatibility of titanium and a Ni Cr alloy to dental porcelain. *J Dent* 1999; 27: 215-22.
45. Lubovich RP, Goodkind RJ. Bond strenght studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic-metal

- alloys with two porcelains. J prosthet Dent 1977; 37: 288-99.
46. Trifunović DM, Gligić M , Todorović AB. Ispitivanje Co-Cr-Mo legura u metal-keramici. Stomatološki glasnik Srbije 1990; 4: 369-74.
 47. 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.
 48. Molycorp Incorporated. Cerium, a Guide to its Role in Chemical Technology. Mountain Pass: Molycorp Inc.; 1992.