

Vplivi indija na lastnosti dentalnih zlitin Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5

The Influence of Indium on Properties of Dental-Alloys Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5

M. Doberšek, Zlatarne Celje, Celje

in

I. Kosovinc, Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20

V zobozdravstvu se že nekaj časa uporabljajo t.i. porcelanske zlitine za izdelavo zoboprotetičnih izdelkov. V bistvu so to dentalne zlitine, ki sodijo v sistem Ag-Pd-Au-Cu-Zn, in so v kontaktu s porcelanom. Kvaliteta zoboprotetičnega izdelka je odvisna predvsem od kvalitete spoja kovina-keramika. Z uporabnega stališča je koristno podrobnejše poznavanje faznih razmer in morfologije mikrostruktur zlitin v tem sistemu. Vsem zlitinam smo dodajali 5 at.% oksidotvorne indija. S pomočjo rentgenske in metalografske analize je bil izdelan izotermni presek pri $T = 700^{\circ}\text{C}$ skozi prostorski diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 (slika 1). V diagramu so prisotne faze: α -Pd(Au), α_1 -Ag(In), α_2 -Cu(Zn) in CuPd; to so faze, ki izhajajo iz obrobni sistemov. Ugotovili nismo nobene nove ternarne faze. Iz diagrama lahko sklepamo, da se indij nahaja v fazah α in α_1 , deloma pa tudi v α_2 in CuPd. Dentalne oziroma porcelanske zlitine sodijo pri določeni vsebnosti Pd in Ag v relativno ozko enofazno področje α - α_1 . Preiskati moramo njihovo sposobnost vezave kovine s porcelanom pri izbranem indiju.

We researched system Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5 with 5 at.% In in all of alloys. Some of the alloys in these system are used in dentistry as so called porcelain-alloys. Except for some partial investigations and reports nothing is published.

By means of the X-ray and metallographic analyses was made the isothermal section of the system Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 at 700°C (Fig. 1). Phases α -Pd(Au, Ag); α_1 -Ag(Pd, In); α_2 -Cu(Zn) and CuPd can be seen in the diagram. These are the phases appearing from boundary systems. No new ternary phase has been found. From the diagram we can see that indium can be found in phases α and α_1 and partly also in α_2 and CuPd.

Dental alloys belong at particular concentration of Pd and Ag to the narrow one-phase region α - α_1 . Their ability of binding porcelain-metal has to be researched.

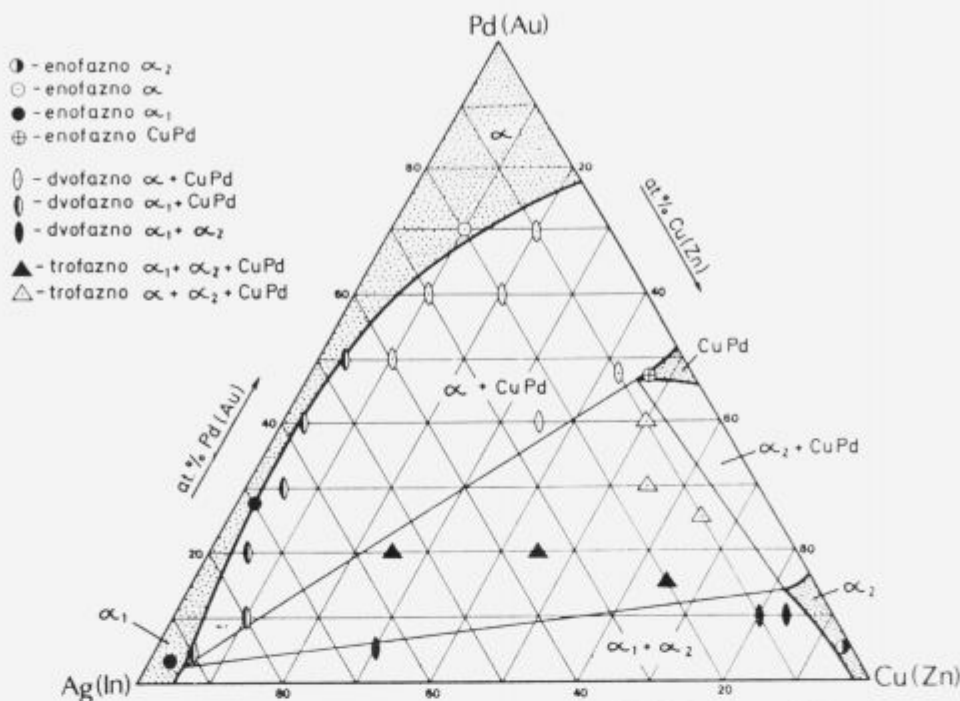
This work was done in laboratory of development department in Zlatarna Celje and at department for metallography of the University in Ljubljana. The research was financially supported by Zlatarne Celje.

1 Uvod

Ker je pomemben del proizvodnje Zlatarne Celje dentalni program s pomembnim deležem dentalnih zlitin, smo naše preiskave usmerili v področje razvoja in optimiranja teh zlitin. Del tega programa so porcelanske zlitine za izdelavo zoboprotetičnih izdelkov v porcelanski tehniki, kjer je kovinska zlitina nosilec zoboprotetičnega nadomestka, na katerega je nanešen—pripečen porcelan. Prednosti te tehnologije so v manjši porabi drage zlitine, boljše estetske lastnosti (porcelan ima barvo sklenine) ter popolna korozijska obstojnost v ustnem mediju. Pomankljivost te tehnologije je visoka trdota keramike v primerjavi s trdoto sklenine zoba, krhkost porcelana ter teže dosežena kvaliteta spoja kovina-keramika. Kvaliteta izdelka je odvisna od natančnosti dimenzij zoboprotetičnega nadomestka in kvalitete spoja kovina-keramika¹, na katero vpliva hrapava površina kovine, ki zaradi večje reakcijske površine med kovino in porcelanom poveča mehansko trd-

nost spoja. Pri procesu pečenja porcelana poteka v spoju difuzija kovinskih atomov v mejno plast, pri čemer se tvorijo oksidi¹. Prepletenost kovinskih in nekovinskih oksidov je v bistvu vez med osnovno kovino in keramiko. Zato je potrebno, da zlitinam, ki se uporabljajo v te namene, dodajamo take kovine, ki tvorijo stabilne okside, pri čemer je potrebno upoštevati linearni raztezni koeficient zlitine in porcelana, kar je pomembno tudi za trdnost porcelana.

Za oksidotvorno kovino smo uporabili indij, ki smo ga dodajali zlitinam v sistemu Ag-Pd-Au-Cu-Zn^{2,3}, ki je osnovni sistem srebro—paladijevih dentalnih zlitin, ki smo jih razvijali s študijem ternarnih sistemov^{4,5}. Tu se je postavilo vprašanje, katera je tista kritična koncentracija indija, ki naj bi zagotovila trden spoj med kovino in porcelanom? Zlitina za zobotehnični izdelek je homogena enofazna dentalna zlitina. Nosilec indija naj bi bil nasičena raztopina srebra oziroma paladija, pojav neke indijeve faze pa bi efekt indija kot oksidotvorca verjetno zmanjšal.



Slika 1. Izotermni presek sistema Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 pri $T = 700^{\circ}\text{C}$.

Figure 1. Phase Diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5—Isothermal Section at 700°C .

2 Metode dela

Za izdelavo zlitin smo uporabili kovine čistoče > 99.5 m %. Cink smo dodajali s predzlitino CuZn20 in CuZn10. Zlitine so bile taljene v evakuiranih kvarčnih ampulah. Pri izdelavi zlitin izgube zaradi zatehte in izgora niso presegale vrednosti 0.1%, zato zlitine nismo kemično analizirali. Zlitine (regulus in prah) so bile različno dolgo žarjene ($T = 700^{\circ}\text{C}$), nato pa gašene v ledeno mrzli vodi. Rentgensko preiskavo smo izvedli po metodi Guinier ($\text{CuK}\alpha_1$). Pri vrednotenju mrežnih parametrov faz v temernem področju smo uporabili vrednosti parametrov binarnih faz. Vzorci za metalografsko preiskavo so bili pripravljene po običajni metalografski tehniki. Jedkali smo z raztopino FeCl_3 , zlatotopko in deloma KCN.

3 Rezultati preiskave

S pomočjo rentgenske in metalografske analize smo obravnavali fazne razmere in mikrostrukturo zlitin. V diagramu (slika 1) je vidno ozko enofazno območje zmesnih kristalov α -Pd(Au) s parametrom mreže $a = 3.928 \cdot 10^{-10}$ m (tabela 1), ki prehaja v fazo α_1 -Ag(In). Slika 2 kaže primer mikrostrukture zlitine v litem stanju Ag15Pd69Au1Cu5Zn5In5 iz področja α s tipično močno razvejano dendritsko morfologijo. Mikrostrukturo faze α_1 (jedkano s FeCl_3), prav tako v litem stanju, predstavljamo z zlitino Ag65Pd26Au1Zn3In5, kjer vidimo karakteristične, nehomogene, plastne kristale. V diagramu sta vidni še enofazni področji: intermetalna faza CuPd in faza α_2 -Cu(Zn). Faza CuPd je pomemben sestavni del v trofaznem področju našega preseka. Ta faza izhaja iz binarnega sistema Cu-Pd in se skromno razteza v temerno področje. Mikrostruktura faze CuPd je prestavljena s toplotno obdelano zlitino Ag60Pd29Au1Cu5In5.

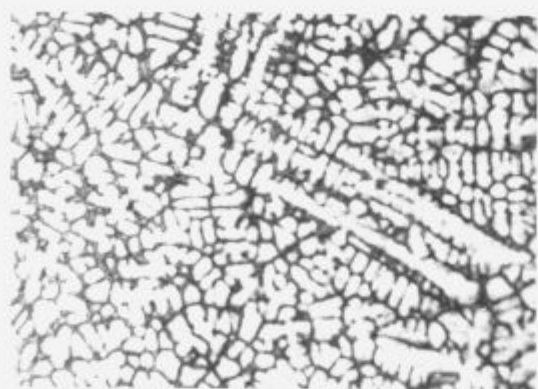
Pri delu smo uporabili jedkalo FeCl_3 . V mikrostrukturi te zlitine so vidna temna področja, ki predstavljajo fazo Ag

(In, Pd, Au), znotraj katerih so fini izločki CuPd. Opazna pa je tudi bela mreža, ki predstavlja koagulirano fazo CuPd. Vsekakor je v mikrostrukturi opažena še določena heterogenost. Faza CuPd je sicer kubična s parametrom mreže $a = 3.025 \cdot 10^{-10}$ m, v rentgenogramu te faze pa opazimo nadstrukturni linijski sistem, katerega nekatere črte ustrezajo tetragonalnosti te faze z osnim razmerjem $c/a = 1.19$. To dejstvo opazimo tudi v drugih zlitinah, kjer se pojavlja faza CuPd. To bo potrebno dodatno preiskati. Zlitina Ag3Pd46Au1Cu40Zn5In5 (toplotno obdelana in jedkana z zlatotopko) predstavlja fazo CuPd iz enofaznega področja CuPd. V mikrostrukturi te zlitine so opaženi veliki kristali te faze. Na sliki 2 vidimo mikrostrukturo toplotno obdelane zlitine Ag15Pd59Au1Cu15Zn5In5, v kateri sta poleg faze α , ki je osnovna, še faza CuPd z dvema tipoma kristalizacije, pri čemer je posebno izrazit rozetni tip. Uporabljeno jedkalo je FeCl_3 .

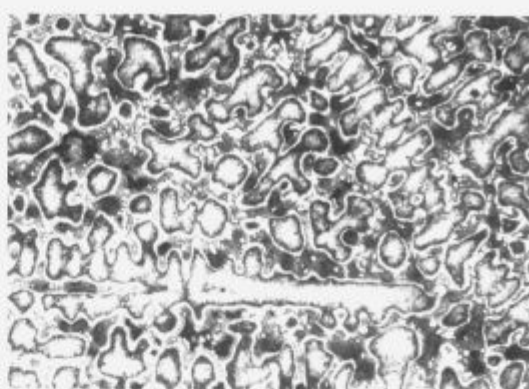
Dvofazno področje ($\alpha_1 + \alpha_2$) predstavljamo z mikrostrukturo zlitine Ag60Pd4Au1Cu25Zn5In5 (toplotno obdelane in jedkane z zlatotopko), kjer vidimo fazo Ag(In)—svetlo in fazo α_2 —belo. Iz tega področja nava-jamo še mikrostrukturo zlitine Ag5Pd9Au1Cu75Zn5In5 (lito stanje, jedkano z FeCl_3), kjer je faza Cu(Zn) svetla s tipično kristalizacijo v obliki kolonij; faza α_1 pa je temna.

Trofazni prostor ($\alpha_1 + \alpha_2 + \text{CuPd}$) je dokumentiran s številnimi zlitinami, ki so rentgensko in metalografsko preiskani in ki zanesljivo omejujejo ta prostor, ki ga predstavljamo s toplotno obdelano zlitino Ag30Pd19Au1Cu40Zn5In5. V mikrostrukturi te zlitine vidimo svetlo fazo α_1 (paličasto), α_2 temno, CuPd pa je predstavljena s svetlimi točkami v obeh fazah. Uporabljeno jedkalo je zlatotopka.

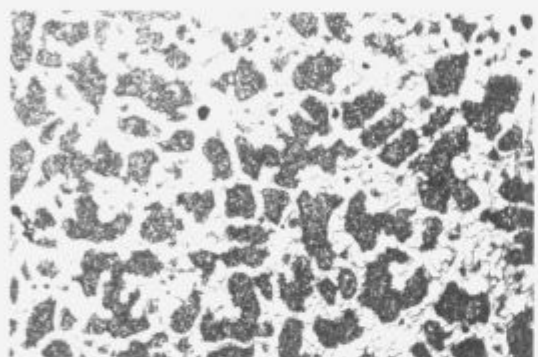
Parametri mreže znašajo za fazo α_1 : $4.047 \cdot 10^{-10}$ m, za fazo α_2 : $3.725 \cdot 10^{-10}$ m in za fazo CuPd: $2.908 \cdot 10^{-10}$ m. Nekatere zlitine v tem prostoru izkazujejo fazo α , kar je



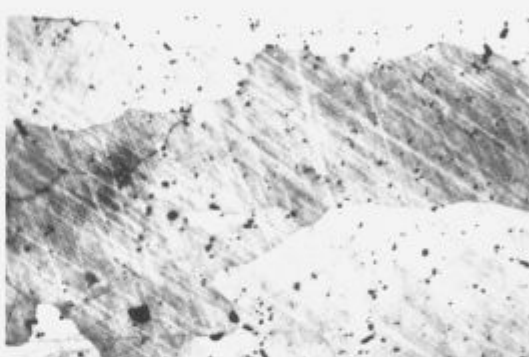
Ag15Pd69Au1Cu5Zn5In5, 60×



Ag65Pd26Au1Zn3In5, 120×



Ag60Pd29Au1Cu5In5, 120×



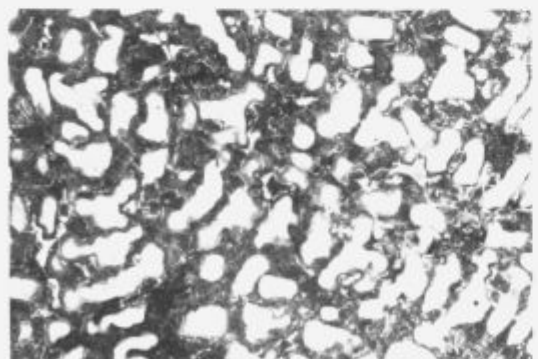
Ag3Pd46Au1Cu40Zn5In5, 120×



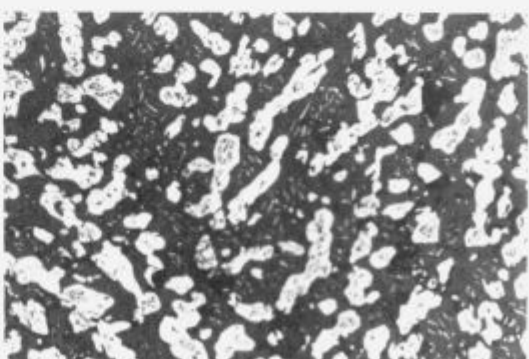
Ag15Pd59Au1Cu15Zn5In5, 300×



Ag60Pd4Au1Cu25Zn5In5, 120×



Ag5Pd9Au1Cu75Zn5In5, 300×



Ag30Pd19Au1Cu40Zn5In5, 300×

Slika 2. Mikrostrukture zlitin.

Figure 2. Mikrostructures of Alloys.

Tabela 1. Rentgenska analiza zlitin v sistemu Ag - Pd - Au1 - Cu - Zn5 - In5

Sestava zlitin at. %						Fazna sestava	Mrežni parameter	Opomba
Ag	Pd	Au	Cu	Zn	In		10 ⁻¹⁰ m	
15	69	1	5	5	5	100% α	3.928	
5	69	1	15	5	5	90% α	3.888	
						10% CuPd	3.026	
25	59	1	5	5	5	85% α	3.952	
						15% CuPd	3.068	
15	59	1	15	5	5	75% α	3.933	
						25% CuPd	3.041	
42	49	1	-	3	5	95% α_1	4.049	$n, c/a = 1.14$
						5% CuPd	2.952	
35	49	1	5	5	5	80% α	4.011	
						20% CuPd	3.013	
3	46	1	40	5	5	100% CuPd	3.025	
20	39	1	30	5	5	20% α	4.021	n
						80% CuPd	3.029	
60	29	1	-	5	5	80% α_1	4.049	$n, c/a = 1.19$
						20% CuPd	2.957	
50	19	1	20	5	5	60% α_1	4.053	$n, c/a = 1.19$
						10% α_2	3.741	
						30% CuPd	2.935	
30	19	1	40	5	5	40% α_1	4.047	$n, c/a = 1.2$
						40% α_2	3.725	
						20% CuPd	2.908	
15	14	1	60	5	5	30% α	4.051	
						60% α_2	3.723	
						10% CuPd	3.156	
75	9	1	5	5	5	75% α_1	4.073	
						25% CuPd	3.118	
5	9	1	75	5	5	20% α_1	4.498	
						80% α_1	3.705	
90	4	1	-	-	5	100% α_1	4.075	
60	4	1	25	5	5	70% α_1	4.057	
						30% α_2	3.744	
-	-	-	90	5	5	100% α_2	3.668	

n nadstrukturni linijski sistem

nekoliko nenavadno, so pa to potrdile rentgenske preiskave. Spričo široke palete α ternernih raztopin, ki prehajajo v α_1 , je to mogoče. Zdi se, da so v tem sistemu procesi difuzije zapleteni in počasni in tako zlitine potrebujejo precej časa, da dosežejo termodinamsko stabilnost. Vsekakor bo potrebno nekatere zlitine s stališča termodinamičnega ravnotežja še preverjati.

Metalografska analiza je dosti skladna s podatki rentgenske analize, čeprav so tu manjša odstopanja, kar gre verjetno na račun premajhne homogenizacije zlitin.

4 Zaključek

Izdelali smo izotermni presek pri $T = 700^\circ\text{C}$ skozi prostorski diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5. V ternernem področju diagrama vidimo relativno ozko področje paladijevih (α) in srebrovih (α_1) trdnih raztopin, kamor sodijo

dentalne zlitine, ki so v kontaktu s porcelanom. Novih intermedialnih faz nismo ugotovili, čeprav je bilo to teoretsko za pričakovati, kar posebno velja za paladijeve in indijeve faze^{6,7}. Analiza porazdelitve indija v poedinih fazah ni bila izdelana. Iz diagrama in podatkov o topnosti indija v osnovnih komponentah sistema pa lahko sklepamo, da je indij navzoč v fazah α in α_1 , deloma pa tudi v fazah α_2 in CuPd. Dejansko sposobnost vezave dentalnih zlitin obravnavanega sistema napram porcelanu bo potrebno še preiskati. Da ugotovimo racionalno vrednost indija v teh zlitinah, je potrebno izdelati dodatno izotermni presek za $\text{In} > 5$ at.% pri sicer istih pogojih dela ($T = 700^\circ\text{C}$, $\text{Au}=1$ at.%, $\text{Zn}=5$ at.%). Praktična vrednost raziskav v obravnavanem sistemu se kaže v poznavanju in uporabi porcelanskih zlitin, kjer je delež zlata reduciran na minimum, medtem ko so ostale fizikalne, korozijske in mehanske lastnosti v mejah, ki jih predpisujejo standardi in zahteva praksa.

5 Literatura

- ¹ R.W. Phillips: Science of Dental Materials, 11. izdaja W.B. Saunders Company, 1982.
- ² I. Kosovinc in M. Doberšek: Mikrostrukture in lastnosti zlitin Ag-Pd-Cu-Zn5, Zbornik 39. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Ljubljana, 1988.
- ³ I. Kosovinc in M. Doberšek: Vpliv nizke vsebnosti zlata na fazne razmere in lastnosti zlitin v sistemu Ag-Pd-Cu-Zn, Zbornik 41. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Ljubljana, 1990 (2. del).
- ⁴ M. Doberšek in I. Kosovinc: Das Dreistoffsystem Pd-Cu-Zn, Zf. Metallkunde 1989, H.9.
- ⁵ M. Doberšek in I. Kosovinc: Metallography and Constitution of the Pd-Au-Zn and Au-Cu-Zn system, Precious Metals 1987, Brussel.
- ⁶ M. Hansen in K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Company, 1958.
- ⁷ I. Kosovinc, M.El. Boragy in K. Schubert: Zumm Phasen—diagram von Pd-In-Sn und Einigen Verwandten Mischungen, Metall 26, 1972, 917-920