

Affidabilità e resistenza a corrosione di leghe dentali in metalli preziosi in funzione dei processi produttivi

M. R. Pinasco, E. Cordano, E. Angelini, F. Rosalbino, G. Poli, D. Prandstraller

Nella presente ricerca sono state studiate le variazioni di struttura, durezza e resistenza a corrosione che alcune leghe dentali in metalli preziosi a diversa nobiltà subiscono a seguito dei processi di produzione della lega e di manifattura della protesi. In relazione alle proprietà considerate tutte le leghe esaminate hanno mostrato di essere affidabili di fronte ai diversi processi cui sono sottoposte.

Parole chiave: metalli preziosi, corrosione, processi

INTRODUZIONE

La qualità e le prestazioni di una protesi dentale in lega metallica, quando essa è in uso nel cavo orale, sono condizionate sia dalla preliminare adeguatezza della formulazione del materiale, sia dall'influenza congiunta dei processi produttivi della lega e di successiva elaborazione della protesi. Infatti proprietà quali la durezza, la resistenza meccanica, la resistenza a corrosione, basilari per un corretto funzionamento della lega nel cavo orale, sono influenzate dalla composizione chimica, ma anche dalla microstruttura e da tutti quei trattamenti meccanici o termici che possono modificare l'entità dei fenomeni di segregazione, il numero, la qualità dimensioni e distribuzione delle fasi presenti, le tensioni del materiale [1-5].

A seguito delle normative sempre più stringenti cui devono soddisfare i biomateriali per la certificazione dei prodotti e dei processi e ai numerosi requisiti richiesti alle leghe dentali, per l'ottimizzazione della qualità e delle prestazioni della protesi finale occorre oggi una sinergia tra produttore industriale della lega e odontotecnico che la mette in forma adeguata. E' inoltre di indubbio interesse per l'odontotecnico conoscere in quale misura la lega certificata sia sensibile ai processi metallurgici cui può essere normalmente sottoposta, cioè quale sia la sua affidabilità per quel che riguarda il mantenimento delle sue proprietà [6-11]. Il presente studio ha indagato sulle variazioni di struttura, durezza e resistenza a corrosione che tre leghe dentali in metalli preziosi a diversa nobiltà subiscono a seguito dei processi produttivi della lega e della protesi.

MATERIALI E METODI

Le leghe analizzate sono comunemente usate per la produzione di protesi dentali da ricoprire con resina. La loro composizione chimica è riportata in fig.1. Entrambe le leghe A e B sono basate sul sistema Au-Ag-Cu e si diversificano per la loro nobiltà e per l'assenza di palladio nella lega A; la lega C contiene gli stessi elementi delle altre due leghe, ma la sua nobiltà è inferiore, essendo le percentuali di oro, argento e

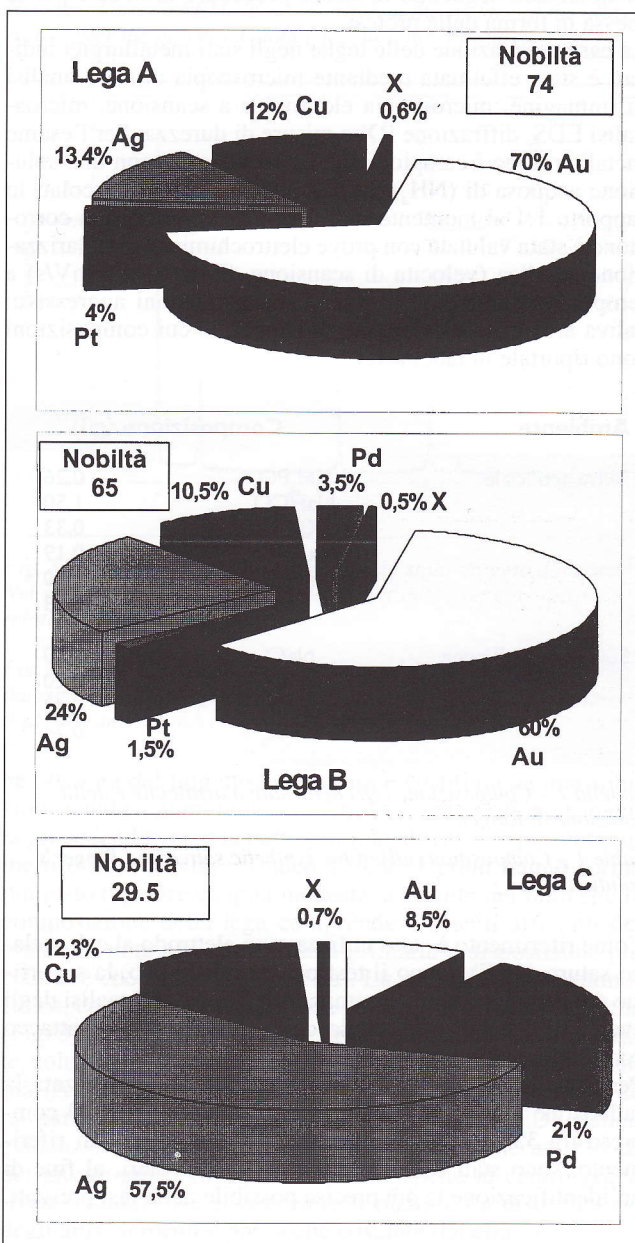


Fig. 1 - Composizione (% in peso) e nobiltà (Au + Pd + Pt) delle leghe esaminate.

Fig. 1 - Composition (wt %) and nobility (Au + Pd + Pt) of the alloys examined.

M. R. Pinasco, E. Cordano

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova

E. Angelini, F. Rosalbino

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Scienza dei Materiali, Politecnico di Torino

G. Poli, D. Prandstraller

Istituto di Metallurgia, Università di Bologna

palladio notevolmente cambiate.

Industrialmente le leghe sono state prodotte come piccoli lingotti a forma di parallelepipedo (di dimensioni circa 12 cm x 7 cm x 1 cm) dalla fusione dei metalli puri e per colata diretta in staffa metallica. I lingotti sono stati sezionati trasversalmente a circa mezza altezza e le sezioni ottenute, analizzate interamente, hanno permesso la valutazione dei fenomeni di macro e micro segregazione. Le leghe sono state successivamente laminate a freddo con diversi passaggi fino ad un tasso di deformazione di circa 90%; per la lega C sono stati necessari riscaldi intermedi per permettere l'ulteriore deformazione. I laminati a tasso di deformazione intermedio sono stati esaminati in sezione longitudinale; i laminati finali di tutte le leghe, allo stato incrudito, sono stati osservati sia in sezione longitudinale che longitudinale piatta. Quest'ultima sezione è stata sottoposta alle prove di corrosione.

Il deformato finale è stato tagliato in piastrine come d'uso nell'industria produttrice. Una parte delle piastrine è stata rifiuta mediante la tecnica a cera persa in un laboratorio odontotecnico seguendo le stesse procedure utilizzate per la messa in forma delle protesi.

La caratterizzazione delle leghe negli stati metallurgici indicati è stata effettuata mediante microscopia ottica e analisi di immagine, microscopia elettronica a scansione, microanalisi EDS, diffrazione RX e misure di durezza. Per l'esame metallografico i campioni sono stati attaccati con una soluzione acquosa di $(NH_4)_2S_2O_8 + NaCN$ al 10% mescolati in rapporto 1:1 al momento dell'uso. La resistenza alla corrosione è stata valutata con prove elettrochimiche di polarizzazione anodica (velocità di scansione $dE/dt = 0,25$ mV/s) a temperatura ambiente in due diverse soluzioni aggressive: saliva artificiale e soluzione di Ringer, le cui composizioni sono riportate in tabella 1.

Ambiente	Composizione (g/l)	
Saliva artificiale	KH_2PO_4	0,26
	$NaHCO_3$	1,50
	KSCN	0,33
	Na_2HPO_4	0,19
	NaCl	0,70
	urea	0,13
Soluzione di Ringer	NaCl	9,00
	$NaHCO_3$	0,20
	KCl	0,43
	$CaCl_2$	0,24

Tabella 1 - Composizione (g/l) della saliva artificiale e della soluzione di Ringer.

Table 1 - Composition (g/l) of the synthetic saliva and Ringer's solution.

Come riferimento è stato utilizzato un elettrodo al calomelano saturo (SCE). Dopo il test potenziodinamico, la superficie dei campioni è stata esaminata al SEM per l'analisi degli eventuali depositi e lo studio della morfologia dell'attacco corrosivo.

Per l'analisi strutturale mediante XRD è stata utilizzata la radiazione $CuK\alpha$ ed è stato indagato l'intervallo 2θ compreso tra 35° e 100° . Inoltre, scelti alcuni riflessi di riferimento, sono stati calcolati i parametri reticolari, al fine di un'identificazione la più precisa possibile delle fasi presenti.

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE

Lega A

Materiale greggio di fusione. Nella zona esterna della sezio-

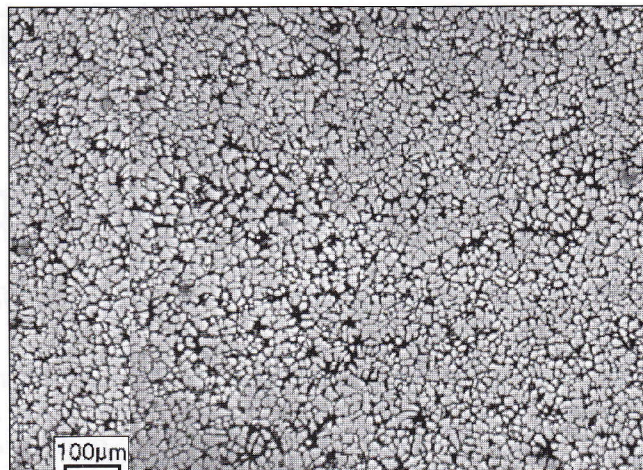


Fig. 2a - Lega A: micrografia ottica nello stato greggio di fusione dopo attacco con $(NH_4)_2S_2O_8 + NaCN$.

Fig. 2 a - Alloy A: optical micrograph of the alloy as cast after etching with $(NH_4)_2S_2O_8 + NaCN$.



Fig. 2b - Lega B: micrografia ottica nello stato greggio di fusione dopo attacco elettrolitico con il reattivo di Jacquet.

Fig. 2b - Alloy B: optical micrograph of the alloy as cast after Jacquet electrolytic etching.

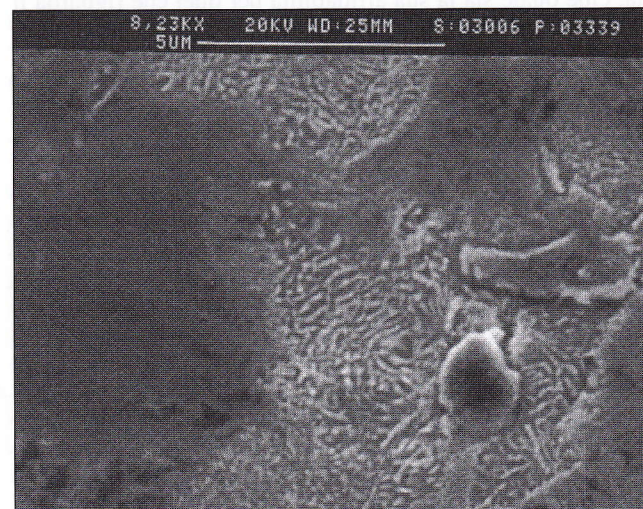


Fig. 2c - Lega C: Micrografia elettronica (SEM-SE) nello stato greggio di fusione dopo attacco con $(NH_4)_2S_2O_8 + NaCN$.

Fig. 2 c - Alloy C: SEM-SE micrograph of the alloy as cast after etching with $(NH_4)_2S_2O_8 + NaCN$.



Fig. 2d - Lega C: micrografia elettronica (SEM-BSE) nello stato rifuso senza attacco metallografico.

Fig. 2d - Alloy C: SEM-BSE micrograph of the alloy recast without any metallographic etching.

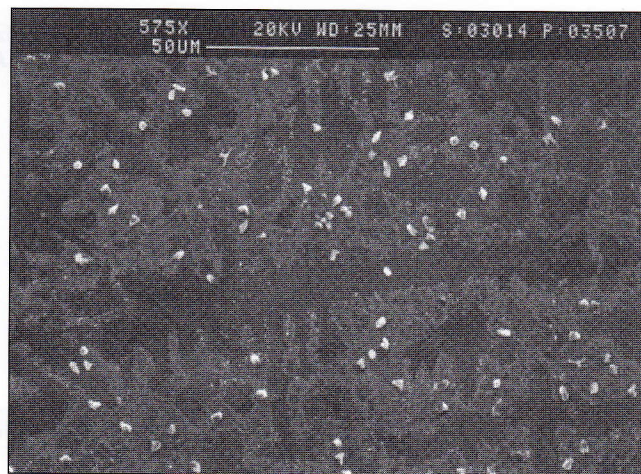


Fig. 2g - Lega C: micrografia elettronica (SEM-SE) della superficie nello stato greggio di fusione dopo curva potenziodinamica in saliva artificiale.

Fig. 2g - Alloy C: SEM-SE micrograph of the surface of the alloy recast after the potentiodynamic test in synthetic saliva.

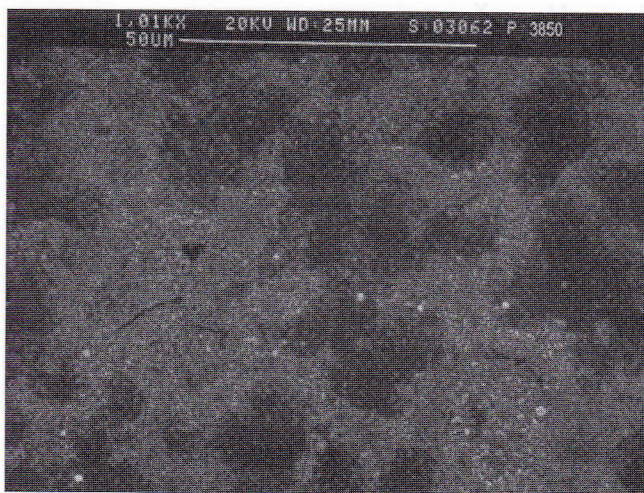


Fig. 2e - Lega A: micrografia elettronica (SEM-SE) della superficie nello stato greggio di fusione dopo curva potenziodinamica in soluzione di Ringer.

Fig. 2e - Alloy A: SEM-SE micrograph of the surface of the alloy as cast after the potentiodynamic test in Ringer's solution.

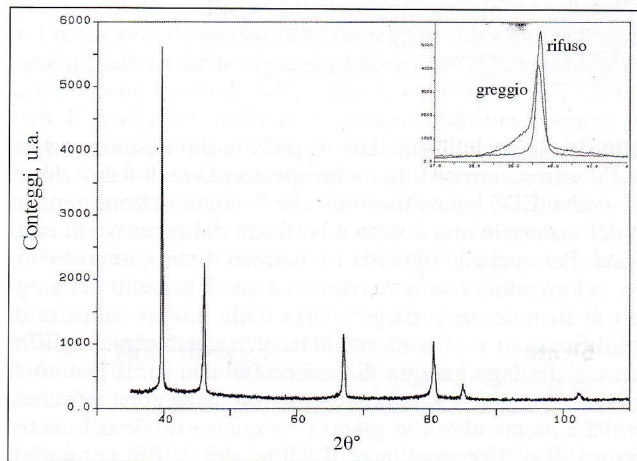


Fig. 3 - Lega A: diffrattogramma RX allo stato greggio di fusione. Nel riquadro in alto è evidenziato il confronto greggio-rifuso relativo al riflesso (111).

Fig. 3 - Alloy A: X-ray diffraction pattern of the alloy as cast. On the right top the comparison between the reflection (111) of alloy A as cast and alloy A recast is shown.



Fig. 2f - Lega B: micrografia elettronica (SEM-SE) della superficie nello stato rifuso dopo curva potenziodinamica in saliva artificiale.

Fig. 2f - Alloy B: SEM-SE micrograph of the surface of the alloy recast after the potentiodynamic test in synthetic saliva.

ne ottenuta dal lingotto la struttura è costituita da una soluzione solida a grani molto minuti, la cui dimensione aumenta procedendo verso la parte centrale, dove sono presenti numerose microcavità infradendritiche. I grani hanno forma piuttosto regolare e taglia modesta, a seguito del fatto che la composizione della lega comprende elementi affinanti del grano. Si nota una eterogeneità primaria a disposizione più cellulare che dendritica (Fig. 2a). La struttura appare monofasica, come confermano anche le indagini diffrattometriche (Fig. 3), che evidenziano una struttura cubica a facce centrate, soluzione solida degli elementi presenti in maggior quantità (Au, Ag, Cu e in quantità minore, Pt) caratterizzata da un parametro reticolare $a=3,966\text{\AA}$. Le analisi EDS hanno evidenziato un arricchimento in argento e rame nelle zone del giunto grano (infradendritiche) rispetto al centro grano (zona assiale), ove si concentra il platino. La distribuzione degli altri elementi è pressoché costante (tabella 2).

Materiale rifuso. La microstruttura appare costituita prevalentemente da una soluzione solida a grani poli-gonali, le cui dimensioni risultano maggiori rispetto a quelle dei grani dell' analogo materiale greggio di fusione. I giunti sono sot-

Stati metallurgici e relativi aspetti strutturali	Composizione (% in peso)				
	Au	Pt	Ag	Cu	Altri
<i>Greggio di fusione</i>					
Asse dendritico (centro grano)	69,5	8	11	10,5	x
Infradendritico (zona giunto)	70,5	3,5	13	12	x
<i>Rifuso</i>					
Centro grano	70	6	12	11	--
Bordo grano	69	7	12	12	--
Noduli	67	9	10	13	x
Bordo in via di trasformazione	68	10	12	11	x
x= <1%					

Tabella 2 – Composizione (% in peso) dei diversi aspetti strutturali presenti nella lega A greggia di fusione e rifusa.

Table 2 – Composition (wt%) of the different metallurgical features of alloy A as cast and recast.

Stati metallurgici e relativi aspetti strutturali	Composizione (% in peso)					
	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Altri
<i>Greggio di fusione</i>						
Asse dendritico (centro grano)	60	4	4	23	9	--
Infradendritico (zona giunto)	60	2	3	24	11	X
<i>Rifuso</i>						
Centro grano	60	3	4	24	9	--
Bordo grano	60	3	3	22	11	X
Noduli	60	3	3	22	11	X
x= <1%						

Tabella 3 – Composizione (% in peso) dei diversi aspetti strutturali presenti nella lega B greggia di fusione e rifusa.

Table 3 – Composition (wt%) of the different metallurgical features of alloy B as cast and recast.

tolineati da noduli lamellari di piccole dimensioni con lamelle estremamente fini, molto spesso in via di formazione. Le analisi EDS hanno mostrato che la composizione generale del materiale non è stata modificata dal processo di rifusione. Per quel che riguarda i fenomeni di microsegregazione, la loro entità è minore rispetto a quelli presenti nel greggio di fusione, in corrispondenza della minore velocità di solidificazione realizzata con la tecnica a cera persa. A differenza della lega greggia di fusione (tabella 2), il platino si trova in quantità leggermente superiore nelle zone infradendritiche vicine al bordo grano (7% contro il 6% nel centro grano). Il platino raggiunge il valore del 9-10% nei noduli lamellari e in alcune zone, vicine al giunto grano, che appaiono in via di trasformazione. Le analisi dei noduli lamellari sono ovviamente analisi medie delle composizioni delle singole lamelle a causa delle piccole dimensioni di questi costituenti strutturali. Tuttavia si può osservare la tendenza ad un lieve aumento del contenuto di rame e diminuzione di quello di argento.

L'analisi per diffrazione a raggi X conferma la presenza di una struttura monofasica analoga a quella presente nel greggio di fusione ma con i riflessi meno definiti, come si può osservare per (111) in Fig. 3. Ciò può essere indice di una incipiente evoluzione verso sistemi polifasici.

Materiale laminato. Per effetto della deformazione a freddo e per un tasso di deformazione del 90% la microstruttura assume un aspetto fibroso; l'andamento delle fibre "a losanga" è quello tipico riscontrato in altre leghe a base oro [9, 12, 13] per analoghi tassi di deformazione (Fig 4).

Lega B

Materiale greggio di fusione. La struttura è praticamente monofasica ed è evidente una forte segregazione dendritica nella matrice (Fig 2b). Le dimensioni dei grani sono notevoli e abbastanza disperse. In questa lega non è stato aggiunto nessun affinante del grano. I giunti dei grani appaiono frastagliati, sottili e in qualche caso sottolineati da un nastro di precipitato. Le analisi EDS confermano la composizione dichiarata dal produttore. Il contenuto di ciascun elemento nelle zone assiali e infradendritiche è riportato in tabella 3. Nonostante l'esame microstrutturale metta qualitativamente

in evidenza una forte segregazione, le analisi EDS hanno evidenziato solamente differenze molto contenute fra le zone assiali e infradendritiche. La struttura monofasica viene inoltre confermata dalle indagini XRD (Fig. 5), che evidenziano un sistema reticolare c.f.c. con $a=3,963 \text{ \AA}$ costituito dagli elementi presenti in maggior quantità, analogamente alla lega A.

Materiale rifuso. La microstruttura è principalmente costituita da una soluzione solida che mostra un'evidente eterogeneità dendritica. I grani appaiono di forma più regolare e con giunti meno frastagliati rispetto a quelli presenti nel greggio di fusione; sono mediamente più grandi e le loro dimensioni variano in un intervallo molto esteso. Il bordo grano è evidenziato da un precipitato nastroforme molto sottile; in alcuni punti, si osservano noduli lamellari in via di formazione a partire dal bordo grano, probabilmente per una precipitazione con meccanismo discontinuo. La tabella 3 mostra i risultati delle analisi EDS: rame e zinco sono gli elementi che hanno maggiormente segregato nelle zone infradendritiche; nella zona assiale lo zinco non è stato rilevato, mentre argento e palladio sono stati trovati in concentrazione leggermente più alta. Le microanalisi dei noduli lamellari hanno fornito composizioni medie simili a quelle della matrice infradendritica non trasformata, confermando l'ipotesi che il costituente bifasico può essersi originato per precipitazione discontinua.

L'analisi del diffrattogramma RX ad alta risoluzione permette di identificare tre diversi domini coerenti⁽¹⁾. Nel caso analizzato (riflesso corrispondente al piano reticolare (111)), (Fig 5) si ha:

- dominio coerente principale (a maggiore intensità relativa I) a $d=2,294 \pm 0,005 \text{ \AA}$, corrispondente alla soluzione solida omogenea solvente Au soluti Ag, Cu, Pt, Pd.
- dominio coerente secondario (a intensità intermedia) a $d=2,309 \pm 0,009 \text{ \AA}$
- dominio coerente terziario (a minor intensità) a $d=2,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$

(1) Un dominio coerente è un volume di materiale di medesima composizione chimica e reticolo cristallino avente una distanza interplare d.

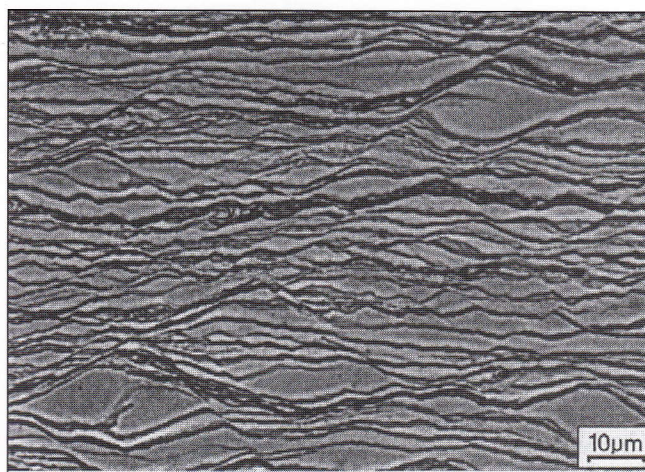


Fig. 4 - Lega A: struttura del laminato (tasso di deformazione 90%).

Fig. 4 - Alloy A: structure of the cold rolled material (deformation rate: 90%).

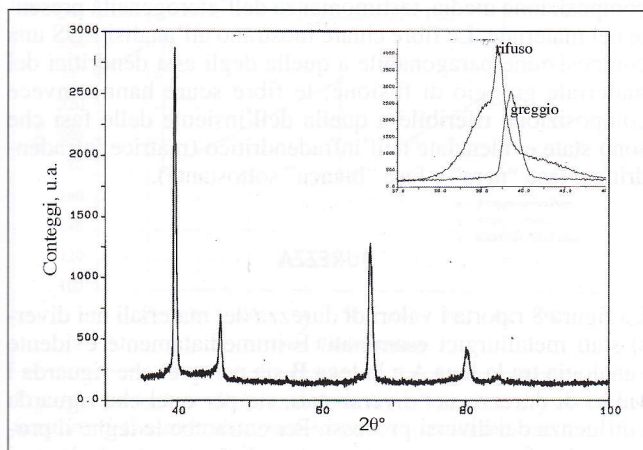


Fig. 5 - Lega B: diffrattogramma RX allo stato greggio di fusione. Nel riquadro in alto è evidenziato il confronto greggio-rifuso relativo al riflesso (111).

Fig. 5 - Alloy B: X-ray diffraction pattern of the alloy as cast. On the right top the comparison between the reflection (111) of alloy A as cast and alloy A recast is shown.

E' possibile che i due domini coerenti meno intensi corrispondano a riordini locali della composizione chimica del materiale e possibili stadi di evoluzione verso soluzioni solide ordinate.

Tabella 4 - Composizione (% in peso) dei diversi aspetti strutturali presenti nella lega C negli stati metallurgici esaminati.

Table 4 - Composition (wt%) of the different metallurgical features of alloy C as cast and recast.

Stati metallurgici e relativi aspetti strutturali	Composizione (% in peso)				
	Au	Pt	Ag	Cu	Altri
Greggio di fusione					
Zona assiale	60	22	8	9	--
Zona infradendritica	56	20	14	9	X
Fase "nera"	33	26	31	9	2
Fase "bianca"	66	13	13	8	--
Rifuso					
Zona assiale lamellare	60	22	8	9	X
Zona lamellare infradendritica	57	20	14	9	X
Lamella chiara	63	18	9	9	X
Lamella scura	52	20	19	9	X
Fase "nera"	26	27	36	10	1,5
Fase "bianca"	65	14	12	8	X
Laminato					
Fibra assiale chiara	61	21	9	9	--
Fibra infradendritica scura	47	25	18	9	1,5

x = <1%; -- = assente

Materiale laminato. La struttura del materiale laminato fino a un tasso di deformazione del 90%, allo stato incrudito, si presenta fibrosa. Le fibre sono sottili e mostrano il caratteristico incrocio a losanga analogamente alla lega A.

Lega C

Greggio di fusione. L'esame microstrutturale della sezione del lingotto, mostra chiaramente l'accrescimento dendritico, e le differenze di composizione instauratesi nel processo di solidificazione sono bene evidenziate anche dall'esame in microscopia elettronica mediante elettroni retrodiffusi eseguito sulla sezione non attaccata. I grani primari risultano di dimensioni variabili e di orientazione casuale pressoché in tutta la sezione, non sono quindi evidenti né strato basaltico né microcristallino. La struttura è polifasica: la matrice è costituita da una soluzione solida nelle zone assiali delle dendriti mentre le aree infradendritiche risultano in via di trasformazione in una struttura lamellare molto fine.

Nelle zone infradendritiche sono presenti aggregati di diversi costituenti strutturali. È evidente la presenza di numerosi grani di una fase che dopo attacco risulta in rilievo (Fig. 2c) e che appare più scura all'esame in elettroni retrodiffusi (BSE). Questa fase è localizzata in grani che appaiono di colore più chiaro in BSE e che sono contigui alle zone lamellari. I risultati delle analisi EDS (tabella 4) mostrano che nelle zone infradendritiche segregano rame (con differenza tra asse e infradendritico di 5-6 punti percentuali) e zinco (da 0 a 1%). L'oro ha distribuzione pressoché uniforme, mentre argento e palladio sono più concentrati nelle zone assiali (differenza di ~4 e ~2 punti percentuali rispettivamente). Rispetto a quella assiale, la zona infradendritica costituita dalla struttura lamellare fine risulta più povera in argento di circa 3-4 punti percentuali e in palladio di 2-3 punti percentuali, mentre il rame varia dall'8 al 15%, raddoppiando la concentrazione rispetto all'asse. Lo zinco appare tutto concentrato nell'infradendritico, dove arriva all'1%. L'aumento di rame e di zinco, che si verifica nelle zone lamellari, diventa decisamente consistente nei grani di fase "nera". In questa infatti il rame arriva fino al 28-34% e lo zinco a circa 2%, il palladio aumenta fino al 25-26% e l'argento in pratica dimezza la concentrazione passando al 30-37%. L'analisi della zona che appare bianca e che costituisce nella microstruttura il fondo su cui giace la fase "nera" mostra una composizione inversa rispetto a quest'ultima: infatti è molto ricca in argento (fino al 66%) mentre diminuisce il palladio (attorno al 13%) e il contenuto in rame è intorno al 13%.

L'analisi XRD rileva la presenza di due fasi: una soluzione solida c.f.c. di Pd (circa 30%) in Ag con parametro reticolare a=4,026 Å e una fase intermetallica AuCu₃ con a=3,753 Å (Fig 6).

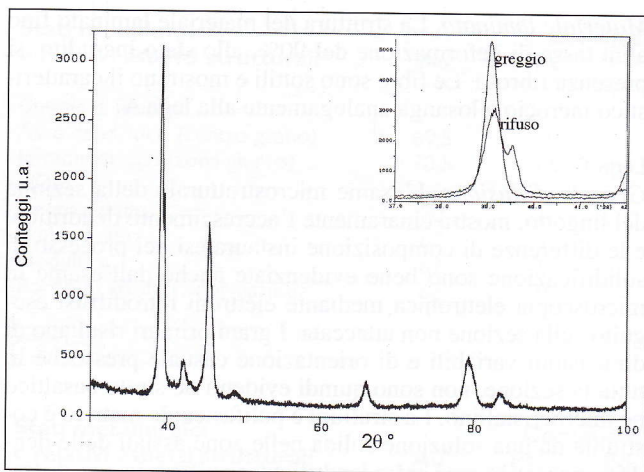


Fig. 6 - Lega B: diffrattogramma RX allo stato greggio di fusione. Nel riquadro in alto è evidenziato il confronto greggio-rifuso relativo al riflesso (111).

Fig. 6 - Alloy B: X-ray diffraction pattern of the alloy as cast. On the right top the comparison between the reflection (111) of alloy A as cast and alloy A recast is shown.

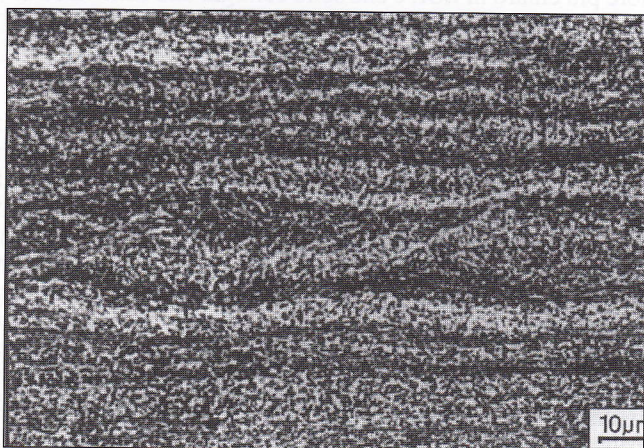


Fig. 7 - Lega C: struttura del laminato (tasso di deformazione 89%).

Fig. 7 - Alloy C: structure of the cold rolled material (deformation rate: 89%).

Materiale rifuso. La più lenta velocità di raffreddamento realizzata con la solidificazione a cera persa ha permesso una maggiore evoluzione delle trasformazioni allo stato solido che si attuano al raffreddamento. La matrice in cui è evidente, all'esame BSE, una forte eterogeneità dendritica, è quasi completamente costituita da una struttura lamellare. Gli elementi strutturali primari hanno dimensioni un poco più grandi rispetto a quelli presenti nel materiale greggio di fusione. La struttura lamellare è costituita da due lamelle ben risolte, di spessore più elevato rispetto a quelle osservate nel greggio di fusione: le lamelle più sottili, che all'osservazione al SEM-SE appaiono più chiare, sono più ricche in rame, mentre quelle più spesse, che costituiscono la matrice di fondo e che all'osservazione SEM-SE appaiono più scure, sono più ricche in argento e palladio (tabella 4). Nella zona infradendritica sono sempre presenti grani di fase che appaiono scura in BSE (Fig. 2d), già riscontrata nel greggio di fusione, ma qui essa appare più abbondante e risulta considerevolmente più ricca in rame (fino al 35-40%) rispetto a tutte le altre fasi identificate nella microstruttura. In essa si concentrano lo zinco (fino all'1-2%) e il palladio, che raggiunge il 27%. La fase inoltre contiene la più bassa quantità di argento (26%) che risulta circa la metà delle percentuali riscontrate nelle altre fasi. La fase scura ricca in rame appare

circondata da una zona chiara dove è visibile una struttura aghiforme minuta (Fig. 2d). Le zone chiare sono sensibilmente più ricche in argento rispetto alle altre fasi evidenziate nella microstruttura.

Il diffrattogramma RX non differisce sostanzialmente da quello relativo al greggio di fusione, se non per la miglior definizione delle fasi presenti (Fig 6).

Materiale laminato. La struttura del materiale deformato all'89% (tasso corrispondente alla variazione totale di spessore dal lingotto al laminato finale), incrudito, appare formata da fibre allungate e orientate nella direzione di laminazione. La deformazione plastica finale è stata ottenuta attraverso diversi passaggi di laminazione. Ai tassi di deformazione del 13% e 48% è stato fatto seguire un riscaldamento intermedio. Questi trattamenti hanno permesso il recovery e una più o meno parziale ricristallizzazione conducendo a diminuzioni sensibili di durezza dopo ciascun riscaldamento. La sequenza di operazioni subita dal materiale conduce nel laminato finale incrudito ad una struttura fibrosa polifasica (Fig. 7). Le analisi EDS (tabella 4) effettuate sia lungo la fibra che nelle zone di matrice contigua evidenziano una sensibile differenza di composizione media, testimonianza dell'eterogeneità presente nel materiale. Le fibre chiare mostrano all'analisi EDS una composizione paragonabile a quella degli assi dendritici del materiale greggio di fusione; le fibre scure hanno invece composizione riferibile a quella dell'insieme delle fasi che sono state evidenziate nell'infradendritico (matrice infradendritica, fase "nera" e fase "bianca" sottostante).

DUREZZA

La figura 8 riporta i valori di durezza dei materiali nei diversi stati metallurgici esaminati. È immediatamente evidente l'analogia tra la lega A e la lega B sia per quel che riguarda i valori di durezza nei diversi stati, sia per quel che riguarda l'influenza dei diversi processi. Per entrambe le leghe il processo di rifusione a cera persa (condizioni in cui la lega si trova in uso nel cavo orale), porta ad un notevole aumento di durezza di 70 e 64 HV₅ rispettivamente. Anche l'aumento di durezza provocato dal processo di deformazione è simile per le due leghe, la figura 9 riporta la variazione di durezza della lega A greggio di fusione in funzione del tasso di deformazione $(1 - I_0 / I_0 \times 100)$.

La lega C allo stato greggio di fusione è assai più dura (242 HV₅) rispetto alle leghe precedenti in analoga condizione, tuttavia il processo di rifusione a cera persa conduce ad un effetto opposto, cioè ad una sensibile diminuzione di durezza (174 HV₅), per cui la lega nelle condizioni in cui viene

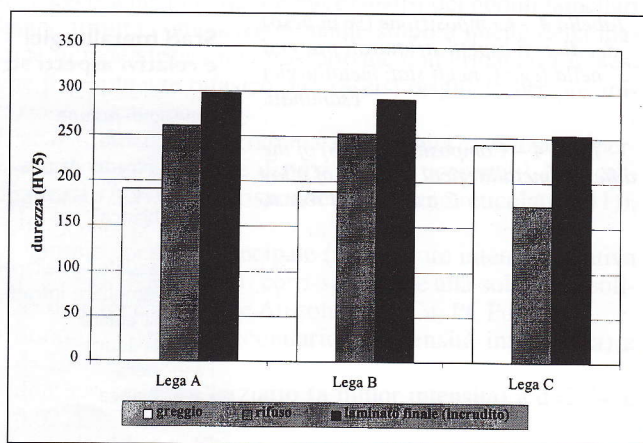


Fig. 8 - Durezza (HV5) delle leghe esaminate e sua variazione in funzione dello stato metallurgico.

Fig. 8 - Alloy hardness (HV5) in the different metallurgical states.

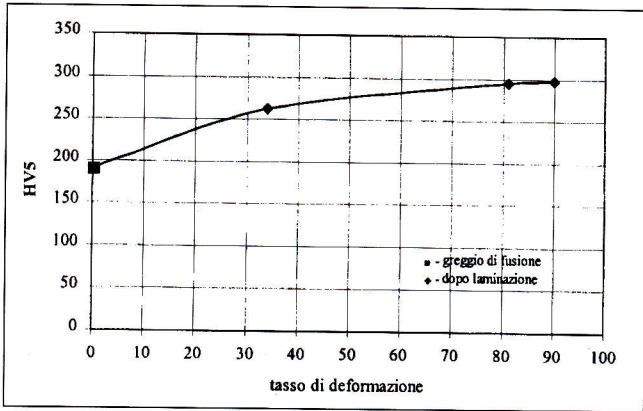


Fig. 9 - Variazione della durezza della lega A greggia di fusione in funzione del tasso di deformazione ($(l-l_0/l_0 \times 100)$).

Fig. 9 - Changes in hardness of alloy A as cast as function of the deformation rate ($(l-l_0/l_0 \times 100)$).

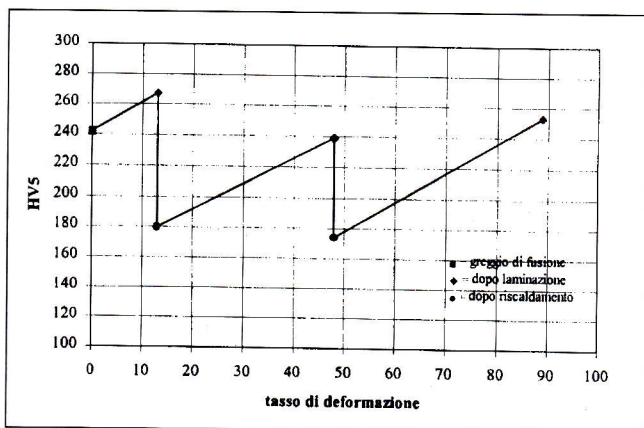


Fig. 10 - Variazione di durezza della lega C greggia di fusione in funzione del tasso di deformazione e dei riscaldi intermedi.

Fig. 10 - Changes in hardness of alloy C as cast as function of the deformation rate and intermediate heatings.

utilizzata nel cavo orale ha una durezza sensibilmente inferiore ai materiali precedenti. L'addolcimento per effetto della rifusione potrebbe derivare da una riduzione dello stato tensionale della soluzione solida che nel greggio di fusione appare in via di trasformazione mentre nel materiale rifuso a cera persa è completamente trasformata in una struttura lamellare del tutto incoerente.

Misure di microdurezza eseguite nelle diverse zone della struttura hanno indicato che le fasi situate nell'infradendritico (fase scura ricca in rame e fase chiara ricca in argento) hanno bassi valori di durezza, molto minori di quella della struttura lamellare a centro grano. Tali fasi sono in quantità decisamente superiore nella struttura della lega rifusa.

La laminazione della lega, come precedentemente detto, è stata effettuata attraverso diversi passaggi alternati a riscaldi per eliminare l'incrudimento, poiché essa è meno lavorabile delle leghe precedenti a base oro, corrispondentemente alla composizione chimica e alla struttura polifasica. I fenomeni di rigenerazione della struttura dopo la laminazione conducono sempre ad una durezza analoga a quella del rifuso (Fig. 10 e 8).

RESISTENZA A CORROSIONE

Lega A

Curve potenziodinamiche in saliva artificiale. Le curve riferite ai tre diversi stati metallurgici presentano un andamento

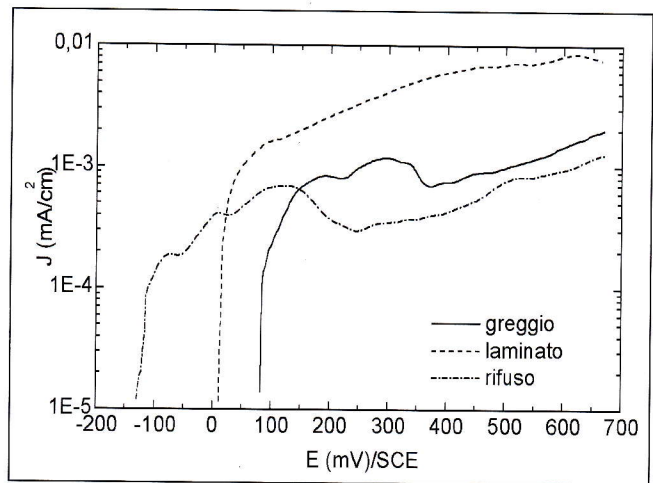


Fig. 11 - Lega A: curve potenziodinamiche in soluzione di Ringer degli stati metallurgici esaminati.

Fig. 11 - Alloy A: potentiodynamic curves of the metallurgical states examined in Ringer's solution.

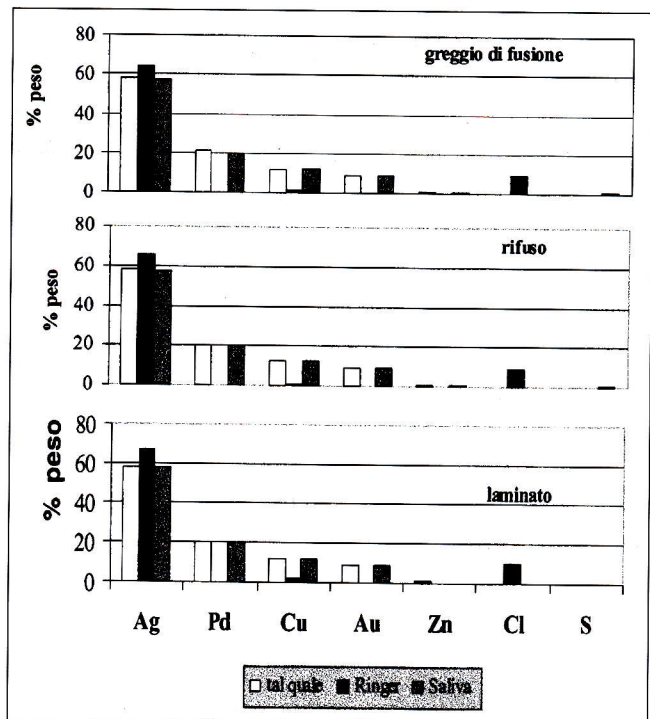


Fig. 12 - Lega C: analisi della superficie prima e dopo i test potenziodinamici nei diversi ambienti.

Fig. 12 - Alloy C: surface analysis before and after the potentiodynamic tests in the different environments.

molto simile tra loro e sono caratterizzate da variazioni piuttosto contenute nel passare da uno stato metallurgico all'altro. Il valore del potenziale di libera corrosione è compreso in un intervallo abbastanza ristretto, si passa infatti da +65 mV del greggio di fusione a -28 mV del rifuso passando per +28 mV del laminato, con una variazione totale di circa 100 mV. Nell'intervallo di potenziale di interesse nel cavo orale, -100 mV e +300 mV (SCE), la densità di corrente è per tutti gli stati metallurgici molto bassa, inferiore a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Per potenziali maggiori di 500 mV (E_{critico}) si registra un certo incremento della densità di corrente che raggiunge valori di circa $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dall'analisi delle curve si deduce che indipendentemente dallo stato metallurgico la lega presenta un ottimo comportamento alla corrosione. A conferma di quanto evidenziato dall'analisi delle curve di polarizzazione, la superficie della lega nei vari stati metallurgici non subisce

alcuna alterazione per effetto di questo test. L'analisi complessiva media della superficie rimane invariata prima e dopo la prova per tutti gli stati esaminati. L'indagine al SEM mette in evidenza, solo per il campione greggio di fusione, un vago attacco identificabile in sporadici aggruppamenti di macchie puntiformi la cui disposizione è in relazione con l'infradendritico, ove argento e rame hanno segregato all'atto della solidificazione. Non è stato possibile evidenziare alcuna modifica locale di composizione a riprova dell'esiguità dell'attacco subito dal materiale.

Curve potenziodinamiche in soluzione di Ringer. La maggiore aggressività della soluzione di Ringer consente di evidenziare alcune differenze di comportamento della lega nei tre stati, sia riguardo al potenziale di libera corrosione sia riguardo alla densità di corrente anodica (Fig. 11). Il potenziale di libera corrosione varia in un intervallo maggiore di quello ottenuto in saliva artificiale, tra -100 e +100 mV, mentre la densità di corrente anodica nell'intervallo di interesse del cavo orale resta comunque inferiore a 1 µA/cm² sia per il rifuso che per il greggio di fusione mentre per il laminato sale fino a raggiungere 10 µA/cm² a 700 mV. Al termine del test di polarizzazione le superfici della lega in tutti e tre gli stati metallurgici non mostravano alcun attacco data la ridotta densità di corrente registrata. Pertanto, per evidenziare eventuali attacchi preferenziali sulle varie fasi, la polarizzazione si è fatta proseguire sino a 1000 mV. Le curve, per potenziali attorno a 800 mV, mostrano un aumento della densità di corrente per tutti gli stati che raggiunge circa 100 µA/cm². Al termine della prova elettrochimica sono state analizzate microscopicamente le superfici.

Le superfici della lega in tutti gli stati strutturali dopo il test appaiono ad occhio nudo lievemente alterate in modo non uniforme. L'esame al SEM mostra che l'attacco corrosivo è in relazione alla presenza di eterogeneità, essendo prevalentemente localizzato nelle zone infradendritiche, nella lega greggia di fusione e rifusa, e lungo le fibre nella lega laminata. In tali zone sono presenti prodotti di corrosione sotto forma di un leggero strato che appare grigiastro in elettroni secondari su cui sono visibili prodotti più chiari (Fig. 2e). L'analisi media della superficie dopo il test rivela alcune modifiche di composizione per tutti e tre gli stati (tabella 5): la presenza di cloro, un aumento del contenuto di argento, un leggero arricchimento in platino e la diminuzione di oro e rame. Le differenze di composizione, rispetto al materiale greggio di fusione, sono più contenute per il rifuso e più marcate per il laminato. È evidente tuttavia che l'attacco è limitato. Anche l'analisi effettuata su insiemi di prodotti di corrosione evidenzia la presenza di tutti gli elementi in lega confermando l'esiguo spessore dello strato alterato, tuttavia l'argento raggiunge il 24% o il 43% nel greggio di fusione (in funzione dello spessore del prodotto esaminato), il cloro

il 9%, diminuisce il rame e l'oro è molto ridotto. Le zone assiali, non corrosive, denunciano un sensibile arricchimento in platino che arriva al 9%. Nella lega rifusa gli esami effettuati hanno mostrato che le zone più suscettibili all'attacco corrosivo sono quelle infradendritiche e in particolare i noduli lamellari. Potrebbe apparire sorprendente che l'attacco avvenga preferenzialmente ove il contenuto di platino è superiore ma occorre considerare che la sensibilizzazione potrebbe derivare dalla struttura bifasica dei noduli lamellari. È evidente che l'attacco corrosivo in Ringer causa una dissoluzione preferenziale di argento e rame con rideposizione di prodotti formati essenzialmente da argento e cloro, in strati sottili. L'attacco ha per conseguenza una nobilitazione della superficie soprattutto in platino.

In conclusione la lega si comporta bene in tutti gli stati metallurgici e in tutti gli ambienti, la maggior aggressività della soluzione di Ringer permette di evidenziare una debole influenza negativa della laminazione e dell'eterogeneità presente nel materiale, legata alla segregazione di argento e rame.

Legha B

Curve potenziodinamiche in saliva artificiale e in soluzione di Ringer. Le curve riferite ai tre differenti stati metallurgici, come per le altre due leghe evidenziano un buon comportamento alla corrosione nell'intervallo di interesse nel cavo orale (-100 +300 mV/SCE) in entrambe le soluzioni aggressive. Si sottolinea che in ambedue gli ambienti le densità di correnti anodiche sono leggermente superiori a quelle della lega A; solamente per l'attacco in Ringer si può differenziare il comportamento della lega nei tre stati metallurgici: in questo caso il laminato ha un comportamento migliore del greggio che ha sua volta è migliore del rifuso.

A conferma di quanto evidenziato dall'esame delle curve di polarizzazione in saliva artificiale, l'attacco superficiale subito dal materiale, quando il potenziale è stato aumentato fino a 900 mV, è molto limitato e simile per tutti gli stati metallurgici. Ad occhio nudo non si osserva nessuna alterazione superficiale. L'osservazione al microscopio ottico ha rivelato un attacco puntiforme casualmente distribuito sulla superficie del greggio di fusione e del rifuso. Una certa relazione con l'eterogeneità primaria è invece evidente sulla superficie del laminato, dove i prodotti di corrosione hanno un andamento lungo la fibra. I prodotti di corrosione sono depositi tondeggianti a morfologia lamellare (fig. 2f). Oltre agli elementi in lega, le analisi EDS hanno rilevato anche zolfo, derivante dalla saliva artificiale; la quantità di argento è molto alta a confronto con quella della matrice non attaccata o della soluzione solida della lega non testata; parallelamente le percentuali dei metalli nobili e del rame sono diminuite. Questi depositi sembrano quindi essere principalmente costituiti da argento e zolfo. In tutti gli stati, la composi-

Tabella 5 - Modifiche di composizione (% in peso) a seguito del test potenziodinamico in soluzione di Ringer per i vari stati metallurgici della lega A.

Table 5 - Compositional changes (wt%) of the different metallurgical states of alloy A after the potentiodynamic test in Ringer's solution.

	Composizione (% in peso)					
	Au	Pt	Ag	Cu	Altri	Cl
Superficie prima della prova	69	6	12	12	X	-
Greggio di fusione						
Superficie dopo il test	62	8	15	11	X	4
Prodotti di corrosione	35-50	6-7	43-24	8-10	X	8-9
Zona non corrosa	68	9	11	11	X	-
Rifuso						
Superficie dopo il test	68	7	13	12	X	>1
Prodotti di corrosione	62-65	4-6	17-19	11	X	2-4
Zona non corrosa	68	9	11	12	X	-
Laminato						
Superficie dopo il test	61	8	16	10	X	5
Prodotti di corrosione	33-49	6-7	45-27	8-9	X	8-10

x=<1

	Test in saliva artificiale						
	Composizione (% in peso)						
	Ag	Pd	Cu	Au	Altri	Cl	S
Greggio							
Prodotti di corrosione scuri + matrice	57	17	15	8	X	2	1
Prodotti di corrosione isolati (chiari)	53-58	6-7	4-5	3-4			14-15
Rifuso							
Prodotti di corrosione chiari	53-58	8-10	4-10	3-4		<1	7-13
Laminato							
Prodotti chiari	54-58	10-14	5-10	4-6			6-9

	Test in soluzione di Ringer						
	Composizione (% in peso)						
	Ag	Pd	Cu	Au	Altri	Cl	S
Strato grigio di prodotti di corrosione	72-81		<1-1			6-9	
Prodotti di corrosione chiari	66-74		3-7			5-6	

Tabella 7 - Modifiche di composizione a seguito del test in soluzione artificiale e in soluzione di Ringer per i vari stati metallurgici della lega C.

Table 7 - Compositional changes (wt%) of the different metallurgical states of alloy C after the potentiodynamic test in synthetic saliva and in Ringer's solution.

(Fig. 12). Analoghe considerazioni possono essere fatte per il materiale greggio di laminazione ove l'attacco sembra ancora minore rispetto al rifuso. Dall'analisi delle superfici l'attacco sembra minore nel laminato rispetto al rifuso e al greggio di fusione.

Curve potenziodinamiche in soluzione di Ringer. La maggior aggressività della soluzione di Ringer rispetto alla saliva artificiale permette di differenziare meglio il comportamento elettrochimico dei tre stati metallurgici considerati (fig. 13). Almeno relativamente al potenziale di libera corrosione si osserva infatti come il greggio di fusione presenti un valore più nobile rispetto al rifuso e al laminato, si passa da -38 mV del greggio di fusione a -343 mV del rifuso passando per -95 mV del laminato. Il valore così basso del potenziale di libera corrosione riscontrato per il rifuso può essere attribuibile alla elevata porosità superficiale. L'intervallo compreso tra il potenziale di libera corrosione (E_{corr}) e il potenziale critico (E_c) è detto zona di immunità; in corrispondenza del potenziale critico analogo per i tre stati metallurgici si ha un brusco incremento di densità di corrente, sino a raggiungere un valore limite. Anche in questo caso il potenziale critico è al di fuori dell'intervallo -100 mV e +300 mV (SCE) e possiamo quindi concludere che, limitatamente a tale intervallo, il comportamento della lega è buono in tutti gli stati metallurgici.

Vi è comunque da rilevare che la differenza di nobiltà tra questa lega e la lega A fa sì che non sia necessario protrarre la scansione fino a 1000 mV per osservare il passaggio di una elevata densità di corrente e di conseguenza un notevole attacco della superficie, tanto che, alla fine della prova, terminata a +600 mV, mentre l'osservazione ad occhio nudo rivela una superficie uniformante opaca, di colore grigio scuro, in visione SEM-SE la stessa risulta ricoperta di uno strato di prodotti di corrosione, di spessore maggiore nelle zone infradendritiche.

Ad eccezione della struttura primaria, così evidenziata, nessun aspetto microstrutturale è più visibile. L'analisi EDS della superficie della lega dopo il test fornisce lo stesso risultato per tutti gli stati ed evidenzia essenzialmente la presenza di argento, cloro e poco rame, (fig. 12). Ciò dimostra che l'attacco ha coinvolto l'intera superficie e che lo spessore dello strato dei prodotti formatosi è abbastanza consistente. Le analisi effettuate sui prodotti di alterazione hanno dimostrato che essi possono essere distinti in due tipi: alcuni, che costituiscono lo strato di base, (che appare grigio in elettroni secondari) contengono argento come elemento principale, cloro e pochissimo rame (circa 1%). Altri appaiono chiari, sono poco in relazione con la struttura primaria e contengono più rame (fino al 3% nel greggio di fusione, al 6-13% nel rifuso e nel laminato (tabella 7). Le analisi inoltre

sembrano indicare la possibile presenza di ossigeno, non determinato.

L'attacco è molto maggiore rispetto a quello provocato dal test in saliva, uniformando così la risposta della superficie dei diversi stati. A differenza di quanto accade per la lega A, è possibile differenziare la diversa risposta dei vari stati metallurgici della lega C solo alla polarizzazione in saliva artificiale, dove l'attacco è stato meno aggressivo; in soluzione di Ringer la superficie di tutti gli stati è ricoperta dai prodotti di corrosione.

Allo scopo di sottolineare l'influenza della composizione delle diverse leghe, nella fig. 14 vengono confrontate le curve di polarizzazione anodica di tutte le leghe esaminate allo stato rifuso. Si evidenzia uno spostamento dei valori di libera corrosione verso valori positivi all'aumentare della nobiltà e un corrispondente allargamento dell'intervallo di immunità associato a valori inferiori della densità di corrente anodica. La figura mette bene in evidenza la somiglianza di comportamento delle due leghe a base oro e il discostarsi della lega a base argento.

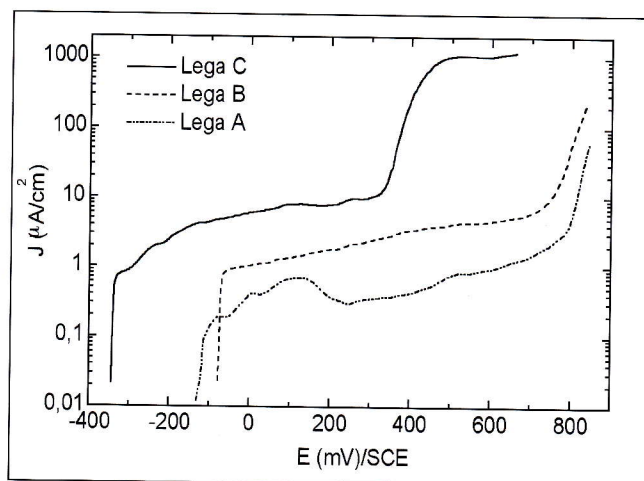


Fig. 14 - Curve delle tre leghe allo stato rifuso in soluzione di Ringer.

Fig. 14 - Potentiodynamic curves of three alloys recast in Ringer's solution.

CONCLUSIONI

- Tutte le leghe esaminate hanno mostrato di essere affidabili per quanto riguarda l'effetto delle variazioni strutturali sulle caratteristiche di durezza e di resistenza a corrosione, in relazione ai diversi processi cui sono sottoposte e in particolare a quelli per la manifattura della protesi.

zione media di tutta la superficie dopo la prova non ha mostrato particolari cambiamenti in confronto con la lega non testata, a dimostrazione della leggera alterazione subita. Nel materiale rifuso, confrontando la composizione della matrice prima del test con quella delle zone non aggredite, queste ultime contengono una più alta quantità di platino.

La saliva artificiale si è dimostrata un ambiente assai poco aggressivo e non in grado di evidenziare differenze di comportamento fra i vari stati metallurgici esaminati.

L'attacco corrosivo in soluzione di Ringer ha opacizzato la superficie della lega in tutti gli stati. L'esame al SEM mostra un evidente attacco preferenziale in relazione con l'eterogeneità dendritica della soluzione solida nella lega greggia di fusione e rifiusa e secondo le fibre nel materiale laminato.

Nelle zone infradendritiche si sono formati prodotti di corrosione di spessore variabile, mentre l'asse dendritico appare inalterato. Rispetto alla matrice inalterata, le zone corrose contengono cloro, meno oro, il platino e il palladio sono assenti e la concentrazione di argento è invece più alta (tabella 6). Si può quindi dedurre che i prodotti di corrosione siano principalmente costituiti da AgCl. La zona non attaccata, che appare scura, ha composizione simile a quella della matrice assiale nella lega non testata. L'analisi totale della superficie ha rilevato la presenza di cloro e un aumento del contenuto di argento.

Gli esami effettuati hanno mostrato che l'attacco subito dalla lega nei vari stati è abbastanza simile, anche se si può individuare una maggiore resistenza dello stato laminato. A confronto con la lega A, la lega B sembra avere subito un attacco leggermente superiore.

Lega C

Curve potenziodinamiche in saliva artificiale. Le curve riferite ai tre diversi stati metallurgici presentano un andamento molto simile e sono caratterizzate da variazioni piuttosto contenute nel passare da uno stato metallurgico all'altro, infatti abbiamo una variazione modesta nel valore del potenziale di libera corrosione che passa da -29 mV del laminato a +12 mV del greggio di fusione passando per -25 mV del materiale rifiuso e con una variazione totale di circa 40 mV. Anche le densità di corrente anodica presentano, passando da uno stato metallurgico all'altro, variazioni di intensità inferiori a 10 µA/cm² entro un intervallo di potenziali che si estende dal potenziale di libera corrosione sino a oltre 400 mV. Questo valore di potenziale è maggiore del limite superiore in cui le leghe si situano normalmente nel cavo orale che è stimato tra -100 mV e +300 mV (SCE) [7]. Solo per potenziali maggiori di 400 mV si registra un incremento sensibile di densità di corrente che raggiunge i 100 µA/cm². Questi valori sono però al di fuori dell'intervallo di interesse del nostro studio. Dall'esame delle curve di polarizzazione si può concludere che il comportamento della lega presa in

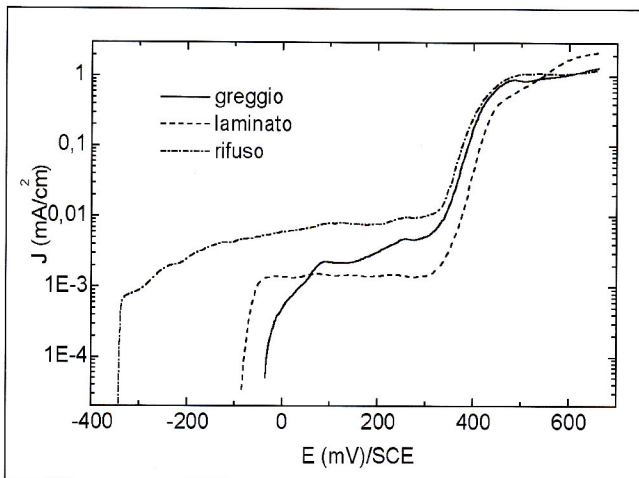


Fig. 13 - Lega A: curve potenziodinamiche in soluzione di Ringer degli stati metallurgici esaminati.

Fig. 13 - Alloy A: potentiodynamic curves of the metallurgical states examined in Ringer's solution.

esame è buono indipendentemente dallo stato metallurgico considerato.

Dopo il test, la superficie del greggio di fusione presenta un attacco leggero pur mantenendo inalterata la lucentezza. L'effetto dell'attacco è quello di evidenziare la segregazione primaria attraverso la formazione di sottili film di prodotti di alterazione nelle zone infra-dendritiche. Inoltre la superficie è cosparsa di minuti prodotti isolati (chiari in SE) la cui distribuzione appare più casuale (fig. 2g). Il confronto tra la composizione media della superficie prima e dopo la prova (fig. 12) conferma l'esiguità dell'attacco subito: tutti gli elementi alliganti sono rilevati in concentrazione simile a quella prima del test a parte lo zinco, che è assente: il contenuto di palladio diminuisce del 2% e il rame aumenta dell'1%. E' presente anche zolfo in piccola quantità (1%). La matrice della zona dendritica assiale, che appare inalterata, ha composizione invariata rispetto a prima del test. La composizione (tabella 7) delle zone ricoperte da un tappeto di finissimi prodotti corrisponde mediamente a quella dell'infradendritico prima della prova a meno dell'assenza dello zinco, la presenza di poco zolfo e cloro e l'impoverimento in palladio di circa il 3%. I prodotti isolati risultano costituiti principalmente da argento e zolfo con una presenza ridotta di rame, pochissimo palladio e oro.

L'effetto del test in saliva sulla superficie della lega rifiusa appare minore rispetto a quello riscontrato sul greggio di fusione: esso si evidenzia solo per la formazione di aggregati di prodotti chiari, in minor quantità, localizzati nell'infradendritico. Non c'è stata alcuna modifica di composizione

Tabella 6 - Modifiche di composizione (% in peso) a seguito del test potenziodinamico in soluzione di Ringer per i vari stati metallurgici della lega B.

Table 6 - Compositional changes (wt%) of the different metallurgical states of alloy B after the potentiodynamic test in Ringer's solution.

	Composizione (% in peso)						
	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Altri	Cl
Superficie prima della prova	60	3	3	23	11	<1	
Greggio							
Superficie dopo il test	60	3	2	24	10	-	1
Prodotti di corrosione	40-52	-	-	38-51	3-4	-	4-8
Zona non corrosa	60	3	3	24	9	-	-
Rifiuso							
Superficie dopo il test	61	2	2	25	8	-	2
Prodotti di corrosione	29-44	-	-	45-63	2-3	-	4-8
Zona non corrosa	60-61	2-3	3-4	22-24	9-11	-	-
Laminato							
Superficie dopo il test	60	3	3	23	10	-	<1
Prodotti di corrosione	54-56	-	-	32-38	3-4	-	4-9
Zona non corrosa	60	2-3	3-4	22	9-12	-	-

- La struttura delle leghe è in varia misura influenzata sia dai processi di produzione e deformazione, sia dal processo di rifusione a cera persa. Per tutte le leghe l'effetto della rifusione è quello di diminuire la sovrassaturazione della soluzione solida matrice attraverso la realizzazione, in stadi più o meno avanzati, di trasformazioni allo stato solido e di incipiente riordinamento cristallino. La variazione strutturale ha per effetto una modifica della durezza delle leghe, ma essa assume valori più favorevoli per le leghe a base oro e conserva comunque valori ancora adeguati all'uso per la lega meno nobile argento-palladio.
- Per quel che riguarda la resistenza a corrosione, nell'intervallo di potenziale di interesse per il loro uso nel cavo orale (-100 mV - +300 mV (SCE)), il comportamento alla corrosione di tutte le leghe, anche di quella a bassa nobiltà, è buono, indipendentemente dai diversi stati metallurgici e dai diversi ambienti di prova. La maggior aggressività della soluzione di Ringer rispetto alla saliva artificiale permette di differenziare meglio sia il comportamento elettrochimico delle leghe nei diversi stati metallurgici considerati, sia l'influenza della nobiltà. Nell'ambito di una generale buona resistenza a corrosione, una graduatoria può essere fatta in accordo alla nobiltà.
- Per poter osservare un attacco della superficie e studiare gli aspetti e la morfologia dei processi corrosivi si è dovuto prolungare la prova fino a potenziali di molto superiori a +300 mV (SCE), anche in soluzione di Ringer. Per le leghe più nobili solo la soluzione di Ringer ha permesso di evidenziare una molto limitata influenza dello stato metallurgico. Viceversa per la lega meno nobile solo la saliva artificiale è risultata capace di differenziare la risposta della superficie: la soluzione di Ringer, più aggressiva, ha uniformato l'attacco superficiale dei diversi stati strutturali. L'attacco corrosivo, per tutte le leghe, è influenzato negativamente dall'eterogeneità della soluzione solida.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Società Puppo Iori & C. per aver prodotto e fornito i materiali studiati e in particolare il Dr. Bovone, Amministratore Delegato, per la costante collaborazione; un sen-

DENTAL PRECIOUS METAL ALLOY RELIABILITY AND CORROSION RESISTANCE AS FUNCTION OF PRODUCTIVE PROCESSES

The quality and the performance in the oral cavity of a metal dental prosthesis depend on both the alloy chemical composition and the combined influence of the alloy productive processes and successive prosthesis forming. Hardness, mechanical strength and corrosion resistance are essential requirements for the correct alloy performance in the oral cavity; these properties are influenced by the alloy chemical composition and microstructure and by any thermal and mechanical treatments modifying the segregation phenomena, the phase quality and distribution and the tension state of the material [1-5]. Because of the severe regulations regarding biomaterials and the numerous concomitant characteristics a prosthesis must have, a synergic collaboration between alloy industrial producer and dental technician is needed in order to optimise the final products. Dental technicians are highly interested in knowing a certified alloy reliability regarding the preservation of its properties, when it is subjected to the usual metallurgical processes for prosthesis forming [6-11].

tito riconoscimento va alla laureanda Gabriella Pellati per l'attiva partecipazione alla ricerca durante il lavoro di tesi. La ricerca è stata finanziata dal Consiglio Nazionale delle Ricerche nell'ambito del Progetto Finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II- Sottoprogetto Biomateriali.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Nakagawa, S. Matsuya, M. Otha, J. Mater. Sci. Mater. Med., 3 (1992), 114
2. S. Tsuruta, M. Kitaoka, R. Okushima, S. Ban, J. Hasegawa, Aichi-Gakuin J. Dent. Sci., 26 (1988), 369
3. H. Kim, Y. Kim, M. Jang, K. Hisatsune, A. Sakrana, Biomaterials 22 (2001), 1433
4. M. Otha, T. Shiraishi, M. Yamane, J. Mater. Sci. 21 (1986), 529
5. T. Tani, K. Hudo, K. Yasuda, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, J. Dent. Res. 70 (1991), 1350
6. K. Endo, K. Matsuda, H. Ohno, Corrosion Engineering, 42 (1993), 913
7. E. Angelini, P. Bianco, S. Mascellani, F. Zucchi, J. Mater. Sci. Mater. Med., 4 (1993), 142
8. M.R. Pinasco, E. Angelini, E. Cordano, E. Magi, F. Rosalbino, J. Mater. Sci. Mater. Med., 11 (2000), 837
9. E. Angelini, P. Piccardo, M.R. Pinasco, F. Rosalbino, Metall. Ital., 90 (1998), 25
10. E. Angelini, E. Cordano, P. Piccardo, M.R. Pinasco, F. Rosalbino, Atti del 27° Con-gresso Nazionale AIM Orvieto 16-18 settembre 1998, Vol. 1 301
11. K.J. Fioravanti, R.M. German, Gold Bull., 21 (1988) 99
12. E. Stagno, M. R. Rinasco, Structure Métallographique de l'or blanc après laminage à froid: influence des traitements thermiques et recristallisation, Mém. Sci. Rev : Métall., LXXV (1978) 529
13. Some aspect of the metallurgy of an 18K Au-Cu-Ag alloy, Praktische Metallographie, 20 (1983) 433

This research deals with the changes in microstructure, hardness and corrosion resistance of three precious metal dental alloys with different nobility as function of the alloy industrial production and prosthesis forming processes.

The alloys examined are used for resin bonding. Alloy A and B are Au based (fig. 1) and differentiate in their nobility; alloy C is Ag based and its nobility is quite lower. Industrially the alloys were produced as ingots for direct casting; then they were cold rolled up to a deformation rate of about 90% and cut into platelets. In a dental laboratory the alloys were recast with the lost wax technique as the manner of the prosthesis forming.

The structural characterisation was carried out by means of optical and electronic (SEM) microscopy, EDS analysis, image analysis, X-ray diffrattometry and hardness measurements. The corrosion resistance was investigated with anodic polarisation tests in two different aggressive environments: synthetic saliva and Ringer's solution (table 1). In order to observe the morphology and the features of the corrosive attack on the alloy surfaces, the potentiodynamic test was prolonged up to potentials quite higher than + 300 mV, upper limit of the range of interest for a suitable performance of the alloys in the oral cavity.

The microstructure of alloy A as cast appeared monophasic (Fig. 2a); the grains were very small in size due to the introduction of grain refiners. X-ray diffractometric investigations confirmed the presence of only a cubic face-centred solid solution (Fig. 3). At the grain boundary an Ag and Cu enrichment was found (table 2). After recasting small sized lamellar nodules with very fine lamellae, quite often still in the point of forming appeared. Due to the lower solidification rate, the investment recasting decreased microsegregation phenomena; differently from as cast, Pt percentage was higher in the infradendritic zone and in the lamellar nodules (table 2). X-ray diffraction analysis detected a monophasic f.c.c. solid solution analogous to that identified in the as cast; however its peaks were less sharp, as can be observed for (111) (Fig. 3). It could be an indication for an incipient evolution towards a poliphasic system. Owing to cold rolling up to a deformation rate of 90%, the microstructure became fibrous and the fibres assumed a lozenge like appearance (Fig. 4) [9-12-13].

The structure of alloy B as cast was monophasic and showed a high dendritic segregation in the matrix (Fig. 2b), however EDS analysis detected only slight compositional differences between the axial and the infradendritic zones (table 3). A ribbon-shaped precipitate sometimes outlined the grain boundary. XRD analysis (Fig. 5) detected only a f.c.c. monophasic solid solution. After re-casting a solid solution with a high dendritic heterogeneity was the main structural constituent of the material. A very thin ribbon-shaped precipitate formed at the grain boundary, where occasionally also lamellar nodules were growing. In the infradendritic zones Cu and Zn segregated (table 3).

High resolution X-ray diffraction pattern let the identification of three different coherent dominions: a main coherent dominion with the highest relative intensity, corresponding to the homogeneous Au-based solid solution with Ag, Cu, Pt and Pd present as solutes, and a secondary and a tertiary coherent dominions, which could correspond to local chemical composition rearrangements and possible stages of the evolution towards ordered phases. After cold rolling the microstructure of alloy B resembled that of alloy A.

The structure of alloy C as cast was poliphasic and consisted in a solid solution matrix located in the dendritic axis and in a very fine lamellar structure, an Ag-rich and a Cu-rich phases in the infradendritic zones (Fig. 2c). EDS microanalysis (table 4) displayed that Cu and Zn segregated in the infradendritic zones. X-ray diffractometry identified two phases (Fig. 6): an Ag based containing Pd f.c.c. solid solution and an intermetallic compound AuCu₃ like. In alloy C recast the matrix was almost completely transformed in a lamellar structure, although the primary heterogeneity was still evident; in the infradendritic zones the grains of the Cu-rich and Ag-rich phases, already observed in the as cast, were visible (Fig. 2d). XR diffraction patterns of alloy C recast (Fig. 6) was equal to that of the as cast material, except for a better definition of the present phases. The cold rolling up to a deformation rate of about 90% was alternate with intermediate heatings. The heat treatments led to a recovery and a partial recrystallisation with considerable decrease in hardness after every heating (Fig. 10). The various working

sequences produced a polyphasic fibrous structure (Fig. 7). In Fig. 8 the HV5 hardness values of the alloys in the different metallurgical conditions are shown. It is evident the similarity between alloy A and alloy B regarding to the hardness values in every metallurgical state and the influence of the different processes. The hardness of both alloys increase after the investment casting, corresponding to the metallurgical state of the alloy performing its function in the oral cavity. Also the work hardening rate is analogous for both alloys (Fig. 9). Alloy C as cast is quite harder than the Au-based alloys in the same metallurgical condition; however the investment casting leads to a significant decrease in hardness, so that in the oral cavity alloy C is quite less hard than the other two alloys.

Alloy A presented a high corrosion resistance in all the metallurgical states in every aggressive environment, however the higher Ringer's solution aggressiveness (Fig. 11) allowed to highlight the negative influence of the cold rolling and of the heterogeneity of the material in direct relation to the Ag and Cu segregation (Fig. 2e). After the polarisation curves in this environment the surface analysis revealed the presence of Cl and an increase in Ag content (table 5). The test in synthetic saliva caused no superficial alterations.

Also alloy B showed a satisfactory corrosion resistance in the potential range of interest in the oral cavity (-100mV +300mV (SCE)), independently of the aggressive environment and the metallurgical state. In both test solutions the anodic current density values were higher than those displayed by alloy A. Again only Ringer's solution test could distinguish any differences in the corrosion behaviour of the three metallurgical states examined.

The corrosive attack followed the dendritic heterogeneity in the alloy as cast and recast and the fibres in the cold rolled material; the corrosion products were mainly AgCl (table 6). The corrosion products precipitated on the surface of alloy B after the potentiodynamic test in synthetic saliva were roundish deposits with a lamellar morphology (Fig. 2f), which mainly contained Ag and S, coming from the synthetic saliva (table 6).

Alloy C too suffered a stronger corrosive attack in Ringer's solution rather than in synthetic saliva (Fig. 13, 2g); Ringer's solution, however, conformed the response of the alloy in the different metallurgical states. Their surfaces were covered with a layer of corrosion products, thicker in the infradendritic zones. Except the primary structure thus evidenced, no other microstructural features was visible. EDS analysis (table 7) of the whole surface of all the metallurgical states after the test detected Ag, Cl and Cu in small percentages (Fig. 12).

In order to evidence the influence of the different alloys' composition, the anodic polarisation curves of the alloys recast were compared (Fig. 14). As the alloy nobility increased, the free corrosion potential values became more positive, the immunity range became wider and was characterised by lower anodic current density values. Fig. 14 well evidence the resemblance of the Au based alloys corrosion behaviour and the differences with the Ag based alloy.

All the alloy examined showed to be reliable regarding to hardness and corrosion resistance when they are subjected to the operations of the prosthesis forming.