

# Proefschriften 25 jaar na dato 44. Hoogtemperatuurgedrag van palladium- basislegeringen

In de jaren 80 van de vorige eeuw werden palladium-basislegeringen in Nederland veel toegepast in onderstructuren voor metaal-keramische restauraties. Echter, na introductie op de markt kwamen enkele onverklaarbare problemen aan het licht: porositeit op het grensvlak van porselein en metaal, frequente breuk van soldeerpunten, openstaande marginale randen en vervorming van grotere structuren. Later kon daar palladiumallergie aan worden toegevoegd. Een promotieonderzoek uit 1989 onderzocht deze problemen en onderliggende oorzaken en kwam met antwoorden en oplossingen. De recente problemen als breuk en chippen van de porseleinen restauraties op zirkoniumdioxide basisstructuren laten zien dat de industrie soms niet voldoende bekend is met mogelijke verwerkingsproblemen op het moment dat een nieuw product op de markt wordt geïntroduceerd.

Zel JM van der. Proefschriften 25 jaar na dato 44. Hoogtemperatuurgedrag van palladium-basislegeringen

Ned Tijdschr Tandheelkd 2016; 123: 93-97

doi: 10.5177/ntvt.2016.02.15167

## Inleiding

In de jaren 80 van de vorige eeuw werden palladium-basislegeringen (legeringen met meer dan 50 gew.-% palladium) in Nederland veel toegepast in onderstructuren voor metaal-keramische restauraties. Het gebruik van palladiumlegeringen werd aangejaagd door de hoge goudprijs, de goede mechanische eigenschappen en de goede corrosie- en aanloopbestendigheid van deze legeringen (Van der Zel, 1990). Echter, na introductie op de markt kwamen enkele onverklaarbare problemen bij de verwerking van deze groep legeringen aan het licht die significante effecten hadden op het klinische gedrag van de restauraties. Het ging om instabiliteit van de marginale rand en de vervorming van grotere structuren tijdens het oxidatie- en opbakproces, het optreden van porositeiten op het grensvlak van porselein en metaal door gasafgifte en frequente breuk van gesoldeerde delen. Deze problemen kwamen bij de productie in het tandtechnisch laboratorium en bij de klinische toepassing aan het licht maar werden na marktintroductie door de fabrikanten van deze legeringen te lang genegeerd. Het oplossen van de problemen met tandheelkundige palladium-basislegeringen werd vertraagd, omdat zij niet eerder bij de tot dan toe gebruikte goudlegeringen optraden. Daarom werd aanvankelijk nauwelijks gereageerd op gerapporteerde schade zoals secundaire cariës als gevolg van een slechte pasvorm, vervanging van restauraties door afbreken van porseleinen facetten, breuk van gesoldeerde bruggen en onderzochte palladiumallergie.

De klinische gedragingen van palladiumlegeringen en het feit dat deze om een urgente verklaring en oplossing vroegen, waren mede aanleiding voor het in dit artikel besproken promotieonderzoek (Van der Zel, 1989a).

## Het proefschrift

Het promotieonderzoek concentreerde zich niet alleen op de metallurgie van de palladium-basislegeringen, maar vooral op hun gedrag bij de hoge temperatuur behandelingen en het effect hiervan op het functioneren in de praktijk. Oxideren, opbakken en solderen bij de productie van tandheelkundige restauraties in het tandtechnisch laboratorium hebben een doorslaggevende invloed op de uiteindelijke kwaliteit (tab.1).

Contaminatie met zuurstof en koolstof, die bij de verwerking van palladiumlegeringen in het tandtechnisch laboratorium kunnen optreden, hebben verschillende effecten op de kwaliteit van de uiteindelijke restauratie. Oxide insluitsels kunnen micro-porositeiten veroorzaken en de ductiliteit (vervormbaarheid) van de legering verminderen. De hechting van porselein aan de metalen onderstructuur is afhankelijk van de vorming van een stabiele oxidelaag (afb. 1). Deze externe oxidelaag is het gevolg van oxidatie van metalen als indium, tin, koper en gallium. Uit het promotieonderzoek bleek dat de samenstelling en de stabiliteit van de oxidelaag werd bepaald door de verhouding van de oxideerbare toevoegingen (Vrijhoef en Van der Zel, 1985). Over het algemeen kon worden gezegd dat de vorming van dubbeloxiden de stabiliteit van de externe oxidelaag versterkte (Van der Zel en Vrijhoef, 1985). Het

### Wat weten we?

De introductie van palladium-basislegeringen die in de jaren 80 van de vorige eeuw werden toegepast in metaal-keramische restauraties waren een antwoord op de hoge prijs van goudlegeringen.

### Wat is nieuw?

Op het moment van de introductie van een nieuw materiaal kunnen problemen bij de verwerking in de praktijk niet altijd bekend zijn, zoals bij palladiumlegeringen en recentelijk bij zirkoniumdioxide.

### Praktijktoepassing

Een brede oriëntatie, alertheid en het monitoren van het behandelresultaat bij het eerste gebruik blijven daarom noodzakelijk.

Probleem	Oplossingsrichting	Resultaat onderzoek	Oplossing in de praktijk
1. Breuk door porositeit op het porselein-metaalgrensvlak	Door koolstofoxidatie aan het oppervlak ontstaat koolstofmonoxide	Absorptie van koolstof uit kroesmateriaal beperken tot 50 ppm	Grafiet smeltkroezen vermijden, overstappen op glaskoolstof kroezen
2. Het openen van de marginale rand tijdens oxidatie met risico op secundaire cariës	De diepte van de interne oxidatie brengt een onbeheerste volumeverandering teweeg	De zuurstofdiffusie langs de korrelgrenzen kan worden beperkt door een grovere korrelstructuur	Door de korrelgrootte niet fijner dan 70 µm te kiezen, is het metaal stabiel
3. Vervorming van grotere structuren	Een fijne korrelstructuur geeft meer glijvlakken	Een grovere korrelstructuur geeft een stabielere 'skeleton'	Structuur stabiel bij een korrelgrootte van meer dan 70 µm
4. Breuk in soldeerverbinding	De interne oxidatie verzwakt de verbinding	Breuk vindt plaats in de zone van interne oxidatie	Interne oxidelaag in de legering wegslijpen

Tabel 1. Aanlooppunten en oplossingen bij de introductie van palladium-basislegeringen.

porselein bevochtigde het metaaloppervlak door het oplossen van een deel van de oxidelaag (Van der Zel et al, 1989c). De hierdoor ontstane chemische hechting van porselein met palladiumlegeringen was in de meeste testen van het onderzoek goed.

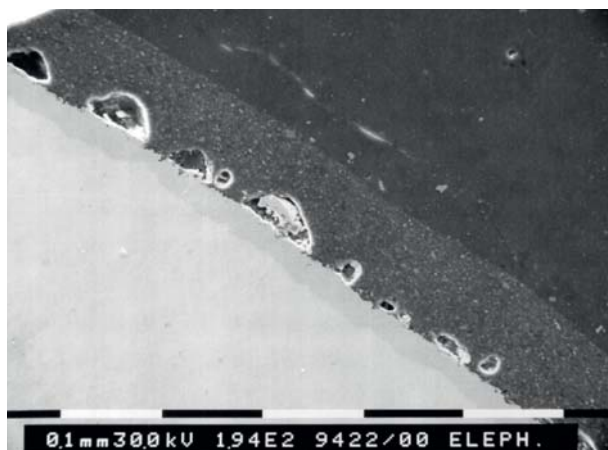
Het afbreken van porseleinfacetten werd regelmatig geconstateerd. De mindere hechting werd veroorzaakt door de aanwezigheid van porositeit op het grensvlak van metaal en porselein door gasafgifte van de metaallegering. De gasafgifte werd op haar beurt veroorzaakt door oxidatie van geabsorbeerde koolstof tot koolmonoxidegas op het oppervlak van de palladiumlegering (Van der Zel en Vrijhoef, 1988). De gasafgifte trad op als een bepaald gehalte aan koolstof, dat als palladiumcarbide in de legering kon worden aangetoond, overschreden werd. De absorptie van koolstof door palladiumlegeringen uit grafiet smeltkroezen kon worden vermeden door te smelten in glaskoolstof kroezen met een lagere reactiviteit.

Alhoewel er geen probleem was met het vervloeien en de hechting van soldeermateriaal aan palladiumlegeringen, trad er toch veel onbegrepen breuk op in soldeerverbindingen van opgebakken brugstructuren. Onderzoek wees uit dat de breuk niet in de soldeernaad (cohesief) of op het grensvlak (adhesief) optrad, maar in de interne geoxideerde buitenlaag. Bij de voorbereiding van het te solderen oppervlak dient het metaal te worden beslepen tot

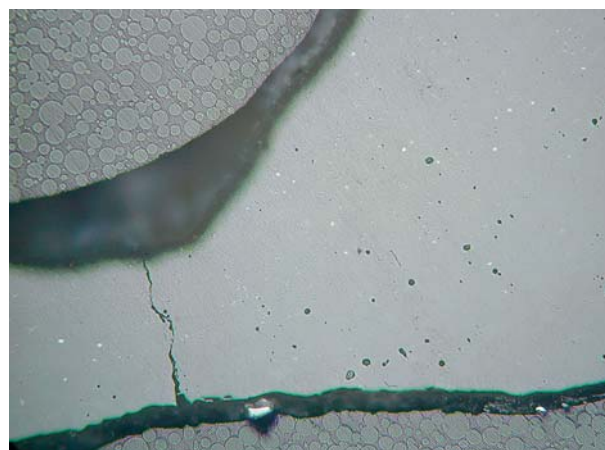
de interne oxidelaag, die is ontstaan bij de oxidatie- en opbakbehandelingen, volledig is verwijderd.

Uit het onderzoek naar de integriteit van de gietstructuur bleek dat bij het afkoelen van structuren in de vuurvaste inbedmassa, de inbedmassa een kracht uitoefende op de structuur die tot warmtescheuren kon leiden. Indien de legering een grove dendritische structuur vertoonde, leidde dit tot de aanwezigheid van een persistente vloeibare restfase gedurende de afkoeling van de legering. Dit verzwakte de structuur, waardoor warmtescheuren tijdens de afkoelfase ontstonden (afb. 2). Verder bleek dat met een geringe toevoeging van hoogsmeltende metalen, die als eerste stollen en daardoor als kiemvormers bij het stollingsproces optraden, een grove structuur werd voorkomen. Hierdoor trad de persistente vloeibare fase niet meer op en werd de integriteit van de structuur zonder warmtescheuren gewaarborgd. Vooral palladiumlegeringen met een breed smeltinterval en de aanwezigheid van een laagsmeltend eutecticum waren bij een grove structuur gevoelig voor warmtescheuren (afb. 2). Een fijnkorrelige structuur en een geheel of gedeeltelijke vervanging van indium en tin door gallium bleken de kans op warmtescheuren in de gietstructuur verder te beperken.

De interne oxidatie veroorzaakte bij dunne delen een onbeheersbare volumeverandering, waardoor de kroonranden niet meer stabiel bleven. Bij een grovere structuur, veroor-



Afb. 1. Porositeit op het grensvlak van metaal en keramiek door gasafgifte (vergroting = 200x).



Afb. 2. Warmtescheur langs de korrelgrenzen in een palladium-indium-tinlegering (vergroting = 200x).

Probleem	Oplossingsrichting	Resultaat onderzoek	Oplossing in de praktijk
1. Cariës 21% na 5 jaar	Onnauwkeurige scan van gepoederd wasmodel	Matige randaansluiting met puntscansysteem	Overstap naar laserlijn scanning van gipsmodel
2. Adhesieve breuk van porselein	Zirkoniumdioxide eist een perfecte afstemming	Expansie porselein 10% lager dan zirkoniumdioxide	Stralen met aluminiumoxide van 50 µm of fijner
3. Chippen van porselein door vermoeiing	Porselein zonder kristallijne fase is te zwak	Porselein met kristallijne fase biedt wél weerstand	Chipresistent porselein gebruiken
4. Frequenter optreden van breuk bij bruggen	Vermindering van de sterkte door schade diamantfrees	Bewerken met diamantfrees grover dan 100 µm	Laatste bewerking met diamantfrees 50 µm of fijner
5. Verhoogde abrasie van antagonist	Verruwing oppervlakte door low temperature degradation (LTD)	Omzetting tetragonaal naar monoklien	Zirkoniumdioxide polijsten of voorzien van laag porselein

Tabel 2. Aanloopproblemen en oplossingen bij de introductie van zirkoniumdioxide.

zaakt door het verlagen van het gehalte aan hoogsmeltende kiemvormende metalen, werd zuurstofdiffusie langs de korrelgrenzen beperkt, waardoor de oxidatiediepte van enkele honderden micrometers kon worden verlaagd naar enkele tientallen micrometers. Interne oxidatie aan de korrelgrenzen opende een corridor voor een snelle penetratie van zuurstof tot wel 300 micrometer diepte (Van der Zel, 1989a). Deze, bij een fijnkorrelige structuur optredende, intern geoxideerde zone onderging een volumetoename die bij dunne structuren, zoals copings, een opening van de marginale kroonrand veroorzaakte. Door een verlaging van het gehalte korrelverfijner kon, door de grovere structuur, de diffusie van zuurstof langs korrelgrenzen sterk verminderen en bleef de marginale kroonrand stabiel (Van der Zel en Vrijhoef, 1985).

Vooral bij grotere brugstructuren kwam het veelvuldig voor dat ze na de oxidatie- en opbakbehandelingen niet meer op het model pasten. Door een grovere structuur ontstond er wel stabiliteit omdat de grovere korrelstructuur zorgde voor een stabiel skelet (Van der Zel, 1989a).

Wat de biocompatibiliteit betreft werden allergische reacties, veroorzaakt door palladium-ionen, door de fabrikanten als verwaarloosbaar risico ingeschat, terwijl ze een sterker allergeen zijn dan nikkel-ionen. Door de hoge corrosiebestendigheid van palladium-basislegeringen werd het risico van het vrijkomen van palladium-ionen als zeer laag ingeschat. Echter, in dit kader moet erop gewezen worden dat bij het promotieonderzoek naar de vorming van de oxidatielaag, de aanwezigheid van oplosbaar, metastabiel palladiumoxide kon worden aangetoond (Van der Zel, 1989b). Het is derhalve van het grootste belang om van blootliggend metaal de externe oxidieresten compleet te verwijderen om het vrijkomen van palladium-ionen en de daaruit voortkomende allergische reacties te voorkomen.

### Latere ontwikkelingen

Nadat in de jaren 80 van de vorige eeuw palladium-basislegeringen veel werden toegepast, werd rond 1990, mede door een lagere goudprijs, een zogenoemd 'universeel' goud-keramieksysteem, waarbij een extra gele goudlegering werd gecombineerd met een laagsmeltend porselein, vrijwel zonder aanloopproblemen geïntroduceerd (Van der Zel, 1991). Hoewel voor dit goud-keramieksysteem een

nieuwe goudlegering en een nieuw porselein werden ontwikkeld, kan de zachte landing van dit systeem worden toegeschreven aan het feit dat van beide materialen al veel bekend was. Het universele goudkeramieksysteem vond wereldwijd een brede klinische acceptatie.

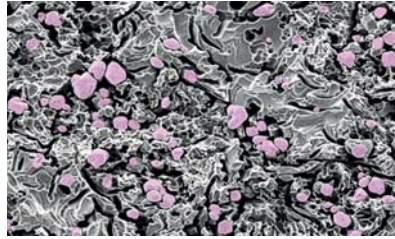
De relatief lange tijd en het (on)vermogen van de industrie om op nieuwe wetenschappelijke bevindingen te reageren, kan verder doorgetrokken worden naar de problemen die zijn opgetreden bij de introductie van zirkoniumdioxide rond de eeuwwisseling. Met zirkoniumdioxide werd een voor de tandheelkunde vrijwel onbekend materiaal geïntroduceerd (Denry en Kelly, 2014). Omdat groen zirkoniumdioxide alleen met computergestuurde machines kon worden gefreesd, brak door haar introductie CAD/CAM definitief door in de tandtechnische laboratoria. Ook hier kwamen verschillende slecht begrepen problemen na marktintroductie aan het licht (tab. 2). De, met het eerste CAD/CAM-systeem geproduceerde, restauraties bleken na 5 jaar in meer dan 21% van de behandelde patiënten, door onvoldoende randaansluiting, secundaire cariës veroorzaakt te hebben (Sailer et al, 2007). Na de overstap van een puntscan van het wasmodel naar een laserlijnscaan van het gipsmodel, werd een resultaat verkregen vergelijkbaar met die van traditionele metaal-keramische restauraties (Vlaar en Van der Zel, 2006). De eerste opbakkeramieken voor zirkoniumdioxideporseleinen, die eigenlijk niet voor zirkoniumdioxide maar voor titanium waren ontwikkeld, vertoonden een te lage expansie, hetgeen leidde tot adhesieve en cohesieve breuk van het porselein. Door de expansie aan te passen en de hechting te verbeteren door het stralen van het oppervlak met 50 µm aluminiumoxide, werden deze problemen opgelost.

Een andere oorzaak voor een cohesieve breuk in het porselein trad op wanneer een te dikke laag porselein werd aangebracht. Door de onderstructuur een anatomische vorm te geven, kon de porseleindikte tot maximaal 1,2 mm dikte worden teruggebracht, waardoor dit probleem werd opgelost.

Het grootste probleem met opgebakken zirkoniumdioxide bleek het chippen van het porselein te zijn, dat optrad als gevolg van vermoeiing door langdurige kauwbelasting. Het fenomeen doet zich echter vooral voor bij porseleinen



Afb. 3. Een brug is gechipt tijdens de vermoeiingstest (voor de breuktest).



Afb. 4. Structuur van chipresistent porselein met kristallijne Leuciet-fase (paars).



Afb. 5. Een brug die niet is gechipt tijdens de vermoeiingstest (na de breuktest).

die uit een enkele glascomponent bestaan (afb. 3). Al in 1999 werd voor zirkoniumdioxide een chipresistent porselein op de markt gebracht, bestaande uit ten minste 1 laag smeltende glascomponent voor een betere benutting en hechting met zirkoniumdioxide en 1 glascomponent met een kristallijne fase van Leuciet, die functioneert als scheurstopper (afb. 4) (Van der Zel, 2013). Zowel de resultaten van klinisch onderzoek als een vermoeiingsonderzoek met de kauwsimulator aan de Universiteit van Regensburg bevestigden de chipresistentie van het porselein (afb. 5) (Rosentritt, 2008; Van der Zel et al, 2014). Het chipresistente porselein wordt vooral in gelaagde CAD/CAM-kronen met een natuurlijke laagopbouw toegepast.

Wetenschappelijk onderzoek naar het onbegrepen chipgedrag van opgebakken zirkoniumdioxide werd tot nu toe veelal verricht met chipgevoelig porselein, waardoor het chipprobleem van porselein op zirkoniumoxide, vaak in vergelijking met lithiumdisilicaat, werd uitvergroot (Guess et al, 2010). Door enkele fabrikanten werd als remedie een nieuw tandtechnisch bakproces ontwikkeld voor speciale ovens, die slechts weinig laboratoria kunnen bekostigen.

De rol van palladium- en nikkelovergevoeligheid in orale ziekten en dermatitis is nog steeds niet volledig begrepen. Om te onderzoeken of de overgevoeligheid voor deze metalen wordt geassocieerd met blootstelling aan tandheelkundige legeringen en orale en huidklachten/symptomen werd recent een Europese multicenter onderzoek uitgevoerd (Muris et al, 2015). In 6 dermatologie klinieken werden patch-testen met palladium (3% Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>; Pd = 102,0 µmol/g) en nikkel (5% NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O; Ni = 190,2 µmol/g) op 906 patiënten toegepast. Van de patiënten reageerden 24,3% op palladium en 25,2% op nikkel. Palladiumovergevoeligheid werd geassocieerd met de blootstelling aan kronen, huidreactiviteit voor metalen en metaalsmaak, maar niet met eczeem, stomatitis of oraal branderig gevoel. Klinisch is het belangrijk bij palladiumgevoelige patiënten een mondonderzoek te doen, met bijzondere aandacht voor de aanwezigheid van of blootstelling aan kronen.

## Conclusie

In het verleden werden palladium-basislegeringen veel toegepast in onderstructuren voor metaal-keramische restauraties. Inmiddels heeft sinds de eeuwwisseling zirkoniumdioxide, mede door de introductie van de CAD/CAM-technologie, een dominante positie opgeëist als materiaal voor onderstructuren voor opgebakken kronen en bruggen. Het beschreven

promotieonderzoek heeft de meest voorkomende problemen met de productie en klinische toepassing van metaal-keramische restauraties met een onderstructuur van palladium-basislegeringen geanalyseerd, getest en opgelost. Mede door de publicatie en communicatie van de resultaten van het onderzoek zijn door de meeste fabrikanten de gevonden oplossingen geïmplementeerd, waarmee verdere problemen bij de verwerking en bij de klinische toepassing van palladium-basislegeringen werden voorkomen. De recente inzichten in dermatologische reacties op palladium kunnen worden verklaard uit het, in het onderzoek naar voren getreden, vrijkomen van palladium-ionen uit niet verwijderde oxideresten.

## Literatuur

- \* Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res* 2014; 93: 1235-1242.
- \* Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP. Monolithic cad/cam lithium disilicate versus veneered zcp crowns: comparison of fracture mode and reliability after fatigue. *Int J Prosthodont* 2010; 23: 434-442.
- \* Muris J, Goossens M, Gonçalo M, et al. Sensitization to palladium and nickel in Europe and the relation to oral disease and dental alloys. *Contact Dermatitis* 2015; 72: 286-296.
- \* Rosentritt M. A focus on zirconia: an *in vitro* lifetime prediction of zirconia dental restorations. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 2008. Academisch proefschrift.
- \* Sailer I, Fehér A, Filser F, Gauckler LJ, Lüthy H, Hammerle CH. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont* 2007; 20: 383-388.
- \* Vlaar ST, Zel JM van der. The accuracy of dental digitizers. *Int Dent J* 2006; 56: 301-309.
- \* Vrijhoef MMA, Zel JM van der. Oxidation of two high-palladium PFM Alloys. *Dent Mater* 1985; 1: 214-218.
- \* Vrijhoef MMA, Zel JM van der. Oxidation of a palladium-gold PFM alloy. *J Oral Rehabil* 1988; 15: 307-312.
- \* Zel JM van der. High-temperature behavior of palladium-based dental alloys. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1989a. Academisch proefschrift.
- \* Zel JM van der. Eigenschappen van palladiumlegeringen, deel I. *Ekkies* 1989b; 7: 10-14.
- \* Zel JM van der. Eigenschappen van palladiumlegeringen, deel II. *Ekkies* 1989c; 8: 12-15.
- \* Zel JM van der. Eigenschappen van palladiumlegeringen, deel III. *Ekkies* 1990; 1: 10-13.
- \* Zel JM van der. Materialkundliche Aspekte des Carrara Metall-und Keramik-Systems. *Dental Labor* 1991; 39: 1199-1202.



- \* Zel JM van der. Digitale integratie van volkeramiek. Tandartspraktijk 2013; 9: 33-34.
- \* Zel JM van der, Vrijhoef MMA. Early experiences with high palladium dental ceramic alloys. Quintessence Dent Technol 1985; 9: 291-296.
- \* Zel JM van der, Vrijhoef MMA. Carbon absorption of palladium-enriched dental alloys. J Oral Rehabil 1988; 15: 163-166.
- \* Zel JM van der, Dekker JWJM, Balfoort PW. Klinische evaluatie van CAD/ CAM-kronen met een natuurlijke laagopbouw. Ned Tijdschr Tandheelk 2014; 121: 101-105.

## Summary

### Dissertations 25 years after date 44. Behaviour at high temperatures of palladium based dental alloys.

*In the Netherlands in the 1980s palladium based dental alloys were often used in substructures of metal-ceramic restorations. However, after their introduction to the market some unexplained problems came to light: porosity on the metal-ceramic interface, frequent failure of solder joints, margin lift and distortion of bigger constructions. Later, palladium allergies could be added to the list. A 1989 dissertation investigated these problems and underlying causes and came up with answers and solutions. Recent problems like the breakage and chipping of porcelain on zirconia cores shows again that industry is sometimes unaware of adjustment problems at the moment that a new product is introduced to the market.*

## Bron

J.M. van der Zel

Datum van acceptatie: 23 november 2015

Adres: em. prof. dr. ir. J.M. van der Zel, Cole Porterhof 168, 1628 TN Hoorn  
jmvanderzel@planet.nl