

Strukturne promjene IPS Empress keramike kao posljedica različitog načina hlađenja

Structural Properties of IPS Empress Ceramics in Dependence of Different Modalities of Cooling

Ketij Mehulić¹
Jasenka Živko-Babić¹
Tomislav Ivaniš¹
Mirjana Kustec-Pribilović²
Hanzi Predanić-Gašparac¹

¹Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološki fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Gundulićeva 5, Zagreb
²Privatna stomatološka
ordinacija
Bulićeva 8, Zagreb

Sažetak

Empress keramika je staklokeramika leucitnog tipa. Procesom temperiranja sveukupnog volumena stakla nastaju mikrokristali, i to istodobnim stvaranjem klica i rastom kristala. Na temelju hipoteze da razni parametri tijekom laboratorijske obrade utječu na mikrostrukturu keramičkoga materijala, svrha je ovog istraživanja bila procijeniti s pomoću svjetlosnoga mikroskopa strukturne promjene u Empress keramici u ovisnosti od načina hlađenja, te ustanoviti kako razni oblici hlađenja utječu na vrijednosti mikrotvrdoće izmjerene metodom po Vickersu, pod opterećenjem od 5 N. Ustanovljeno je da naglo hlađenje kive utječe na mikrostrukturu, umanjujući udio kristalne komponente. Kristali postaju sitniji kod naglog hlađenja te su uočljive mikropukotine na površini kristala i na njihovu međuspoju s kristalnom matricom. Vrijednosti mikrotvrdoće baznih materijala za obje tehnike rada ne mijenjaju se značajno u ovisnosti od brzine hlađenja te su u rasponu od 560-677 HV.

Ključne riječi: *Empress keramika, mikrostruktura, mikrotvrdoća*

Acta Stomatol Croat
1997; 107—113

IZVORNI ZNANSTVENI RAD

Primljeno: 7. veljače 1997.
Received: February 7, 1997

Uvod

Sustavi na osnovi stakla, u usporedbi s konvencionalnom keramikom za dentalnu uporabu, daju velike mogućnosti primjene u stomatologiji, zbog kemijske internosti (1), biokompatibilnosti (2,3), velike mehaničke čvrstoće (4-6), tvrdoće slične caklini zuba (7), maloga stupnja kvrčenja tijekom pečenja (8-12), izvrsne estetike (13-15) i drugih svojstava. Staklokeramika nastaje upravljanim kristalizacijom stakla, pri čemu se stvara dvofazni fini kristalni materijal, s većim ili manjim udjelom amor-

fne staklene matrice. Nastanak mikrokristala, reda veličine mikrometara, stvara se kod procesa temperiranja sveukupnog volumena stakla, stvaranjem klica i rastom kristala. Klice su ili latentno nazočne u staklu, ili se dodaju kao netopljiv materijal u fino dispergiranoj podjeli mješavine (staklenoj amorfnoj matrici). Kod homogenoga temeljnog stakla, u uvjetovanim određenim odnosima, može nastati prekoračenje kritičnih veličina klica, koje zatim mogu rasti i do nekontroliranih veličina. Uslijed heterogene strukture i/ili izazivanja tlačnog naprezanja na

granicama faza, u keramičkim je sustavima moguće postići znatno povećanje čvrstoće i tako smanjiti mogućnost loma.

Empress keramika spada u skupinu leucitne staklokeramike. Leucit, kao glavna komponenta, po svojem je sastavu kalijevaluminijev silikat (α -KAlSi₂O₆) i pripada gliničnoj skupini minerala. U prirodi se nalazi najčešće u područjima erupcije vulkana (stvara se iz lave). Pri visokoj temperaturi (>605°C) poznat je kubični oblik, α -KAlSi₂O₆. Nadziranom kristalizacijom leucitnoga stakla može se dobiti leucitna staklokeramika. Ona dodatkom određenih elemenata postaje izvrstan materijal, kao što je Empress keramika. Kristali leucita pokazuju znatno jaču kontrakciju tijekom hlađenja nego staklena matrica, i to na temelju svoje veće toplinske rastezljivosti. S druge strane, na tu se neujednačenu kontrakciju nadovezuje transformacija kubičnih, visokih leucita u tetragonalne leucite, što uzrokuje smanjenje volumena od 1,2 posto (16). U zadnjoj fazi kontrakcije nastaju pukotine u leucitu, jer vlažno naprezanje postaje veće od vlažne čvrstoće leucita. Istodobno nastaje djelomično "razdvajanje" staklene matrice i kristala leucita. Početna ravnoteža između vlažnog i tlačnog naprezanja mijenja se u korist tlačnoga. Tlačna čvrstoća staklene matrice dovoljno je velika da bi se na stranicama faza "zamrzlo"

Tablica 1. *Kemijski sastav IPS Empress staklokeramike (wt.%) upotrebene u dobivanju leucitnog tipa dentalne staklokeramike*

Table 1. *The initial composition of IPS Empress glass-ceramics (wt%) used in preparation of leucite-type dental glass-ceramics*

Oksidi	Tehnika slojevanja	Tehnika bojanja
SiO ₂	59,0-63,0	59,0-61,0
AlO ₃	12,5-16,7	17,0-21,0
K ₂ O	10,00-14,0	10,0-14,0
Na ₂ O	5,8-8,0	3,5-6,5
B ₂ O ₃	0,5-2,0	0,0-1,0
CeO ₂	0,5-2,0	0,0-1,0
CaO	1,0-3,5	0,5-2,5
BaO	0,5-3,0	0,0-1,5
TiO ₂	0,0-0,5	0,0-0,5

tlačno naprezanje. Po tom prikazu, spontano širenje pukotina oslabi zbog latentno postojećeg tlačnog naprezanja. Osim toga, disperzivna struktura uvjetuje da se smanjuju napuknuća na granicama zrna i slabi energija loma. Naposljetku, latentno postojeće mikropukotine sa zaobljenim "otupljenim" vrhovima mogu spriječiti ili zaustaviti širenje pukotina.

Tlačiva se staklokeramika primjenjuje u dvjema tehnikama rada: u tehnici slojevanja, i u tehnici bojanja. Bazni materijal za obje tehnike rada sastoji se od osnovne staklaste mase, od mješavina staklenih materijala i dodataka, kao što su: čestice boje, sredstva za fluorescenciju, i aditivi kojima se povećava točka omekšavanja. Kemijski sastav originalnih valjičica staklokeramike IPS Empress, dobiven od proizvođača Ivoclar-Vivadent, FL-9494 Schaan, Liechtenstein, izražen u težinskim odnosima prikazan je u Tablici 1.

Uz bazni materijal tu spadaju još i boje, korekturni materijal i materijal za glaziranje.

Svrha rada

Svrha je istraživanja bila:

- eksperimentalno ispitati strukturne promjene baznih Empress keramičkih materijala za obje tehnike rada, ovisno o različitim parametrima laboratorijske obrade, i različitim uvjetima hlađenja kiveta nakon tlačenja;
- ispitati utjecaj temperature na postojanost kristala leucita, te količinski odnos leucita prema amorfnoj matrici u uzorcima;
- ispitati vrijednosti mikrotvrdoće baznih materijala za obje tehnike rada u ovisnosti od načina hlađenja.

Materijal i postupci rada

Svi uzorci (12) dimenzija 5x5x2 mm tlačeni su po preporuci proizvođača, pri temperaturama od 1050 °C, ili pak 1170 °C, ovisno o tome radi li se o tehnici bojanja ili tehnici slojevanja. Nakon tlačenja, kivete su hlađene na tri različita načina: normalno - na sobnoj temperaturi, naglo - bacanjem u vodenu kupelj pri 10 °C, te sporo - ostavljeni u peći (Tablica 2).

Uzorci su zatim polirani dijamantnom pastom, zrcima reda veličine 1-6 (m, te promatrani meta-

Tablica 2. Tehnika pripreme uzoraka

Table 2. Description of the samples investigated in the present work

1.	Uzorak za tehniku bojanja hlađen normalno
2.	Uzorak za tehniku slojevanja hlađen normalno
3.	Uzorak za tehniku bojanja hlađen naglo
4.	Uzorak za tehniku slojevanja hlađen naglo
5.	Uzorak za tehniku bojanja hlađen sporo
6.	Uzorak za tehniku slojevanja hlađen sporo

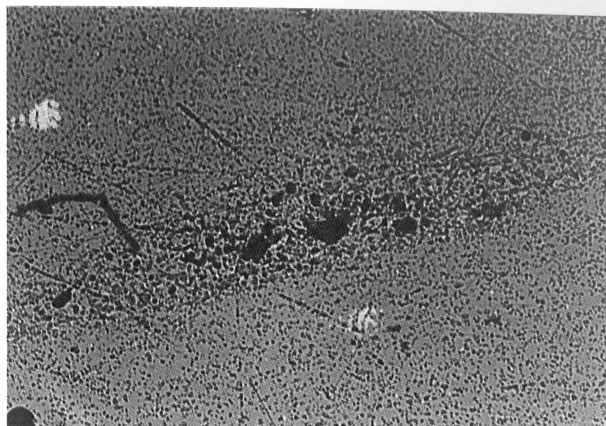
lografskim mikroskopom Olympus BHZ-UMA pod povećanjem 1000 puta, a potom nagrizeni 5% fluorovodičnom kiselinom 10 sekundi i ponovno promatrani navedenim mikroskopom. Sve indikativne strukture koje se se vidjele mikroskopom za obje tehnike i za sva tri tipa hlađenja fotografirane su aparatom tipa Olympus montiranim na mikroskopu. Vrijeme ekspozicije bilo je 4 sekunde. Uzorci su također bili analizirani analizatorom slike Leco 2001. Statistička obrada podataka napravljena je Manova statističkim testom.

Mikrotvrdoća nagrizenih uzoraka (6) za obje tehnike rada i sva tri načina hlađenja mjerena je metodom po Vickersu s opterećenjem od 5 N, tvrdomjerom tvrtke "Zwick" (7 mjerenja), te su uspoređene njihove srednje vrijednosti.

Uzorci 1,3 i 5 izrađeni su od originalnih valjčića za tehniku bojanja, a uzorci 2,4 i 6 za tehniku slojevanja. Uzorci 1 i 2 hlađeni su normalno, na sobnoj temperaturi, uzorci 3 i 4 naglo, to jest bačeni su u vodu, te uzorci 5 i 6 sporo, ostavljeni u peći.

Rezultati

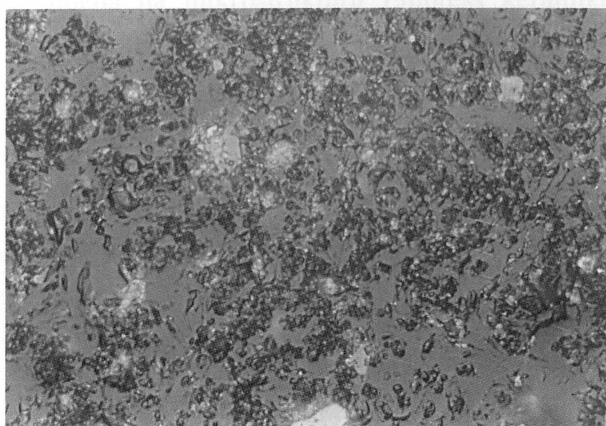
Na mikrografskim snimkama poliranih uzoraka uočljiv je samo krupniji i sitniji porozitet te crte koje su posljedica pripreme uzoraka. Nakon nagrizenja s 5 postotnom fluorovodičnom kiselinom (HF), tijekom 10 sekundi, vidljive su razlike u strukturi između uzoraka za tehniku slojevanja i tehniku bojanja te razlike unutar pojedine tehnike ovisno o načinu hlađenja. Ipak primijećena je znatno slabija reakcija uzoraka za tehniku bojanja u usporedbi s uzorcima za tehniku slojevanja, za sve načine hlađenja. Na svim uzorcima postoje mikropukotine na površini kristala i na međuspoju kristala i staklene matrice. Uzorci za tehniku slojevanja ("Schicht" teh-



Slika 1. Segregacija poroziteta

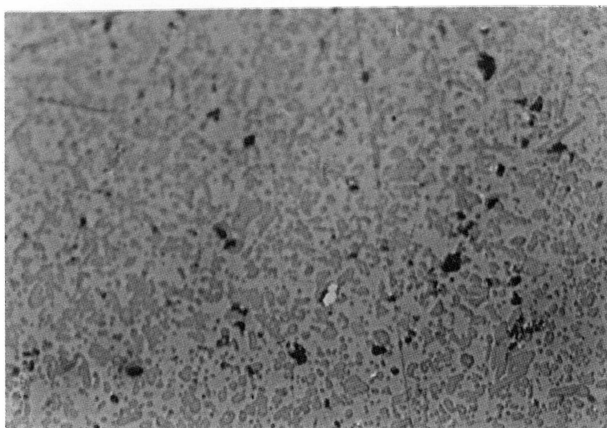
Figure 1. Segregation porosity

nika), nakon nagrizenja, pokazuju sitniji (male točke) i krupniji (velike točke) porozitet te jasnu sliku zrna (tamna faza) u amorfnj matrici (bijela faza). Opažena je određena aglomeracija kristala, što vizualno čini veći volumenski udio bijele faze. U uzorcima za tehniku slojevanja hlađenih normalno, na sobnoj temperaturi, i hlađenih sporo, u peći, opaža se krupniji i sitniji porozitet, ali znatno manje izražen nego kod naglo hlađenih uzoraka. Kod ovih potonjih on je najveći i na više je mjesta na presjeku nastala njegova segregacija, koja se može objasniti stezanjem materijala uslijed nagloga hlađenja (Slika 1). Uočljivi su i kristali, čija veličina također ovisi o načinu hlađenja. Kristali su najveći pri sporu hlađenju, u peći, i za tehniku slojevanja i za tehniku bojanja (Slike 2 i 3), što se je i očekiva-

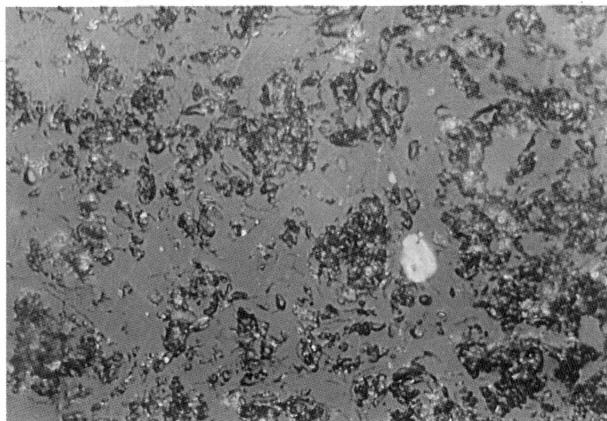


Slika 2. Uzorak za tehniku slojevanja sporo hlađen

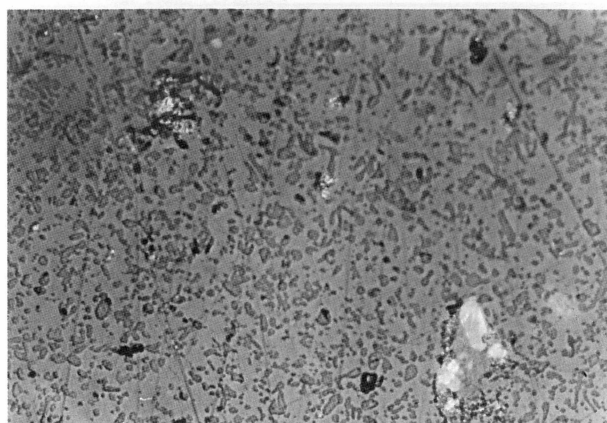
Figure 2. Sample for layering technique - slowly cooled



Slika 3. Uzorak za tehniku bojanja sporo hlađen
Figure 3. Sample for tinting technique - slowly cooled



Slika 4. Uzorak za tehniku slojevanja naglo hlađen
Figure 4. Sample for layering technique - rapidly cooled



Slika 5. Uzorak za tehniku bojanja naglo hlađen
Figure 5. Sample for tinting technique - rapidly cooled

lo jer bržim hlađenjem uzoraka zrna postaju sitnija. Najmanja su kod uzoraka koji su bačeni u hladnu vodu (naglo hlađenje) (Slike 4 i 5), te najpravilnija kod spora hlađenja, u peći, što upućuje na homogeniju strukturu. Količinski udio kristala i amorfne matrice statistički je obrađen Manova statističkim testom (Tablice 3 i 4). Two-way raščlamba varijanci pokazuje signifikantne razlike ($p < 0,001$) u udjelu kristala između baznih uzoraka za tehniku bojanja odnosno tehniku slojevanja, a također su signifikantne razlike ($p < 0,001$) unutar dviju skupina uzoraka (tehnika bojanja i tehnika slojevanja) u ovisnosti o vrsti hlađenja.

Tablica 3. Rezultati two-way Manova statističkog testa

Table 3. Results of two-way Manova

VARIABLE	Effect					
	Group		Specimen		Interaction	
	F	df	F	df	F	df
Multivariate	75.72*	2;11	20.12*	4;22	27,67*	4;22
	Wilks λ =0.067		Wilks λ =0.0461		Wilks λ =0.0275	
Univariate						
Leucite	0.01	1;12	107.79*	2;12	10.42*	2;12
Precipitate	139.02*	1;12	0.28	2;12	31.46*	2;12

* significant ($p < 0.001$)

Tablica 4. Raščlamba varijanci

Table 4. LAB: Analysis of Variance

Response: LEUCITE					
Source	DF	SS	MS	F	Pr>F
Specimen	2	0.170	0.0852	119.8	0.0000
Group*specimen	2	0.0742	0.0371	52.16	0.0000
Group	1	525E-7	525E-7	0.0738	0.7899

Tablica 5. Vrijednosti mikrotvrdoće uzoraka dobivenih metodom po Vickersu, s opterećenjem od 5 N.

Table 5. Values of microhardness of the samples, measured by the method according to Vickers, under a loading of 5N

Uz.:	1	2	3	4	5	6	7	E/5
1	670	793	685	685	659	685	616	677
2	506	577	594	538	874	538	670	583
3	607	607	626	447	585	577	616	598
4	685	531	549	531	549	607	594	560
6	565	565	635	659	577	557	506	580

Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće metodom po Vickeru prikazani su u Tablici 5. Zasjejena su polja njihove najveće i najmanje vrijednosti, a srednje su vrijednosti navedene u zadnjem stupcu tablice. Najveću mikrotvrdoću imao je uzorak izrađen tehnikom bojanja i halđen normalno, na zraku (677 HV), a najmanju ukupnu mikrotvrdožu uzorak za tehniku bojanja hlađen sporo, u peći (560 HV). Izmjerena mikrotvrdoća bijele faze na površini sporo hlađenih uzoraka upozorava na mogući utjecaj aluminijske faze koji se usitnio i raspršio.

Rasprava

Rezultati istraživanja dokazuju utjecaj temperaturnih promjena na mikrostrukturu Empress keramičkog materijala. Različitim načinima hlađenja nastaju strukturne promjene, što ovisi o jakosti termičkoga šoka.

Brzo hlađenje izaziva stvaranje pora u staklokeramici. O pojavi poroznosti u keramici pisalo je nekoliko autora: Gudbrand (17) je 1988. godine, primjerice istraživao broj, veličinu i oblik pora na 1 mm² u sedam raznih vrsta dentalne keramike i pronašao znatne razlike. Autor misli da su glavni razlog porozitetu inkluzije zraka, a okrugle pore potvrđuju dobar tijek staklaste faze. Vrlo važan čimbenik za nastanak pora jest viskozitet staklene faze. Nije pronađena korelacija između savojne čvrstoće i čestote pora na poprečnom presjeku uzorka.

Promjena u mikrostrukturi IPS Empress keramike hlađene pod određenim uvjetima te zbivanja s kristalima leucita koja smo utvrdili ovim istraživanjima vrlo su slična "tief leucitnim" kristalima, koje je identificirao Barrerio te uz to upozorio na male koncentracije aditiva koje dovode do promjene u mikrostrukturi (18).

Ovo istraživanje je pokazalo veći udio kristalne faze u sporo hlađenim uzorcima, što upozorava na vjerojatnu kristalizaciju dodanih leucita. Kristali su ovdje manji i zato finije raspoređeni, a u njima su uočljiva napuknuća. Jedno od objašnjenja te pojave jest, pored razlike toplinske rastezljivosti leucita i staklene matrice, i koncentracija kristala pri pretvorbi "visokih" leucita u "duboke", tijekom hlađenja, na što upućuje i Mackert (19) 1991. godine.

Osnovni je cilj pravilnoga termičkog procesa, kojim se podvrgne keramika tijekom rada, ojačati sam materijal i povećati njegovu otpornost na pucanje,

što znači da se želi onemogućiti nastanak pukotina i spriječiti njihov rast. Najbolje je ako se djeluje na obje karakteristike (20). Važnost pravilnoga termičkog procesa s ciljem da se smanji nastanak i širenje napuknuća ispitivali su mnogi autori i naši se rezultati slažu s rezultatima prijašnjih sličnih studija (21-27).

Kako bi se ojačala keramika i smanjila mogućnost nastanka napuknuća Kirchner i suradnici su godine 1971. predložili hlađenje uzoraka u silikonskom ulju i heliju, a Anusavice je 1989. predložio hlađenje na zraku. DeHoff je 1989. predložio stanje linearnog viskoelasticiteta i strukturalne relaksacije kako bi se razvio analitički model za određivanje rezidualnog naprezanja u keramici, koja je podvrgnuta različitim postupcima hlađenja (citirajući po Kononenu) (28).

Schmidt i suradnici (16) godine 1992. govore o idiomorfnom obliku kristala pri hlađenju na zraku. Kelly (29) je 1989. smatrao da su neki, u nizu mogućih, razloga nastanka napuknuća svakako: inkluzije zraka tijekom pripreme objekta, nekompletno keramiziranje, te nastanak drukčije mikrostrukture iz nekog nerazjašnjenog razloga. Anusavice i suradnici (30) su 1991. godine, te Seghi (31) 1990., upozorili na otpornost površine prema nastanku pukotina koje su u izravnom odnosu s pravilnim tijekom termičkog procesa.

Utjecaj temperaturnih promjena na strukturu nekog materijala ima iznimnu važnost za njegovu uporabu. Budući da je sustav usne šupljine vrlo složen, unošenje nekog materijala u taj prostor podliježe dodatnim, opsežnim istraživanjima. Novija istraživanja provedena i u nas na visoko sofisticiranoj aparaturi dodatno objašnjavaju utjecaj temperaturnih promjena na mikrostrukturu Empress keramike (32,33). No, nije dovoljno samo odabrati klinički testiran materijal, nego se i sama tehnologija izrade nekog nadomjestka mora poštivati u svim svojim dijelovima. Naglo hlađenje staklokeramike doista je velika pogreška jer nastaju velike promjene u strukturi materijala (razlike u veličini, obliku i rasporedu kristala, te veći porozitet). Sve te promjene mogu razultirati napuknućima i konačnim pucanjem keramičkog nadomjestka, što se i dokazalo ovim istraživanjem.

Zaključak

Načini hlađenja kiveta tijekom laboratorijske obrade uzrokom su promjena u mikrostrukturi Em-

press keramičkog materijala. Veličina kristala ovisi o brzini hlađenja. Kristali su najveći i najpravilniji pri sporu hlađenju, što upućuje na homogeniju strukturu, a uočena je i aglomeracija kristala sporo hlađenih uzoraka, što vizualno čini veći volumenski udio bijele faze.

Kristali su najmanji kod nagla hlađenja te je smanjen njihov količinski udio u odnosu prema količini staklene matrice. Na površini kristala i na njihovu međuspoju sa staklenom matricom vidljive su mi-

kropukotine te je porozitet najveći na površini naglo hlađenih uzoraka.

Vrijednosti mikrotvrdoće baznih materijala za obje tehnike rada ne mijenjaju se značajno u ovisnosti o brzini hlađenja, kreću se u rasponu od najveće vrijednosti 677 HV za tehniku bojanja normalno hlađenih uzoraka do 560 HV koliko su imali bazni uzorci za tehniku bojanja hlađeni sporo. Ti rezultati su očekivani, jer je tehnika bojanja namijenjena u prvome redu za krunice postraničnog segmenta.

**STRUCTURAL PROPERTIES OF IPS EMPRESS CERAMICS
IN DEPENDENCE OF DIFFERENT MODALITIES OF COOLING**

Summary

Empress ceramic is a leucite type glass-ceramic. By a process of tempering the total glass volume microcrystals appear at the same time as the formation of germs and increased crystals. On the basis of the hypothesis that different parameters during laboratory procedures have an effect on the microstructure of the ceramic material, the aim of this investigation was to evaluate, by means of a light microscope, the structural changes in Empress ceramic, depending on the method of cooling, and to determine in what way different modalities of cooling effect the value of microhardness, measured by the method according to Vickers, under a loading of 5 N. It was established that fast cooling of the muffle had an effect on the microstructure, reducing the share of the crystal component. Fast cooling causes the crystals to reduce in size and visible microfractures to appear on the surface, and their interface with the crystal matrix. Values of the microhardness of the base materials for both techniques did not change significantly depending on the speed of the cooling, and ranged from 560 to 670 HV.

Key words: *Empress ceramic, microstructure, microhardness*

Adresa za dopisivanje:
Address for correspondence:

Dr.sc. Ketij Mehulić
Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5
10000 Zagreb
Hrvatska

Literatura:

1. WEINKART P. Werkstoffkunde fuer Zahnaertze. Muenchen: C Hanser Verlag; 1966.
2. DUCKEYNE P, LEMONS JE. Bioceramics: Material Characteristics versus in vivo Behaviour. New York: The New York Academy of Science, 1988.
3. ANUSAVICE KJ. Degradability of Dental Ceramics. *Adv Dent Res* 1992;61:527-531.
4. MOFFA JP. Porcelain Materials. *Adv Dent Res* 1988;1:3-6.
5. KIMURA H, HORNG CJ, OKAZAI M, TAKAHASHI J. Thermal compatibility of titanium-porcelain system. *J Osaka* 1990;30:43-52.
6. MILLEER A, LONG J, MILLER B, COLE J. Comparison of the fracture strength of ceranometal crowns versus several all-ceramic crowns. *J Prosthet Dent* 1992;68:38-41.
7. MAYLOR WP, MUNOZ CA, GOODACRE CJ, SWARTZ ML, MOORE BK. The effect of surface treatment on the Knoop hardness of Dicor. *Int J Prosthodont* 1991;4:147-151.
8. KRUMBOLZ K. Stand und Entwicklung von Dentalkeramik. *ZWR* 1992;1:101-193.
9. MALAMENT KA. Fixed partial dentures. St Louis: The CV Mosby Co, 1986. 315-330.
10. MALAMENT KA, GROSSMAN DG. The cast glass-ceramic restoration. *J Prosthet Dent* 1987;57:674-680.
11. GROSSMAN DG, ADAIR PJ, PAMEIJER CH. Evaluation of the color of a castceramic restorative material. *J Dent Res* 1980;59:542-550.
12. KEIL H, SIEBEERT G, DREWNOIK J. Vergleichende Untersuchungen zwischen dem Nichtedelmetall-Kunststoffverbund auf der Basis neuer Haftvermittler und dem Nichtedelmetall-Keramikverbund. *ZWR* 1990;1:26-31.
13. KÜHN T. Eine Gegen(ber)stellung zweier vollkeramischer Systeme. Teil1: Optec-hsp kontra IPS-Empress. *Dental Labor* 1992;8:1329-1334.
14. KÜHN T. Eine Gegenüberstellung zweier vollkeramischer Systeme. Teil2: Optec-hsp kontra IPS-Empress. *Dental Labor* 1992;9:1479-1483.
15. LANG SA, STARR CB. Castable glass ceramics for veneer restorations. *J Prosthet Dent* 1992;67:590-594.
16. SCHMID M, FISCHER J, SALK M, STRUB J. Mikorgefüge leucit-verstärkter glaskeramiken. *Schweiz Monat Zahnmed* 1992;102:1046-1053.
17. GUDBRAND Q. Flexural strength and internal defects of some dental porcelains. *Acta Odontol Scand* 1988;46:314-322.
18. GEIS-GERSTORFER J, KANJANTRA P, PROBSTER L, WEBER H. Untersuchung der Buckzähigkeit und des Wiwachstums zweier vollkeramischer Kronen- und Br(cken)systeme. *Dtsch Zahnarzth Z* 1993;48:685-691.
19. MACKERT JR, EVANS AL. Effects of Cooling Rate on Leucite Volume Fraction in Dent Porcelains. *J Dent Res* 1991;70:137-139.
20. ANUSAVICE KJ, TWIGGS SW, DeHOFF PH, FAIRHUST. Correlation of Thermal Shock Resistance with Thermal Compatibility Data for Porcelain-Metal Systems. *J Dent Res* 1982;61:419-421.
21. ANUSAVICE KJ, DeHOFF PH, HOJJATIE B, GRAY A. Influence of Tempering and Contraction Mismatch on Crack Development in Ceramic Surfaces. *J Dent Res* 1989;68:1182-1187.
22. OSAKABE T, NAURASAWA H, SHIMOURA H, HISAMITSU H, WAKUMOTO S. Laser Raman Spectroscopy of visible light curing Resins. *J Dent Res* 1991;70:526.
23. KAPPERT HF, KNOBE H, SCHULTHEISS R. Festigkeitsverhalten der In-Ceram-Keramik bei mechanischer und thermischer Wechsellast im Kunstspeichel. *Dtsch Zahnarztl Z* 1991;46:129-131.
24. HOFFMANN N, HANDREIK A, HALLER B, KLABER B. Oberflächenkonditionierung gepresster Keramik und ihr Einfluss auf die Verbund-Festigkeit zu kompositen. *Schweiz Monat Zahnmed* 1993;103:1415-1420.
25. Anonymus. Erfahrungen mit der Empress keramik die Herstellung von Inlay- und Onlayersatz. *Dental Labor* 1992;40:67-74.
26. PRINZ M, HARLOW G, PETERS J. Guide to Rocks and Minerals. New York: Simon and Schuster, 1978.
27. BEHAM G. IPS-Empress: Eine neue Keramik-Technologie. Liechtenstein; Ivoclar-Vivadent Report 6, 1990. Ivoclar-Vivadent, FL-9494 Schaan, Liechtenstein.
28. KONONEN M, KIVILAHTI J. Testing of metal-ceramic joint using scanning acoustic microscopy. *Dent Mater* 1991;7:211-214.
29. KELLY RJ, CAMPBELL SD, BOWEN HK. Fracture-surface analysis of dental ceramics. *J Prosthet Dent* 1989;62:536-541.
30. ANUSAVICE KJ, HOJJATIE B. Effect of Thermal Tempering on Strength and Crack Propagation Behaviour of Feldspathic Porcelains. *J Dent Res* 1991;70:1009-1013.
31. SEGHI RR, CRISPIN BC, MITO W. The effect of ion exchange on the flexural strength of feldspathic porcelains. *Int J Prosthodont* 1990;3:130-134.
32. MUSIĆ S, ŽIVKO-BABIĆ J, MEHULIĆ K, RISTIĆ M, POPOVIĆ S, FURIĆ K. Microstructure of leucite glass-ceramics for dental use. *Mater Lett* 1996;27:195-199.
33. MUSIĆ S, ŽIVKO-BABIĆ J, MEHULIĆ K, RISTIĆ M, POPOVIĆ S, FURIĆ K, SELINGER-KOCIJAN D, ČELAP S, IVANIŠ T. Microstructural properties of leucite-type glass-ceramics for dental use. *Acta Chemica Croat (U tisku)*.