

Ispitivanje vezne čvrstoće između zlatne slitine i hidrotermalne keramike

Jasenka Živko-Babić¹
Josip Pandurić¹
Janez Indof²
Tomislav Ivaniš¹
Zdravko Schaperl²

¹Zavod za stomatološku protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

²Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Svrha rada bila je ispitati utječe li brzina hlađenja odljeva na strukturne promjene visokokaratne zlatne slitine i mijenjaju li te promjene istodobno kakvoću veze između zlatne slitine i hidrotermalne keramike.

Prije napečenja keramike odljevi su hlađeni brzo (gašenjem), normalno (na zraku) i sporo (u peći). Istraživanje je obavljeno testom opterećenja u trima točkama na ukupno petnaest uzoraka definiranih dimenzija. Izmjerena je vrijednost sile i progib pri kojem je nastalo odvajanje keramike od kovinske podloge. Izračunane su vrijednosti koeficijenta k i površine S kao čimbenika u ocjeni kakvoće veze. Učinjene su slike mikrostrukture uzoraka i izmjerene vrijednosti mikrotvrdoće obaju materijala. Raščlambom varijance (ANOVA) nije nađena statistički znatna razlika u vrijednostima vezne čvrstoće između triju skupina uzoraka. Može se zaključiti da način hlađenja kovinske podloge ne utječe bitno na mikrostrukturni izgled visokokaratne zlatne slitine ni na kakvoću veze između zlatne slitine i hidrotermalne keramike.

Ključne riječi: zlatna slitina, hidrotermalna keramika, vezna čvrstoća.

Acta Stomat Croat
2001; 181-188

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD
Primljeno: 27. prosinca 2000.

Adresa za dopisivanje:

Prof. dr. sc. Jasenka Živko-Babić
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5, 10000 Zagreb

Uvod

Fiksna je protetika rehabilitirajuće-restaurirajuća disciplina stomatologije sa zadaćom uspostave optimalne žvačne funkcije i estetike. Neprirodna boja kovina, neprikladna svojstva polimera, ograničene indikacije prve keramike i skupoća zlatnih slitina bili su razlogom da se traže nove kombinacije materijala koje bi ispunile očekivanja stručnoga svijeta u pogledu čvrstoće, prilagodbe i estetike, tj

trajnosti protetskoga rada. Dentalna industrija dala je odgovor u dva smjera; prvo, velikom množinom slitina na različitoj osnovi i, drugo, novim keramičkim materijalima (1-9). Izbor najboljega kovi-
nokeramičkoga sustava ovisi prvenstveno o poznavanju sastava slitine i keramike, njihove kompatibilnosti u pogledu termičkih koeficijenata rastezljivosti, odnosno optimalne vezne čvrstoće. Čvrstoća je svojstvo materijala koje predstavlja otpor prekidu njegove cjelovitosti. Za ispitivanje vezne

čvrstoće između kovine i keramike primjenjuje se niz testova. Pokus savijanja dopušta opterećenje jednostrano ili dvostrano učvršćenoga nosača. Češće se upotrebljava test opterećenja u trima točkama prema Schwickerathu, test po Vosu, i test smika po Schulmeyeru i Schmitzu. Kelly i Rose zastupaju transversalno savijanje, savijanje oko uzdužne osi ravne kovinske prečke s napečenom keramikom, i Shell- Nielsonov test izvlačenja. ADA sugerira test termičke ekspanzije, termički šok, već spomenuto savijanje pri opterećenju u trima točkama i mnogostruko napečenje keramike na konstrukciju velikoga raspona s ciljem da se postavi prognoza kliničkog uspjeha toga sustava (8). Devedesetih godina na tržištu se je pojavio sustav Degunorm-Ducera-gold (10,11). Degunorm je visokokaratna zlatna slitina, niskotaljiva, žute boje, po tvrdoći ubraja se u tip IV i ima široko indikacijsko područje. Ducera-gold je dvofazna hidrotermalna keramika, kompatibilna sa spomenutom slitinom. Naime, Scholze i sur. su pronašli da se u staklenu matricu pod određenim uvjetima mogu ugraditi hidroksilne skupine. Time staklo dobiva bolja kemijska svojstva, postojanije je i ima nižu temperaturu napečenja. Kako je ta ugradnja ostvarena pod toplinom i parom, nastali materijal se naziva hidrotermalno staklo. Kristali leucita znatno su sitniji i ravnomjernije raspoređeni negoli u gliničkoj keramici, te strukturno ta vrst keramičkoga materijala djeluje homogenije.

Kakvoća vezne čvrstoće u sustavu kovina-keramika ovisi o mikrostrukturnim svojstvima graničnoga sloja koji spaja ta dva materijala, a posljedica je pripreme kovinske površine i procesa napečenja keramičkih slojeva.

Svrha ovoga ispitivanja bila je dobiti uvid u kakvoću veze visokokaratne zlatne slitine i hidrotermalne keramike u uvjetima različita načina hlađenja kovinskog odljeva. Istodobno se željelo ustanoviti koliko se kovina strukturno, a time i po vrijednosti mikrotvrdoće, razlikuje nakon napečenja keramike.

Materijal i metode rada

Ispitan je sustav zlatne slitine Degunorm (Degussa, Hanau, Njemačka) i hidrotermalne keramike Ducera-

gold (Ducera Dental, Rosbach, Njemačka). U vosku su oblikovane pločice dimezija 24 x 0,5 x 3 mm. Uložene su u uložni materijal Neoduroterm (Bayern, Njemačka). Uzorci su lijevani u centrifugalnom lijevaču (Krupp, Njemačka) u normalnoj atmosferi. Uvjeti hlađenja bili su različiti; brzo - bacanjem kivete u vodu, sporo - ostavljanjem kivete u peći, i normalno - na zraku. Za svaki način hlađenja upotrebljeno je po pet uzoraka. Ohlađene pločice pjeskarene su grubim pjeskom (250 μm) za uklanjanje ostataka uložnoga materijala, a zatim finijim, veličine čestica od 110 μm. Dodatnom obradom postignute su spomenute dimenzije kovinskih uzoraka. Površina je očišćena pod tlakom vodene pare od 2 bara. Pločice su oksidirane 5 min pri 780°C u vakuumu. Slijedilo je napečenje slojeva keramičkoga materijala u debljini jednog milimetra i glaziranje.

Tako pripremljeni uzorci stavljeni su u univerzalnu kidalicu (VEB Thüringer Industrierwerk, Njemačka). Uzorci su opterećivani na sredini, pritiskalom u obliku trna, okomito na uzdužnu os uzorka. Brzina opterećenja bila je 7 mm/min. Dje-lovalo se silama od 3,7; 7,4; 11,1; 14,8 do 59,2 N. Za svako od navedenih opterećenja izmjereni su progib (p) uzorka i vrijednosti sile (F) pri kojoj se je keramika počela odvajati od metalne podloge. Za svaki parametar uporabljeno je po pet uzoraka.

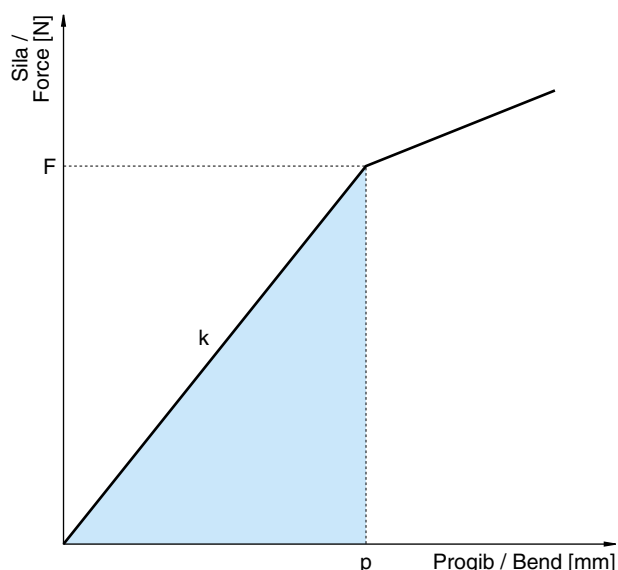
Kao kriterij za ocjenu čvrstoće veze između kovine i keramike uzet je nagib početnoga dijela dijagrama (Sl.1) s obzirom na os "p", tj. koeficijent (k) smjera pravca koji prolazi točkama (0,0) i (F,p) a izračunava se s pomoću izraza

$$k = F/p$$

Prikaz na Slici 1 omogućuje izvođenje još jedne značajke koja je poslužila pri raščlambi rezultata ispitivanja. Riječ je o šrafiranoj površini na dijagramu, koja se izračunava s pomoću izraza

$$S = F \times p/2$$

Naime, polazište pri ocjeni vezne čvrstoće bilo je sljedeće: veza kovina-keramika to je čvršća što je vrijednost koeficijenta "k" manja, tj. što je početni dio dijagrama položeniji s obzirom na os "p", te što je vrijednost površine "S" veća. Za statističku obradbu primijenjena je raščlamba varijance (ANOVA) uz statističku znatnost od 0,01. Nakon mehaničkog ispitivanja uzorci su metalografski pripremljeni u skladu s preporukama za tu vrstu materijala; bru-



Slika 1. Dijagram sila - progib
Figure 1. The load - bending diagram

šeni, polirani i nagriženi u smjesi kiselina. Mikrostruktura uzoraka snimljena je pod svjetlosnim mikroskopom Leco 20001, pod povećanjem od 200 puta. Vrijednosti mikrotvrdoće izmjerene su metodom po Vickersu, opterećenjem od 200 ponda i učinjena je statistička raščlamba.

Rezultati

Rezultati obrade dobivenih podataka prikazani su u tablicama i grafički. U Tablici 1 prikazane su srednje vrijednosti progiba (p) uzoraka, djelujuće sile F, izračunatog koeficijenta k i površine S za sve uzorke po skupinama i za pripadajuće standardne devijacije. Iz spomenutih je vrijednosti vidljivo da je izmjeren najmanji progib naglo hlađenih uzoraka ($x = 0,12 \pm 0,02$) prije samog odvajanja keramičkog sloja. Najveća vrijednost sile prije odvajanja keramičkog sloja izmjerena je na sporo hlađenim uzorcima ($x = 13,46 \pm 1,85$), uz

progib veći od onog kod naglo hlađenih uzoraka. S obzirom na izračunanu vrijednost koeficijenta k, proizlazi da je najbolja veza ostvarena u normalno hlađenom uzorku ($x = 72,54 \pm 23,31$), a najslabija kod naglo hlađenih podloga ($x = 107,01 \pm 25,45$). Najveća vrijednost površine S izračunana je za sporo hlađene uzorke, a podjednaka za uvjete hlađenja na zraku i u vodi. Raščlambom varijance (ANOVA) nije nađena statistički znatna razlika ($p > 0,001$) među skupinama niti za jednu spomenutu varijablu, osim za progib koji je znatno različit između uzoraka hlađenih u vodi i ostalih (Tabl.2). Grafički prikaz rezultata slijedi na slikama 2 i 3. Tablica 3, 4 i Slika 4 prikazuju izmjerene vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka po skupinama koja prosječno iznosi $HV02 = 195$ za kovinu i 606 za keramiku. Slike 5, 6 i 7 prikazuju dobivene mikrostrukture uzoraka. Opaža se velika poroznost u naglo hlađenom uzorku, za razliku od sitnije i ravnomjerno raspoređene poroznosti u objema sporije hlađenim uzorcima. Na naglo hlađenom izbrusku vidljive su izlučene čestice po granicama zrna, koja su nešto sitnija nego u ostalim dvama uzorcima. Raščlanjujući karakter loma, u svim je uzorcima nastalo odvajanje keramičkoga sloja, osim u jednome uzorku, hlađenom na zraku, u kojemu je keramika pukla.

Tablica 2. Raščlamba varijance među skupinama za varijable p, F, k i S

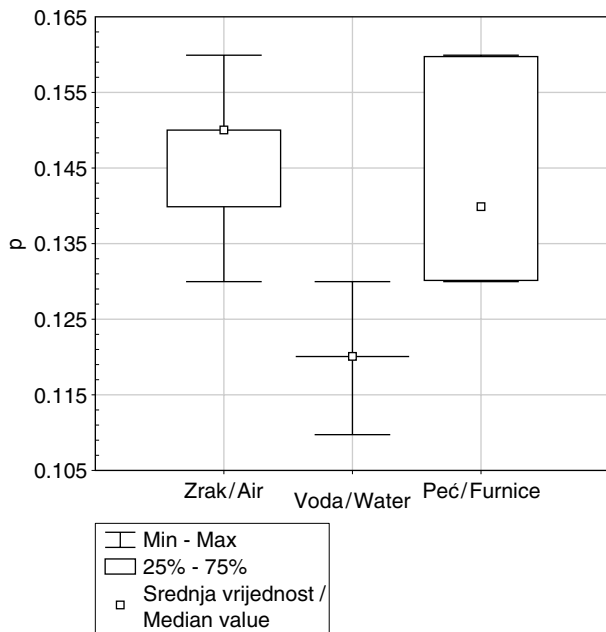
Table 2. Analysis of variance between-group for the p, F, k and S variables

	Srednji kvadrat efekta / Mean sqr Effect	Srednji kvadrat greške / Mean sqr Error	F omjer za broj stupnjeva slobode 2, 12 / F (df 1, 2) 2, 12	Razina znatnosti / p-level
p	.001	.0001	7.658537	.007186
F	12.605	6.4820	1.944564	.185561
k	1536.278	573.9699	2.676583	.109349
S	.065	.0209	3.091102	.082643

Tablica 1. Aritmetičke sredine i standardne devijacije za varijable p, F, k i S za tri skupine uzoraka

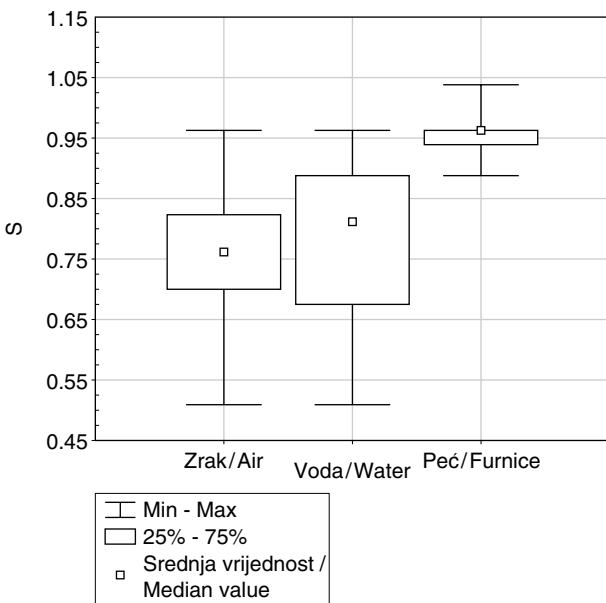
Table 1. Arithmetic means (X) and standard deviations (SD) for the variables p, F, k and S for the three groups

	p	F	k	S
Zrak / Air	0.15 ± 0.01	10.44 ± 2.77	72.54 ± 24.31	0.76 ± 0.16
Voda / Water	0.12 ± 0.01	12.80 ± 2.89	107.01 ± 25.45	0.77 ± 0.18
Peć / Furnice	0.14 ± 0.02	13.46 ± 1.85	95.31 ± 21.98	0.96 ± 0.05



Slika 2. Minimum, maksimum, kvartili i median distribucije varijable p za tri skupine uzoraka

Figure 2. Minimum, maximum, quartiles and median distribution of p variable for the three groups of specimens



Slika 3. Minimum, maksimum, kvartili i median distribucije varijable S za tri skupine uzoraka

Figure 3. Minimum, maximum, quartiles and median distribution of S variable for the three groups of specimens.

Tablica 3. Aritmetičke sredine i standardne devijacije mikrotvrdoće (HV02) za tri skupine uzoraka

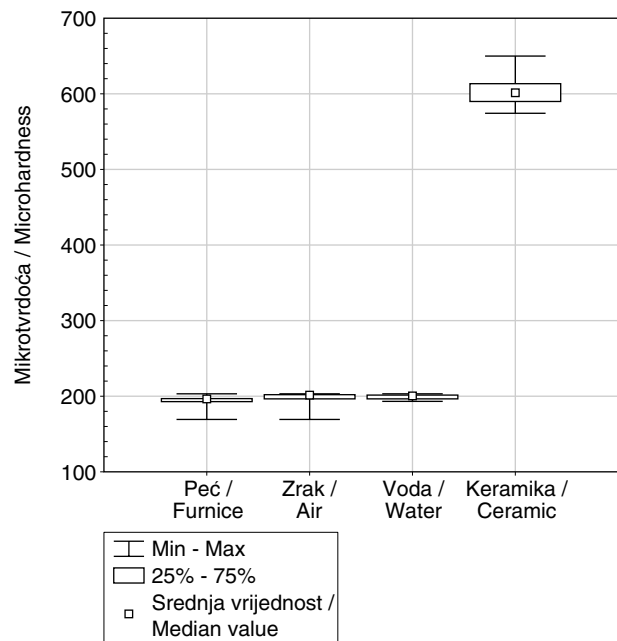
Table 3. Arithmetic means (X) and standard deviations (SD) for microhardness (HV02) for the three groups

	HVO2
Zrak / Air	192 ± 12.43
Voda / Water	195.4 ± 14.03
Peć / Furnice	198.4 ± 3.91

Tablica 4. Raščlamba varijance među skupinama za mikrotvrdoću (HV02)

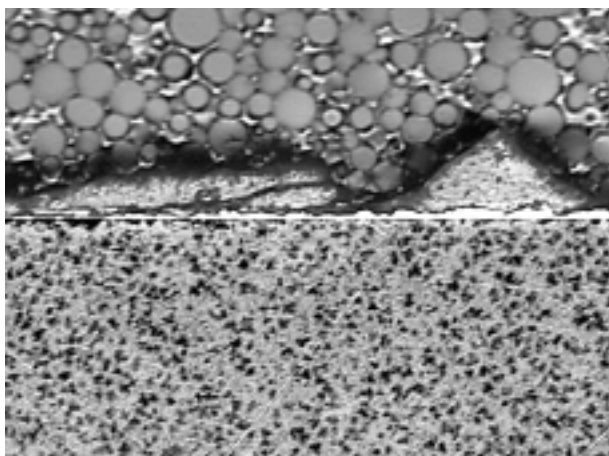
Table 4. Analysis of variance between groups for the microhardness (HV02)

	Srednji kvadrat efekta / Mean sqr Effect	Srednji kvadrat greške / Mean sqr Error	F omjer za broj stupnjeva slobode 2, 12 / F (df 1, 2) 2, 12	Razina znatnosti / p-level
HVO2	102.533	1466.400	0.419531	0.666634

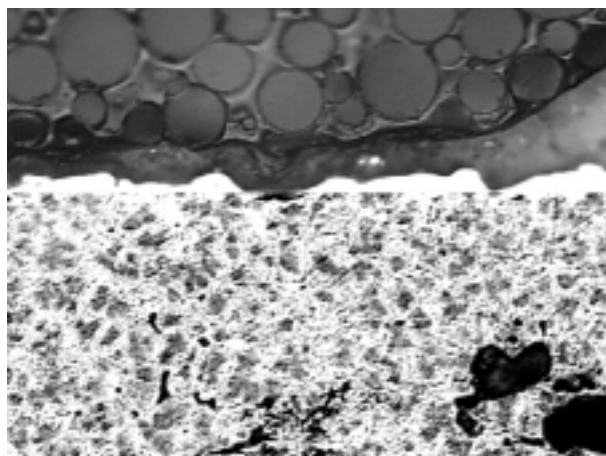


Slika 4. Minimum, maksimum, kvartili i median distribucije za mikrotvrdoću (HV02)

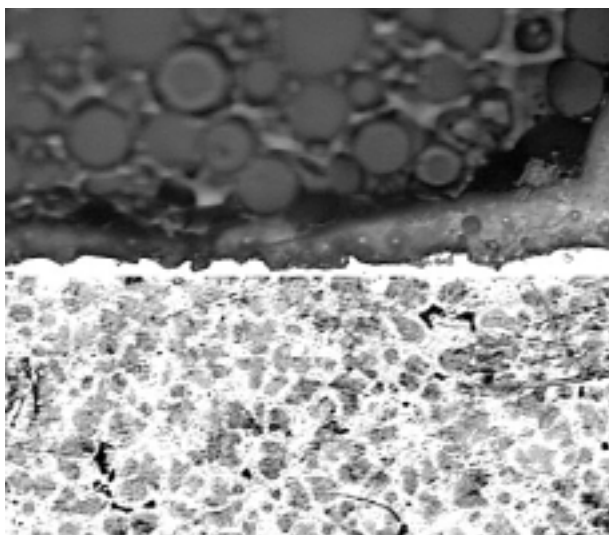
Figure 4. Minimum, maximum, quartiles and median of microhardness distribution (HV02)



Slika 5. Mikrografska slika sporo hlađenog uzorka (100 x)
 Figure 5. Micrograph of slow (furnace) cooled specimen (100 x).



Slika 7. Mikrografska slika naglo hlađenog uzorka (200 x)
 Figure 7. Micrograph of fast (water) cooled specimen (200 x)



Slika 6. Mikrografska slika normalno hlađenog uzorka (200 x)
 Figure 6. Micrograph of normal (air) cooled specimen (200 x)

Rasprava

Čvrstoća veze između kovinske podloge i keramičkoga materijala jedan je od najvažnijih čimbenika u tehničkoj, estetskoj i funkcijskoj trajnosti kovino-keramičkoga rada. Očekivati je da je utjecaj na čvrstoću obostran. Gemalmaz sa sur. piše o distorziji kovinske konstrukcije tijekom napečenja keramike (12), dok je Fairhurst ustanovio da napečenjem keramike nastaju mikrostrukturne promjene slitine, koje mijenjaju mehanička svojstva, a

to može utjecati na vezu s keramikom (7). Živko sa sur. zaključuje da su temperature napečenja keramike preniske a vrijeme prekratko da bi nastale bitne strukturne promjene, osim neznatne homogenizacije kod neplemenitih slitina (13). Rezultati ovog istraživanja ne pokazuju bitne razlike u strukturnom ustrojstvu visokokaratne zlatne slitine među skupinama. Za očekivati je bilo da će sporo hlađeni odljev uz dodatnu termičku obradbu tijekom napečenja keramike imati homogeniju strukturu, uz manje poroznosti. Veća poroznost očekuje se u naglo hlađenom uzorku, što je i potvrđeno na Slici 7. Schäffer, ispitujući vezu između četiri keramička materijala raznih proizvođača i kovine, zaključuje da odlučujuću važnost imaju obje granične površine, tj. kovina-keramika i keramika-keramika (14). Kondicioniranje kovinske površine osigurava bolje rezultate vezne čvrstoće (15). Moormann je sa sur. izmjerio znatno veće vrijednosti veze između visokokaratne zlatne slitine i glinične, tj. nižetaljive keramike ako se površina kondicionirala silicijevim ionima (16). Rake sa sur. piše o većim vrijednostima čvrstoće ako se na neoksidiranu Au-Pd slitinu (bez srebra) nanese dva sloja opakera, ili pak ako se nanosi jedan sloj, ista se slitina mora oksidirati (17). Dokazano je da su za najbolju vezu jednako bitni vrijeme i temperatura oksidacije kovinskog odljeva. Premalo oksida može se otopiti keramikom, a previše umanjuje kemizam vezanja. Zato se za Ni-Cr slitinu preporučuje da se ukloni oksidni sloj nakon žarenja (12,18,19). Schwickerath je to potvrdio

dobivši veće vrijednosti vezne čvrstoće pjeskarenjem i ultrazvučnim čišćenjem kovinskog odljeva, bez oksidacije (20). S tim se ne slaže Sauer koji kaže da tanki sloj oksida ne umanjuje vezu, ali da pjeskarenje može kontaminirati površinu i umanjiti vezu (21). Baran je dokazao faznu transformaciju kod slitine u blizini spoja s keramikom, koja se odnosi na iscrpljenost slitine glede nekih elemenata. Precipitacija treće faze rezultat je saturacije matrice elementima slitine koji forsiraju odvajanje tvoreći treću fazu. Osiromašenje matrice posljedica je žarenja i pjeskarenja kovinske površine (22). Uzorci koji nisu oksidacijski žareni nisu pokazivali to osiromašenje ni nakon pečenja keramike. Oksidacijsko žarenje može utjecati i na promjenu vrijednosti termičkih koeficijenata rastezanja, a te promjene slabe vezu. Freesmeyer i Lindermann, McLean te Okazaki sa sur.(23,24,25) podržavaju pjeskarenje kovinske površine, a drugi predlažu da se nanese zlatan sloj kako bi se poboljšala veza. Neplemenite slitine u pravilu se moraju hladiti u peći da se spriječi kontrakcija keramike na površini, što ujedno osigurava bolju veznu čvrstoću. Jochen je izmjerio veću veznu čvrstoću kod naglo hladene Pd-Ag slitine (cit. po Lauš, 8). Svi se autori slažu u pogledu glaziranja smatrajući da ono uvjetuje veću stabilnost kovino-keramičke konstrukcije.

Test opterećenja u trima točkama proveli su mnogi autori da ocijene veznu čvrstoću (8). Pfeiffer i sur. dokazali su primjenom toga testa da se savojna čvrstoća pojedinih keramičkih slojeva smanjuje od opakera do caklinskog sloja (26). Küpper i Marx su dokazali pad zatezne čvrstoće ovisno o vremenu pohrane kovino-keramičkoga titanskog sustava u korozivnoj kupki, ovisno o aciditetu kupke (27). Upozorava se na negativan utjecaj termocikliranja na vezu srebro-paladijeve slitine i hidrotermalne keramike (28). Bengs i Keil smatraju da brzo hlađenje keramike uvjetuje naprezanje između kovine i keramike i sugeriraju da se keramika sporo hladi (cit. po Lauš 8). Pang i suradnici ispitivali su veznu čvrstoću između Pd-Cu slitine i VMK-68 keramike, lijevanoga titana i Duceratin keramike te strojno obrađenoga titana i Procera keramike (29). Schwickerathovim testom ustanovili su znatno veću veznu čvrstoću između Pd-Cu slitine i VMK-68 keramike (13,3 N), koja je slična našim vrijednostima, nego u druga dva sustava (8,3 N i 7,3N).

Istim testom služe se i Yilmaz i Dincer te su izračunali silu loma od 25 N (30), a Papazoglou i Brantley nisu ustanovili korelaciju između prijanjanja keramike i sile loma (31). Käppert i sur. izračunali su silu od 6,8 N kao maksimalno opterećenje u sustavu Ni-Cr slitina-keramika (32), a Küpper i Marx govore o 18 N kao sili loma između istog sustava (27). Schwickerath piše o neznatnim razlikama u zateznoj čvrstoći između plemenitih i neplemenitih slitina, a Voss i Meiers (33) te Eichner i sur. (34) pišu o manjoj vrijednosti čvrstoće u kombinaciji Ni-Cr slitina i keramika nego plemenite slitine i keramike. Lauš (8) je za šest kombinacija neplemenitih slitina i keramike dobila najbolju vezu glede površine S za sustav Wiron 99/keramika ($1,89 \pm 0,12$), a najslabija veza dobivena je u kombinaciji Wiron77/keramika ($0,17 \pm 0,02$). U oba slučaja vrijednosti znatno odstupaju od onih u kombinaciji kojom su se služili autori ovoga rada. U našem ispitivanju pod istim uvjetima dobivene su veće vrijednosti sile prije prekida veze zlatne slitine i nižetaljive keramike, što govori o manjoj krutosti te kovinske podloge.

Kako pojedini autori upotrebljavaju različite testove u ocjeni vezne čvrstoće, javlja se problem usporedbe postignutih rezultata. Schwickerath daje prednost pokusu na savijanje jer su definirane dimenzije uzoraka, slijed pokusa, i zato su rezultati usporedivi. Isti autor drži taj test svrsishodnim ako se želi saznati pri kojoj sili nastaje odvajanje keramike od metalne površine. Nadalje, tim se testom može dobiti odgovor na pitanje optimalne obrade kovinske površine, kakvoći veze, čvrstoće i elastičnosti kovine ali i keramike slitine i keramike.

Käppert, Becker i Pollocek smatraju da vrijednosti opterećenja do loma keramike ovise o savitljivosti ili krutosti metalne pločice, tj o umnošku modula elastičnosti i momenta tromosti (35). To znači da bi uzorci gašeni u vodi trebali osiguravati uvjetno najveću krutost. S tom konstatacijom ne slaže se Persson i Bergman smatrajući da svi testovi daju uvid samo u čvrstoću veze, a da pritom krutost metala nema utjecaj (36). Na kraju se postavlja i pitanje je li dobivene vrijednosti sile zaista izražavaju kakvoću veze između kovinske podloge i keramike ili odstupanja u geometrijskim dimenzijama uzoraka, što bi također trebalo razlučiti u pojedinim testovima.

Zaključci

1. Mikrostruktura različito hlađenih uzoraka visokokaratne zlatne slitine ne pokazuje znatne razlike nakon napečenja keramike, osim u količini poroziteta.
2. Vrijednosti mikrotvrdoće identične su za različito hlađene uzorke. Očita je velika razlika u vrijednosti mikrotvrdoće između metala ($HV_{02} = 195$) i keramike ($HV_{02} = 606$).
3. Normalno ili pak sporo hlađenje odljeva izbor je u sustavu zlatna slitina-hidrotermalna keramika, s obzirom na čvrstoću veze.
4. Veličina progiba naglo hlađenih uzoraka statistički se znatno razlikuje u odnosu prema ostalim uzorcima.
5. Ocjena kakvoće veze u sustavu kovina-keramika na temelju vrijednosti S nije pokazala statistički znatne razlike što se tiče načina hlađenja kovinske podloge, premda su za sporo hlađene uzorke izračunane najveće vrijednosti.
6. Bitan utjecaj na kvantitativne vrijednosti vezne čvrstoće svakako ima izbor i ujednačenost dimenzija uzoraka, a znatno manje način hlađenja kovinske podloge.
7. Testom opterećenja u trima točkama u pravilu nastaje odvajanje keramičkoga sloja u trenutku kada popusti veza.

Literatura

1. SIEBERT GK. Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik. München, Wien: Hanser 1989.
2. REULING N, SIEBERT GK. Keramische Werkstoffe - Entwicklungsstand und Bedeutung. Dent Labor 1989; 37: 67-71.
3. EICHNER K. Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung. Heidelberg: Hüthig 1974.
4. EICHNER K, KAPPERT HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Heidelberg: Hüthig 1996.
5. ŽIVKO-BABIĆ J, MEHULIĆ K, IVANIŠ T, PREDANIĆ-GAŠPARAC H. Pregled pojedinih keramičkih sustava I. dio: Povijesni pregled keramike. Acta Stomatol Croat 1994; 28: 217-21.
6. ŽIVKO-BABIĆ J, MEHULIĆ K, IVANIŠ T, PREDANIĆ-GAŠPARAC H. Pregled pojedinih keramičkih sustava II. dio: Sustavi i svojstva. Acta Stomatol Croat 1995; 29: 55-62.
7. FAIRHURST CW. Dental Ceramics: The State of the Science. Adv Dent Res 1992; 6: 78-81.
8. LAUŠ J. Ispitivanje zatezne čvrstoće između metala i keramike. Zagreb: Stomatološki fakultet, 1995. Magistarski rad.
9. BAGBY M, MARSCHALL SJ, MARSCHALL GW. Metal ceramic compatibility. A review of the literature. J Prosthet Dent 1990; 63: 21-5.
10. MATTMÜLLER A, WASSMANN J. Hydrothermal ceramic for porcelain-fused-to-metal crowns: an initial experience report from clinical practice. Quintessence Int 1996; 27: 521-6.
11. KOMMA O. Hydrothermale Keramik - ein erstaunlicher Dentalwerkstoff. Dent Labor 1997; 45: 291-8.
12. GEMALMAZ D, AKKUMIRU HN. Marginal distribution of metal-ceramic restorations during the porcelain firing procedure. J Mormara Univ Dent Faculty 1993; 1: 285-9.
13. ŽIVKO-BABIĆ J, JARIĆ M, IVANIŠ T, PREDANIĆ-GAŠPARAC H. Utjecaj temperature pečenja keramičkih slojeva na mikrostrukturne promjene Co-Cr legure. Acta Stomatol Croat 1994; 28: 19-24.
14. SCHÄFFER A. Experimentale Untersuchung keramischer Massen für dem Verbund metalkeramischer Systeme. ZWR 1990; 99: 558-60.
15. OZCAN M, PFEIFFER P, NERGIZ I. A brief history and current status of metal-ceramic surface -conditioning concepts for resin bonding in dentistry. Quintessence Int 1998; 29: 713-24.
16. MOORMANN A, WEHNERT L, FREESMEYER W, KNABE C, RADLANSKI R. Influence of Surface Conditioning by Ion Implantation on the Bond Strength of Gold Alloys and Porcelain. The Eighth Meeting of the Int College of Prosthodont, Stockholm, 1999. Abstract.
17. RAKE PC, GOODCARE CJ, MOORE BK, MUNOZ CA. Effect of two opaquing techniques and two metal surface conditioning on metal-ceramic bond strength. J Prosthet Dent 1995; 74: 8-17.
18. WEBER H. The clinical acceptance of dental nickel-chrome alloys. Int Dent J 1983; 33: 49-53.
19. GRAHAM JD, JOHNSON A, WILDGOOSE DG, SHAREEF MY, CANNAVINA G. The Effect of Surface Treatments on The Bond Strength of a Nonprecious Alloy-Ceramic Interface. Int J Prosthodont 1999; 12: 330-4.
20. SCHWICKERATH H. Zur Einführung neuer Werkstoffe und Verfahren. Dent Labor 1991; 39: 661-4.
21. SAUER G. Vergleichende Untersuchungen von vier Dentallegierungen unter Berücksichtigung von zwei Giessmethoden. Dtsch Zahnärztl Z 1982; 37: 975-81.
22. BARAN G. Phase Changes in Base Metal Alloys along Metal-porcelain Interfaces. J Dent Res 1979; 58: 2095-104.
23. FREESMEYER WB, LINDERMANN W. Biegefestigkeit eines Edelmetall-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts. J Dent Res 1980; 58: 2095-104.
24. McLEAN J W. Ceramics in clinical dentistry. Br Dent J 1988; 164: 187-91.

25. OKAZAKI M, WANG X, TOGUSHI MS, TAIRA M, TAKAHACHI J, MATSUO C, HINO Y. Improvement of bond strength in metal-ceramic system using a gold intermediate layer. *Dent Mater* 1998; 17: 163-73.
26. PFEIFFER P, SCHWICKERATH H, SOMMER M CH. Festigkeit von Dentalkeramikmasse. *ZWR* 1991; 100: 938-42.
27. KÜPPER H, MARX R. Untersuchungen zur Haftfestigkeit verschiedener titankeramischer Grundmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991; 46: 300-2.
28. POLJAK-GUBERINA R, ČATOVIĆ A, JEROLIMOV V, FRANZ M. Utjecaj termocikliranja na dinamičku izdržljivost spoja Ag-Pd slitine i hidrotermalne keramike. *Acta Stomatol Croat* 1998; 32: 547-51.
29. PANG I-CH, GILBERT JL, CHAI J, LAUTENSCHLAGER E. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent* 1995; 73: 17-25.
30. YILMAZ H, DINCER C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an Ni-Cr alloy to dental porcelain. *J Dent* 1999; 27: 215-22.
31. PAPAZOGLU E, BRANTLEY WA. Porcelain adherence vs force to failure for palladium-gallium alloys; a critique of metal-ceramic bond testing. *Dent Mater* 1998; 14: 112-9.
32. KÄPPERT H, RIEDLING W, WEYHMMANN J. Eine vergleichende Studie von drei Methoden zur Untersuchung des Metall-Keramik-Verbundes bei NEM-Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 1179-86.
33. VOSS R, MEIERS H. Fortschritte der Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde. München: Hanser Verlag 1984.
34. EICHNER K, von RADNOTH SM, RIEDEL H, VAHL J. Micro-morphologische Untersuchungen der Gold-Keramikverblendungen verschiedener Systeme. *Dtsch Zahnärztl Z* 1970; 25: 274-80.
35. KÄPPERT HF, BECKER R, POLLOCEK W. Prüfung der Biegefestigkeit von Metall-Keramik-Verbund System bei Verwendung von verschiedener Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43: 445-52.
36. PERSSON M, BERGMAN M. Metal-ceramic bond strength. *Acta Odontol Scand* 1996; 54: 160-5.

Zahvala: Zahvaljujemo se tvrtki "Ögussa" na materijalu.