

Određivanje kemijske stabilnosti dentalne keramike u kiselome mediju metodama spektrofotometrije i ionske kromatografije

Marko Jakovac¹
Jasenska Živko-Babić¹
Lidija Čurković²
Josip Pandurić¹
Vjekoslav Jerolimov¹

¹Zavod za stomatološku protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

²Zavod za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Korozijski procesi dentalnih slitina dobro su znani. Za razliku od njih malo se zna o koroziji dentalne keramike i zato je svrha ove studije bila raščlamba kemijske stabilnosti dviju vrsta keramike u agresivnome kiselome mediju. Uzorci konvencionalne glinične keramike napečeni su na Co-Cr i Ni-Cr slitinu, a uzorak hidrotermalne keramike na visoko plemenitu zlatnu slitinu. Uzorci su bili pohranjeni u otopinu 10^{-3} mol/L HCl-a na 50°C 6 mjeseci. Otopine su analizirane nakon 1., 2., 3., i 6. mjeseca. Ioni Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} bili su određeni ionskom kromatografijom (IC), a kvantitativne vrijednosti izlučenih Si^{4+} i Al^{3+} spektrofotometrijskom metodom. Gubitak težine uzoraka mjeren je analitičkom vagom, a promjena pH otopina pH-metrom.

Rezultati su pokazali da je najjača elucija iona u prva tri mjeseca, te da je izlučivanje bilo znatno manje nakon toga razdoblja iz svih uzoraka. Najznačajnije izlučivanje iona i gubitak težine pokazao je uzorak s hidrotermalnom keramikom. U svim su otopinama nastale promjene u pH vrijednosti, a stabilizirale su se nakon 3. mjeseca od početka istraživanja.

Zaključak je da zubna keramika nije kemijski stabilna u kiselome mediju.

Ključne riječi: dentalna keramika, kemijska stabilnost, ionska kromatografija.

Acta Stomat Croat
2002; 85-92

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD

Primljeno: 29. studenog 2001.

Adresa za dopisivanje:

prof. dr. sci. Jasenka
Živko-Babić
Zavod za stomatološku
protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5, 10000 Zagreb
Tel: 01/480-2135
Fax: 01/480-2159

Uvod

Protetski rad dio je terapije orofacialnoga sustava koja mora zadovoljiti medicinske, estetske i biomehaničke uvjete. To podrazumijeva uporabu kovina, keramičkih i polimernih materijala, samostalno ili u

kombinaciji. Kakvoća protetskoga rada ne ovisi samo o unutarnjim čimbenicima, tj. o sastavu građivnoga materijala, laboratorijskoj preradbi i obradbi, već i o vanjskim čimbenicima. Pritom se misli na oralni milje i slinu, kao nepredvidiv i promjenjiv elektrolit glede njezina sastava na temperaturu, tlak,

mehanička oštećenja, tvrde i meke naslage, brzinu gibanja iona između materijala i okoline te na postojanje korozivskih produkata u ustima.

Korozija je u ustima kompleksno zbivanje. Osim o pojedinim oblicima elektrokemijske korozije i galvanizma govori se i o mikrobiološkoj i/ili fiziološkoj koroziji. Osim korozije metala, koja je opće poznata, korozivska degradacija može nastati i u nemetalima u vlažnom, lužnatom ili kiselome miljeu. Zuba keramika je, kemijski gledano, alkalosilikatno staklo (1-4). Ona se većinom sastoji od silicijeva oksida (SiO_2) kome su, uobičajeno, dodani oksidi Al, Na, K, Ca i boje. Silicijevi i aluminijski ioni čine najveći udio u sastavu keramičkoga materijala i oni se najviše izlučuju (1, 5, 6). U metal-keramičkom sustavu korozivski je najosjetljivija granična površina između metala i keramike (7-9). Degradacija keramike u ustima, općenito, nastaje kemijskim procesom (korozija), mehaničkim silama ili njihovom kombinacijom. Dentalni materijali danas, na temelju europskih i američkih standarda, kao i svi lijekovi, podliježu kontroli i ispitivanju glede biokompatibilnosti (5, 10). No sve te kontrole nisu čimbenik stabilnosti bilo kojeg materijala u ustima. O keramici se govori kao kemijski stabilnome materijalu (3, 11-13).

Budući da je poznato kako izlaganje kiselinama uzrokuje oštećenja površine stakla, svrha ovoga istraživanja bila je ispitati kemijsko ponašanje konvencionalne glinične i hidrotermalne keramike u kiselome mediju pri 50°C i tijekom šest mjeseci pohrane pri pH 2,95.

Materijali i metode

Sva ispitivanja provedena su na 3 metal-keramička uzorka ($20 \times 10 \times 2$ mm) priređena prema uputama proizvođača u Laboratoriju za fiksnu protetiku Stomatološkog fakulteta u Zagrebu.

Uzorak 1.: konvencionalna glinična keramika (IPS Classic, Ivoclar, Schaan, Lichtenstein) na Co-Cr slitini (Remanium CD, Dentaurum, Phorzheim, Njemačka)

Uzorak 2.: hidrotermalna keramika (Ducera, Rosbach, Germany) na visoko plemenitoj Au-Pt slitini (Degunorm, Ogussa, Beč, Austrija)

Uzorak 3.: konvencionalna glinična keramika (IPS Classic, Ivoclar, Schaan, Lichtenstein) na Ni-Cr slitini (Wiron 99, Bego, Bremen, Njemačka)

Metal keramički uzorci, koji veličinom odgovaraju većoj metal-keramičkoj krunici, pohranjeni su u otopinu HCl (Kemika, Zagreb, Hrvatska), $c(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L u plastičnim bočicama šest mjeseci. Svi eksperimenti provedeni su na temperaturi od 50°C . Nakon 1., 2. 3. i 6. mjeseca otopina je dekantiranjem i filtriranjem odijeljena od uzoraka i analizirana.

Ioni Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} određeni su uporabom ionskoga kromatografa (Metrohm 690) s IC kationskom kolonom (Metrosep Cation 1-2). Mobilna faza bila je 4 mmol/L tartarne kiseline/1 mmol/L dipikolinske kiseline otopljene u destiliranoj vodi.

Uređaj je opremljen konduktometrijskim detektorom. Volumen uzorka za raščlambu bio je i $10 \mu\text{L}$. Podatci su obrađeni na integratoru tipa C-R5A Chromatopac (Simadzu).

Količina eluiranih iona Si^{4+} i Al^{3+} određena je spektrofotometrom (UV/VIS Lambda 20, Perkin Elmer, Norwalk, USA).

Vrijednosti pH 10^{-3}M otopine HCl prije i nakon doticaja s uzorcima mjerene su pH-metrom (MA 5705, Iskra, Ljubljana, Slovenija).

Mjerenjem težine uzoraka prije i nakon doticaja s otopinom HCl određen je postotak gubitka mase (analitička vagom-Mettler, Toledo, Španjolska).

Rezultati

U tablicama 1 i 2 prikazani su rezultati izluživanja iz metalkeramičkih uzoraka u ispitivanim eluatima nakon prvoga, drugog, trećeg i šestoga mjeseca pohrane (tablica 1 i 2).

Iz dobivenih rezultata opaža se ovisnost kemijske stabilnosti uzoraka dentalne keramike s obzirom na djelovanje kiselog, agresivnog medija (10^{-3} M HCl). Stabilnost navedenih materijala očituje se u kumulativnoj količini izlučenih iona Na^+ (slika 1), K^+ (slika 2), Ca^{2+} (slika 3), Mg^{2+} (slika 4), Si^{4+} (slika 5) i Al^{3+} (slika 6), te promjeni pH vrijednosti eluata (slika 7) i u kumulativnom gubitku težine uzoraka (slika 8).

Proces izluživanja zemnoalkalijskih iona (Ca^{2+} i Mg^{2+}) prikazuju slike 3 i 4. U ovom slučaju uzorak 2. (s hidrotermalnom keramikom) gubi znatno veću količinu navedenih iona od ostalih dvaju uzoraka (s

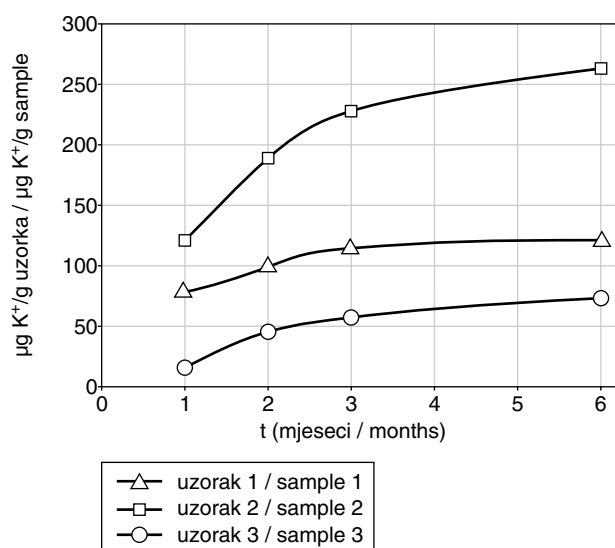
Tablica 1. Rezultati gubitka Na, K, Ca i Mg iona iz uzoraka dentalne keramike u 10^{-3} M otopine HCl nakon 1, 2, 3 i 6 mjeseci, mjereni ionskom kromatografijom.

Table 1. Results of ion chromatographic determination of the mass leached of sodium, potassium, calcium and magnesium from dental ceramics samples in 10^{-3} M solution of HCl after 1, 2, 3 and 6 months.

Uzorak / Sample	t / Mjesec / Month	$\mu\text{g Na}^+/\text{g}$ / uzorka / sample	$\mu\text{g K}^+/\text{g}$ / uzorka / sample	$\mu\text{g Ca}^{2+}/\text{g}$ / uzorka / sample	$\mu\text{g Mg}^{2+}/\text{g}$ / uzorka / sample
1	1	102.40	81.51	46.64	7.74
	2	76.76	17.86	18.40	0.65
	3	91.60	19.41	15.21	1.10
	6	13.05	5.15	10.41	-
2	1	247.71	121.25	276.36	12.29
	2	140.40	66.89	236.71	5.67
	3	112.35	39.84	226.34	-
	6	48.15	40.26	80.36	-
3	1	106.57	18.01	235.51	7.06
	2	67.19	25.35	48.97	1.53
	3	116.14	13.90	30.80	1.13
	6	32.48	18.96	22.11	0.00

Tablica 2. Rezultati gubitka Si i Al iona iz uzoraka dentalne keramike u 10^{-3} M otopine HCl nakon 1, 2, 3 i 6 mjeseci, mjereni spektrofotometrijski i gubitak težine dentalne keramike.

Table 2. Results of spectrophotometric determination of the mass leached of silicon and aluminium from dental ceramics samples in 10^{-3} M solution of HCl after 1, 2, 3 i 6 months and weight loss of samples of dental ceramic.



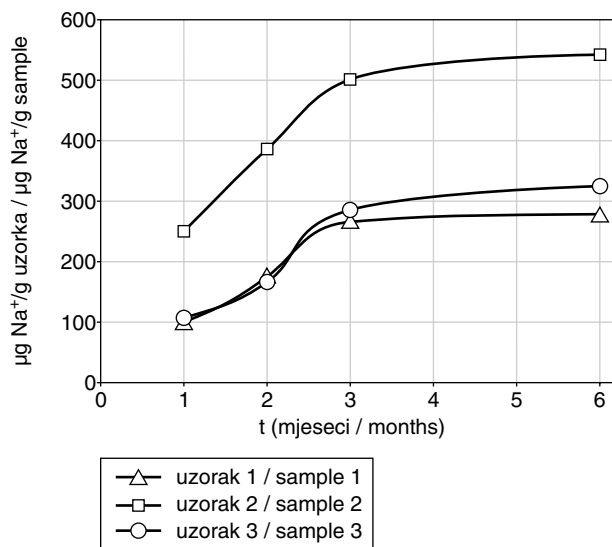
konvencionalnom gliničnom keramikom). Također je uočljiva razlika između uzorka 1. i uzorka 3., iz koje je vidno da uzorak 3. gubi znatno veću količinu Ca^{2+} iona nego uzorak 1.

Iz slike 5 vidi se da je količina izlučenih iona Si^{4+} iz hidrotermalne keramike (uzorak 2) veća nego kod konvencionalne glinične (uzorak 1 i uzorak 3).

Slika 6 pokazuje još izraženije odstupanje u izlučivanju Al^{3+} iona između hidrotermalne (uzorak 2) i konvencionalne glinične keramike (uzorak 1 i uzorak 3).

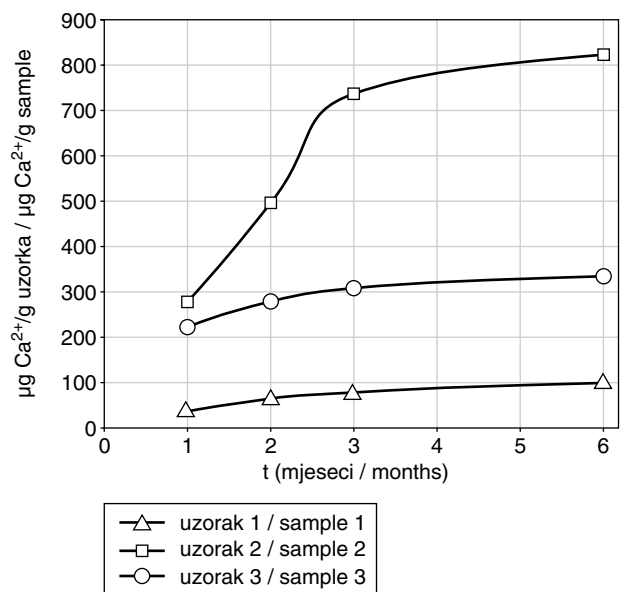
Početna pH vrijednost medija u ovom ispitivanju bila je 2,95. Te vrijednosti rastu između prvog i drugoga mjeseca eksperimenta, što je osobito izraženo u uzorku s hidrotermalnom keramikom (pH 5,8) (slika 7).

Slika 8 potvrđuje navedene rezultate. Na toj slici prikazan je gubitak težine uzoraka iskazanih u postotcima. Može se opaziti da je gubitak težine uzorka s hidrotermalnom keramikom (uzorak 2) znatno veći (0,46%) od ostalih dvaju uzoraka (0,061%).



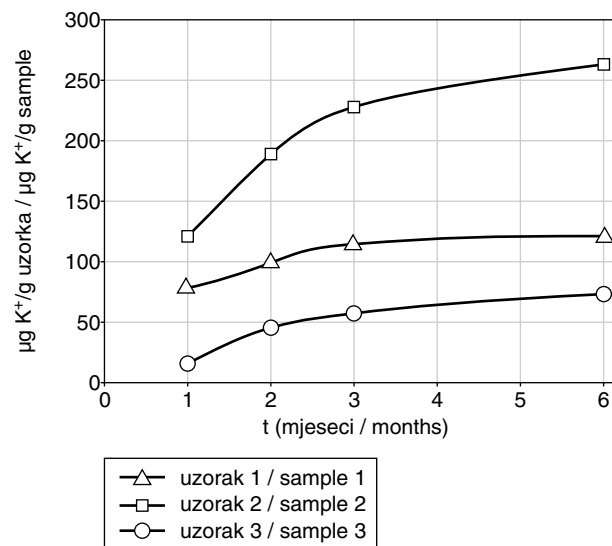
Slika 1. Ukupan gubitak natrija po gramu dentalne keramike

Figure 1. Cumulative sodium leaching per g of dental ceramics



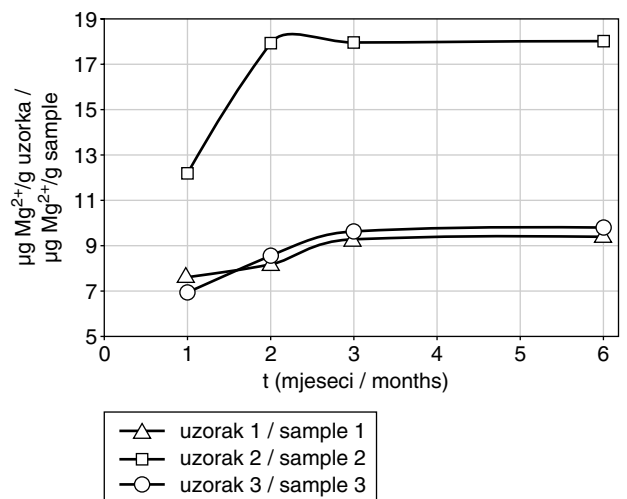
Slika 3. Ukupan gubitak kalcija po gramu dentalne keramike

Figure 3. Cumulative calcium leaching per g of dental ceramics



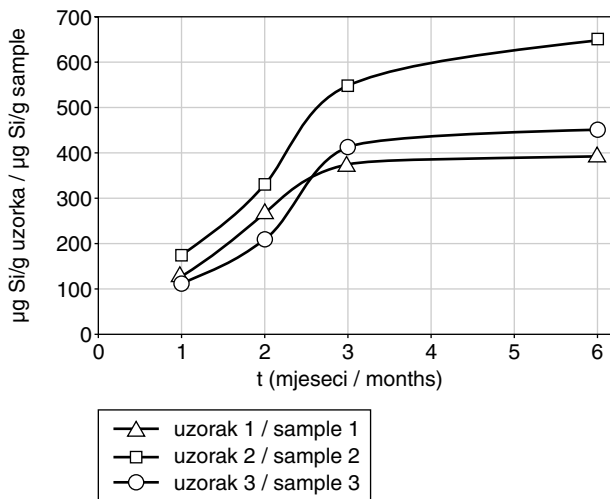
Slika 2. Ukupan gubitak kalija po gramu dentalne keramike

Figure 2. Cumulative potassium leaching per g of dental ceramics



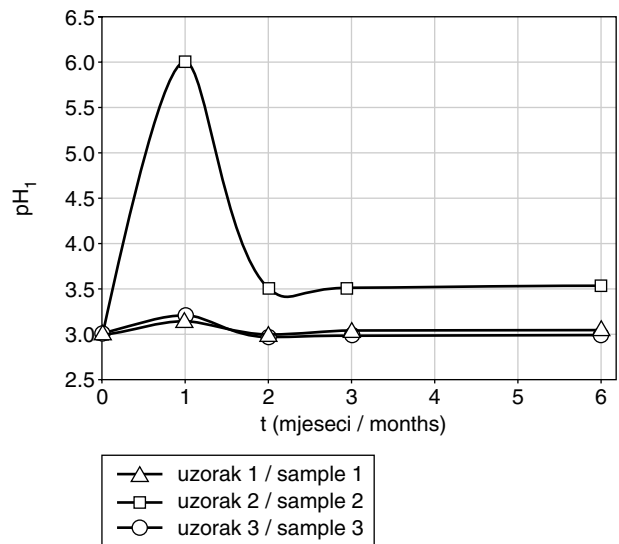
Slika 4. Ukupan gubitak magnezija po gramu dentalne keramike

Figure 4. Cumulative magnesium leaching per g of dental ceramics



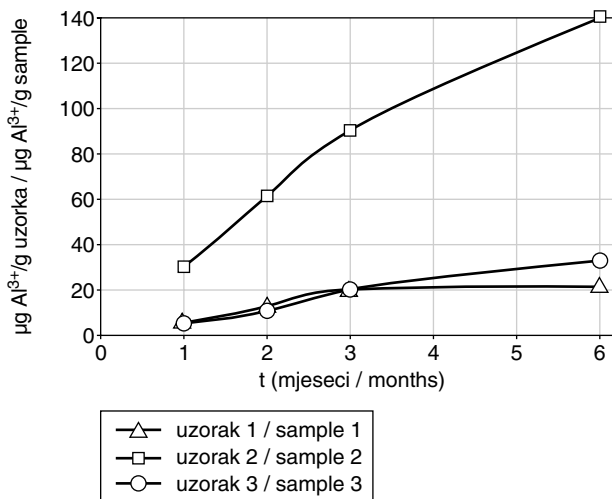
Slika 5. Ukupan gubitak silicija po gramu dentalne keramike

Figure 5. Cumulative silicon leaching per g of dental ceramics



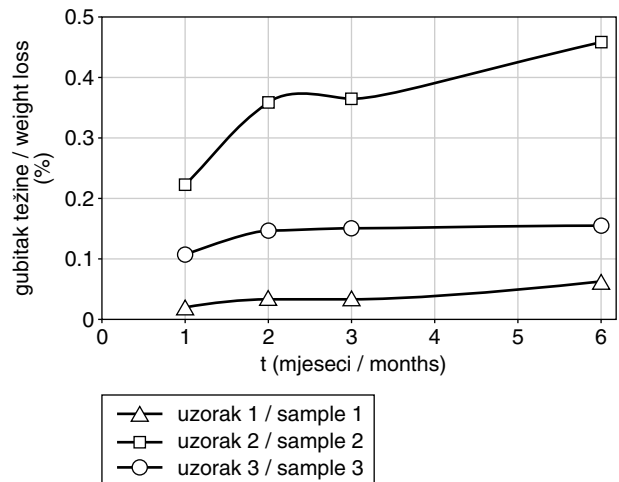
Slika 7. Promjene pH tijekom eksperimenta

Figure 7. Changes of pH during leaching experiments



Slika 6. Ukupan gubitak aluminija po gramu dentalne keramike

Figure 6. Cumulative aluminium leaching per g of dental ceramics



Slika 8. Ukupni gubitak težine tijekom eksperimenta

Figure 8. Cumulative weight loss during leaching experiments

Rasprava

Postoji niz *in vitro* studija o kemijskom ponašanju gradivnih rekonstruktivnih materijala, posebice kovina. Pritom se najčešće rabi fiziološka otopina ili razni sastavi umjetnih slina kao elektrolit (14, 15).

Većina autora, ispitujući stabilnost dentalnih estetskih materijala u vlažnome mediju, upotrebljava destiliranu vodu (16-18) temperiranu na 37°C i različito vrijeme pohrane, od 30 dana do godine dana, te mjeri gubitak težine uzoraka ili ispituje savojnu čvrstoću. Otpuštanje iona smanjuje kemijsku stabilnost i utječe na biokompatibilnost materijala. No, dokazano velike razlike u oslobađanju iona pojedinih elemenata u arteficijskoj slini i destiliranoj vodi navode na sumnju u kliničku važnost studija u destiliranoj vodi. To je pokazatelj da vrst otopine, njezin sastav i vrijeme pohrane utječu na stabilnost dentalnih materijala (5).

Korozija keramičkih materijala koji su po kemijskome sastavu silikati općenito se svodi na koroziju silikata, odnosno stakla. Sva stakla kemijski su nepostojana u vodi i podliježu hidrolizi. Produkti hidrolize jesu hidroksidi kovine i koloidne silicijeve kiseline. Ta kiselina ostaje na površini stakla u obliku tankoga sloja koji štiti staklo od daljnjeg razaranja djelovanjem vode. Tijek daljnjeg razaranja ovisi o difuziji vode i produkata hidrolize kroz zaštitni sloj. U sastav zaštitnoga sloja osim koloidne silicijeve kiseline mogu ući i drugi teško topivi produkti hidrolize ostalih sastavnica stakla, kao npr. aluminijev hidroksid.

Voda i vodene otopine kiselina koje u sebi sadrže H^+ , odnosno H_3O^+ , mogu prouzročiti koroziju keramike. Djelovanjem vode ili otopina kiselina ioni alkalijskih i zemnoalkalijskih metala iz keramike zamjenjuju se s ionima H^+ , odnosno H_3O^+ iz otopine. U vodi taj proces izmjene teče znatno sporije nego u otopinama kiselina i nagrizanje keramike pripisuje se prelasku iona spomenutih metala u otopinu.

Unošenjem oksida u keramiku mijenja se njezina kemijska postojanost u mineralnim kiselinama. Prema oksidima u keramici napravljen je redosljed kemijske postojanosti keramike u mineralnim kiselinama: $CaO > MgO > Al_2O_3 > R_2O(Na_2O, K_2O) > Fe_2O_2 > SiO_2$ (najnestabilnija je keramika s CaO).

S druge strane, promjenu čvrstoće keramičkoga materijala u vlažnome mediju treba promatrati kao

razmjernu mjeru degradacije unutarnje čvrstoće tijekom vremena s obzirom na rast pukotina zbog naprezanja, stresa i posljedične korozije (14, 17-20). Unatoč svim tim spoznajama još se uvijek ne zna posve pouzdano ponašanje dentalnih gradivnih materijala u usnoj šupljini.

U ovom ispitivanju opaža se izluživanje iona Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} i Al^{3+} iz svih triju uzoraka, osobito izraženo do navršenoga trećeg mjeseca eksperimentiranja. Uz to, ionska se kromatografija pokazala jednostavnijom i bržom metodom detekcije od tradicionalne AAS metode. Nakon trećega mjeseca proces znatno usporava, a u slučaju Mg^{2+} iona nastaje i prestanak izluživanja. Kako nije bio dostupan sastav spomenutih vrsta keramike, postoji mogućnost podudaranja vremena retencije magnezija s vremenom retencije barija u ionsko-kromatografskim ispitivanjima. Iako navedena pojava postoji u svim trima uzorcima, može se izdvojiti uzorak s hidrotermalnom keramikom u kojem je ona najizraženija. Kod izluživanja alkalijskih iona (Na^+ i K^+), također se opaža velika razlika u količini izluženih navedenih iona između uzorka 2 i uzoraka 1 i 3. Navedeni rezultati pokazuju da se iz hidrotermalne keramike eluira veća količina navedenih iona. Da je bitan sastav materijala dokazali su Söderholm i sur. svojim ispitivanjem stakla, pri čemu se iz barijeva stakla oslobodilo 24 puta više silicija nego iz kvarcnoga stakla. Kumulativno oslobađanje iona silicija deset je puta veće u umjetnoj slini nego u vodi (16).

Aluminij se sporije oslobađa od silicija i u znatno većoj količini iz barijeva stakla (16), što su pokazala i ova ispitivanja. Anusavice osim o selektivnom oslobađanju alkalnih iona piše i o rastvaranju mrežice, smatrajući da su alkalni metalni ioni manje stabilni u staklenoj fazi nego u kristaličnoj (1). Stabilnost stakla koje sadrži K_2O upola je manja od stabilnosti stakla koje sadrži Na_2O . To se objašnjava razlikom u veličini iona, premda kalijev oksid smanjuje rastvorljivost staklene faze.

Promatrajući gubitak težine svih triju uzoraka tijekom vremena, opaža se najveći gubitak nakon prvoga mjeseca i pad tijekom vremena, s nešto većim gubitkom mase hidrotermalne keramike u šestome mjesecu testiranja, što govori o stabilizaciji kemijskih reakcija nakon toga vremena. Gubitak težine treba uzeti kao relativan podatak budući da se pretpostavlja i otpuštanje iona iz metalne podloge.

Prirodna slina ima pH vrijednosti između 6,3 - 6,9, ali se kod nekih poremećaja gastrointestinalnoga sustava može spustiti ispod 4. Pojedini autori rabe različite pH vrijednosti elektrolita; od 1 - 11 (21, 22). Zanimljivo je pratiti promjene pH vrijednosti eluata čija je početna-pH vrijednost bila 2,95. Nakon prvoga mjeseca eksperimenta pH vrijednost je rasla, što je osobito izraženo u uzorku s hidrotermalnom keramikom, koji je ujedno najviše izgubio na svojoj masi. Nakon drugoga mjeseca ispitivanja pH vrijednost se smanjuje na vrijednost nešto veću od početne. Nakon toga se je pH vrijednost ustalila.

Prema Risitu i sur. glinička keramika koja se peče na metal je najstabilnija (5), a to pokazuju i naši rezultati. Da kemijska stabilnost jako ovisi o obradbi površine dokazali su isti autori, pri čemu mehaničko poliranje više sprječava topivost hidrotermalne keramike nego glaziranje njezine površine nakon 16 sati pohrane u 4% octenoj kiselini i pri 87°C (uvjeti ispitivanja prema DIN/ISO standardu) (2). Isti medij, ali pri 80°C tijekom 15 dana, upotrebljavaju Anusavice i Zhang (22), a Milleding i sur. test provode 18 sati u spomenutim uvjetima (23). Izbor temperature od 80°C odnosi se na mogući temperaturni maksimum u ustima.

Uvjeti u kojima su provedena naša ispitivanja uzoraka s dentalnom keramikom bili su povišena temperatura (50°C) i kloridno kiseli medij ($c(\text{HCl}) = 10^{-3} \text{ M}$), što znači da su reakcije elucije ispitivanih iona bile ubrzanije i rijetko kao takve postoje u oralnome miljeu. U spomenutome se mediju hidrotermalna keramika pokazala nestabilnijom u usporedbi s uzorcima s konvencionalnom gliničnom keramikom.

Rezultati ispitivanja potvrđuju da su potrebni realniji uvjeti za daljnja istraživanja kemijske stabilnosti dentalne keramike, kao što su eventualno sintetska slina i niža temperatura, tj. od 37°C.

Zaključci

1. U kiselome mediju oslobađaju se ioni iz dentalne keramike.
2. Elucija iona najjača je u prva tri mjeseca eksperimenta iz svih uzoraka.

3. U svim se otopinama pH vrijednost stabilizirala nakon trećega mjeseca.
4. Hidrotermalna keramika pokazuje veći gubitak iona i težine od konvencionalne glinične keramike.

Literatura

1. ANUSAVICE KJ. Degradability of Dental Ceramics. *Adv Dent Res* 1992; 6: 82-9.
2. KOMMA O. Hydrothermale Dentalkeramik-Systeme. Rosbach: Ducera Dental GmbH, 1993.
3. BREUSTEDT A, LENZ E. Stomatologische Werkstoffkunde. Leipzig: J A Barth, 1985: 130-54.
4. ŽIVKO-BABIĆ J, IVANIŠ T, MEHULIĆ K, PREDANIĆ-GAŠPARAC H. Pregled pojedinih keramičkih sustava II. dio: sustavi i svojstva. *Acta Stomatol Croat* 1995; 29: 55-62.
5. RISITO C, LÜTHY H, LOEFFEL O, SCHÄRER P. Chemische Löslichkeit und Festigkeit von Niedrigschmelzenden Dentalporzellanen. *Schweiz Monatschr Zahnmed* 1995; 105: 611-6.
6. ŽIVKO-BABIĆ J, ČURKOVIĆ L, IVANIŠ T, PANDURIĆ J, BORIĆ D. Chemical stability of Feldspatic and Hydrothermal Ceramics. The Proceeding of 24th Annual Conference EPA 2000, Groningen, 2000: 93.
7. KÜPPER H, MARX R. Untersuchungen zur Haftfestigkeit verschiedener titankeramischer Grundmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991; 46: 300-2.
8. LENZ E. Untersuchungen zur Korrosion an der Grenzfläche von Keramik und Nichtedelmetalllegierungen. *Quintessenz* 1990; 1: 81-9.
9. SCHWICKERATH H, MOSLEH I. Verbundfestigkeit und Korrosionslösungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 1126-8.
10. STANLEY HR. Biological evaluation of dental materials. *Int Dent J* 1992; 42: 37-46.
11. KOMMA O. Hydrothermale Keramik- ein erstaunlicher Dentalwerkstoff. *Dental Labor* 1997; 45: 291-8.
12. JONES DW, in P. Ducheyne and E Lemons, *Bioceramics: Material Characteristics Versus in vivo Behavior*. Annals of the New York Academy of Science, New York, 1988.
13. GEHRE G, EICHNER K, KAPPERT HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Heidelberg: Hütthing, 1996: 343-62.
14. KAPPERT H F, KNODE H, SCHULTHEISS R. Festigkeitsverhalten der In-Ceram Keramik bei mechanischer und thermischer Wechsellast im Kunstspeichel. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991; 46: 129-31.
15. KEDICI SP, AKSUT AA, KILICARSLAN MA, BAYRAMOGLU G, GOKDEMIR K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 800-8.

16. SÖDERHOLM U-J M, MUKHERJEE R, LONGMATE J. Filler Leachability of Composites Stored in Distilled Water or Artificial Saliva. *J Dent Res* 1996; 75: 1692-9.
17. PFEIFFER P, SCHWICKERATH H, SOMMER M CH. Festigkeit von Dentalkeramikmasse. *ZWR* 1991;12: 938-42.
18. FAIRHURST CW, LOCKWOOD PE, RINGLE RD, TWIGGS SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1993; 9: 269-273
19. GEIS-GERSTOORFER J, KANJANTRA P. Untersuchung der Bruchzähigkeit und des Ri>wachstums zweier vollkeramischer Kronen- und Brücken- Systeme. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993; 48: 685-91.
20. MECHOLSKY J. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater* 1995;11: 113-6.
21. ANUSAVICE KJ, ZHANG NZ. Chemical durability of Dicor and fluoroaluminosilicate-based glass-ceramics. *J Dent Res* 1998; 77: 1553-9.
22. ANUSAVICE KJ, ZHANG NZ. Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics. *Dent Mater* 1997; 13: 13-9.
23. MILLEDING P, GERDES S, HOLMBERG K, KARLSSON S. Surface energy of dental ceramic materials after corrosion. *Proceeding of the 22nd European Prosthodontic Association, Turku, 1998: 27.*