

Domače superzlitine za stomatološko protetiko

Domestic Superalloys for Dental Prosthetics

J. Rodič, K. Habijan, M. Strohmaier, MIL-PP d.o.o., Ljubljana
A. Rodič, A. Osojnik, J. Žvokelj, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Raziskovalni program razvoja dentalnih zlitin je zaključen z uvedbo standardiziranega postopka proizvodnje z napredno tehnologijo horizontalnega kontinuirnega litja palic na osnovi optimiranja kemijske sestave zlitine in parametrov litja.

Z novim alternativnim materialom so dane na področju fiksne protetike realne možnosti za dentalna dela visoke kakovosti.

Optimalna kemijska sestava zlitine zagotavlja, da se na temperaturi peke porcelana ob primernem delu, porcelanske plasti ne obarvajo zelenkasto.

Rezultati eksperimentov kažejo, da nikljeva zlitina, izdelana z visoko tehnologijo, zagotavlja optimalno kombinacijo najpomembnejših fizikalnih, adhezivskih, mehanskih, kemičnih in antikorozijskih lastnosti ter biokompatibilnost.

Ključne besede: superzlitine, dentalne zlitine, stomatološka protetika, horizontalno kontinuirno litje.

The research program was completed with the introduction of standardized manufacturing process with advanced technology of horizontal continuous rod casting which is based on optimized chemical composition and casting parameters. New alternative material for fixed prosthetics enables real possibilities for high level of dental work.

Optimal chemical composition of the alloy is assuring that greenish tint does not appear on the surface during fritting.

Experimental results show that the nickel-base alloy, produced with the advanced technology is assuring optimal combination of the most important physical, adhesive, mechanical, chemical and anticorrosive properties and the biocompatibility.

Key words: superalloys, dental superalloys, dental prosthetics, horizontal continuous casting.

1. Uvod

Poteklo je desetletje od prvih začetkov razvoja domačih dentalnih zlitin z neposrednim sodelovanjem slovenskih stomatologov in metalurgov¹.

V okviru raziskovalne naloge Metalurškega inštituta², ki sta jo sofinancirali Raziskovalna skupnost Slovenije in Zlatarna Celje, so razvili tehnološki postopek za proizvodnjo ulitkov CoCrMo stelitne zlitine z imenom "Skeleton" in preizkusili njeno bio-kompatibilnost pri uporabi v zobni protetiki. Razvojni dosežki so bili vzpodbudni, tako v proizvodnji kot v uporabi.

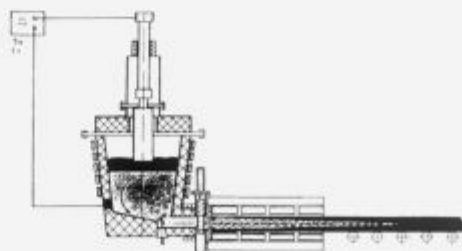
2. Današnje tehnološke in proizvodne možnosti

Z najmodernejšo napravo visoke tehnologije za horizontalno kontinuirno litje tankih palic³ v pilotni proizvodnji Metalurškega inštituta so se v letu 1990 odprle nove tehnološke možnosti za mednarodno konkurenčno proizvodnjo tudi na področju dentalnih superzlitin⁴.

Taljenje zlitine poteka v indukcijski peči z varovalno atmos-

fero ob prepihanju taline s čistim argonom. Kontinuirno litje poteka na napravi s tremi žilami (slika 1).

Dolge palice se brusijo, razrezuje na 5 g valjčke, polira, označuje in pakira z navodili za uporabo.



Slika 1. Shema postopka horizontalnega kontinuirnega litja (HKL) tankih palic³

Figure 1. Schematic presentation of horizontal continuous casting process for fine rods³

Razvoj proizvodnje na novih napravah je bil učinkovit in uspešen.

V okviru mednarodne kooperacije z že obstoječo zaščito patentov ter blagovnih znamk na svetovnem trgu je naš izvoz izdelkov iz teh zlitin že v drugem letu presegel količino ene tone malih valjkov, kooperacijski dogovor pa omogoča tudi oskrbo domačega tržišča.

Ministrstvo za znanost in tehnologijo RS je razvoj te domače izvozne usmerjene proizvodnje visokovrednih izdelkov podprlo s sofinanciranjem projekta industrijsko-razvojnih raziskav v dveh delih:

Prvi del obsega dentalne superzlitine na osnovi niklja (Ni-Cr-Mo) in je že zaključen. Zato te zlitine in njihove uporabne lastnosti predstavljamo.

Drugi del projekta se nanaša na kobaltove (Co-Cr-Mo) dentalne zlitine, ki se sicer tudi že proizvajajo, nekatere raziskave iz programa projekta pa še potekajo. Zato bomo to skupino zlitin predstavili v II. delu članka po zaključku raziskovalnega projekta.

3. Dentalne superzlitine na osnovi niklja

Pri izbiri in oceni uporabnosti zlitin v ustnem okolju je pomembno poznati njihovo stabilnost in biokompatibilnost. Korozijski pojavi s tvorbo netopnih korozijskih produktov so specifičen problem, ki ga je treba z zagotavljanjem lastnosti zlitine celovito obvladati. Ni-Cr-Mo in Co-Cr-Mo zlitine so realne tehnične in pomembne ekonomske alternative klasičnim visoko plemenitim zlitinam, s katerimi lahko obstojnost neposredno primerjamo.

Pasivnost je v bistvu ugoden rezultat interakcij določenih kovinskih zlitin z okoljem, pri čemer nastane nevidljiv film debeline nekaj atomskih plasti, ki je sposoben "izolirati" material od agresivnega okolja, ki ga obdaja.

Pasivnost se doseže pri teh zlitinah s kritičnimi količinami kinetsko aktivnih elementov Cr in Mo. To je mogoče "kalibrirati in usmerjati" z ustrezno sestavo in procesiranjem, da bi dosegli

čimboljše rezultate, tako glede odpornosti proti spremembam v agresivnih medijih, kakor tudi glede hitrosti samoceljenja poškodb pasivacijskega filma ob zunanjih erozijskih in/ali mehanskih vplivih.

Osnovne lastnosti dokazujejo, da je razvoj Ni-Cr-Mo zlitine omogočil nadomestitev plemenitih zlitin. Najvišja kinetična plemenitost je dosežena s pasivacijskimi fenomeni ob zagotavljanju primerne oblikovalnosti, obdelovalnosti, ustreznih mehanskih lastnosti in dobre kovinsko-porcelanske adhezivnosti. Alternativne zlitine predstavljajo celo določene tehnične prednosti, ki poudarijo ekonomske razloge za uveljavitev v primerjavi s plemenitimi zlitinami. Biokompatibilnost zagotavlja odlična pasivnost zlitine v ustnem okolju.

Z Ni-Cr-Mo zlitinami so bile opravljene obsežne primerjalne raziskave, ki so dale odlične rezultate posebno glede stabilnosti teh zlitin v ustnem okolju^{5,6}.

Treba je poudariti, da še ne obstaja prava in ustrezna normativa glede uporabe dentalnih zlitin. Obstajajo le avtoritativni napotki nekaterih vodilnih svetovnih proizvajalcev.

Na svetovnem trgu je veliko število komercialnih imen, ki predstavljajo zelo diferencirane Ni-Cr-Mo zlitine tako po kemijski sestavi, kakor tudi po širokem spektru fizikalnih in kemijskih lastnosti ter odpornosti proti koroziji v ustnem okolju.

Superzlitina, ki jo predstavljamo v dveh razvojnih variantah za kovinsko-porcelansko tehniko pod imenom **MILDENT 1/CSM 01** in **MILDENT 11/CSM 11**, je na svetovnem tržišču uveljavljena pod zaščitno znamko **BIOMATE[®]-C** za fiksno protetiko in spada v skupino Ni-Cr-Mo-dentalnih zlitin.

3.1 Najpomembnejše uporabne lastnosti

Pregled najpomembnejših lastnosti je podan v **tabeli 1**, dodatno pa zlitino predstavljamo z rezultati in ugotovitvami obsežnih mednarodnih raziskav.

Izbior nikljeve osnove, kateri se dodajajo elementi, ki so kinetično aktivni pri zagotavljanju popolne pasivnosti in pomembni za metalurško tehnološke značilnosti ter doseganje

Tabela 1. Pregled lastnosti Ni-Cr-Mo dentalne zlitine

| | Varianta A MILDENT 1/CSM 01 | Varianta B MILDENT 11/CSM 11 |
|--|---|--|
| Kemijska sestava v % | 65% Ni 24% Cr 7% Mo max.0,02% C 3,3% Si 0,4% B 0,05% Ce max 0,06% N brez Be, Ga, Cd, Pb | 62% Ni 25% Cr 9,5% Mo max.0,02% C 3,3% Si Al+Cu+Mn+Fe = max.1% brez Be, Ga, Cd, Pb |
| Mehanske lastnosti | | |
| - Natezna trdnost R _m | 500-600 N/mm ² | 550-650 N/mm ² |
| - Meja razteznosti R _{p0,2} | 300-450 N/mm ² | 350-460 N/mm ² |
| - Raztezek A | 8-15 % | 5-10 % |
| - Kontrakcija Z | 6-12 % | 4-10 % |
| - Trdota HV ₃₀ | 220-280 | 250-300 |
| Talilno območje (solidus-likvidus) | 1150-1280° C | 1200-1320° C |
| Temperatura litja | 1290-1380° C | 1330-1420° C |
| Gostota | 8,1 g/cm ³ | 8,2 g/cm ³ |
| Linearni Termični Koeficient Raztezanja | LTRK v območju 20° C - 600° C | |
| | 14,6 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | 14,2 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| Korozijska hitrost | (4+6) x 10 ⁻⁴ mm/leto | |
| Sprostitvev niklja: | pri 37° C v umetni slini po Ringerju | |
| - surov ulitek | po 30 dneh 7 µg/cm ² | |
| - polirano in žarjeno | po 30 dneh 0,35 µg/cm ² | |

fizikalnih in tehničnih lastnosti, je bil načrtovan na osnovah znanstvene literature tega področja⁴. Velik del raziskav je bil opravljen tudi na področju praktične uporabnosti^{5,7}.

Weber⁸ na osnovi kliničnih analiz za Ni-Cr zlitine zaključuje, da mnenja o toksikološki nevarnosti uporabe nedragocenih korozivno obstojnih dentalnih zlitin niso osnovana. Tudi testiranja na področju alergije pacientov na Co in Ni so dala ugodne rezultate za zlitino na osnovi Ni-Cr⁹.

Simonpaoli¹⁰ poroča, da na Univerzitetni kliniki v Parizu od leta 1968 zlitina Ni-Cr ni izzvala nobenega primera reakcije alergije.

Tudi Moffa¹¹ ugotavlja, da ni nobenega objektivnega zadržka za uporabo Ni-Cr zlitine, kar potrjuje tudi Spiechowicz¹² na osnovi kontrole eventualnih pojavov alergije za milijone uporabljenih Ni-Cr protez na Poljskem.

Meyer¹³ dodatno poroča, da so zlitine na osnovi Ni z dodatki Cr, Mo in Mn zelo pasivne in je tako zmanjšana nevarnost galvanskih problemov z drugimi dragocenimi zlitinami v ustni votlini. Tudi ta ugotovitev je zelo pomembna.

Berilij je element, ki je prisoten v mnogih starejših dentalnih zlitinah ameriškega izvora na osnovi Ni-Cr. Nekatere zlitine ga vsebujejo 1,6 - 2,0 utežna odstotka. To ob nizki gostoti (1,85 g/cm³) pomeni, da je berilija v takem primeru kar 10% atomov zlitine. To močno vpliva na obnašanje med obdelavo in uporabo. Berilij ugodno vpliva na obdelovalnost, zmanjšuje talilni interval in površinsko napetost. To je ugodno pri izdelavi kompleksnih ulitih baz in fiksnih konstrukcij protez. Prispeva tudi adhezivnosti med kovino in porcelansko maso, žal pa je že dolgo znano, da je berilij tudi kancerogen.

V zakonodaji nekaterih držav so predpisane omejitve Be v delovnem okolju 0,002 mg/m³.

Zaradi toksičnosti berilija je ta v specifikaciji naše zlitine popolnoma izključen skupaj z drugimi nevarnimi elementi (Ga, Cd, Pb). Ugodne metalurške vplive berilija nadomeščajo drugi odnosi elementov v zlitini.

3.2 Biokompatibilnost

Ob pomanjkanju kvalifikacijskih testov in standardov se mora zlitina dobro obnašati v medijih, ki simulirajo pogoje v ustih. Poročajo o odlični korelaciji med testi v simuliranih pogojih¹⁴ in zanimiva je splošna ugotovitev, da je bilo obnašanje "v živo" boljše kot v simulacijskih testih¹⁵.

Za ovrednotenje pasivnosti zlitin obstajajo različne elektrokemijske metode. Največ se uporabljajo metode potenciostatskega preizkušanja pri konstantnem potencialu ali pri potencialu, ki se v toku časa spreminja. To imenujemo potenciodinamično preizkušanje pri določeni hitrosti sprememb.

Zlitina MILDENT 1/CSM 01 je pri tovrstnem preizkusu v umetni slini pri 37°C po Ringerju^{4,5,7} pokazala odlično obstojnost.

3.3 Polarizacijska odpornost

Z motenjem ravnotežnega potenciala med kovino in umetno slino po Ringerju je mogoče določiti polarizacijsko odpornost Rp zlitine. Ta količina je obratno sorazmerna trenutni korozivski hitrosti.

Rp merimo v kΩ/cm² in izvršena je bila primerjava sedmih komercialnih zlitin⁴, med katerimi je bila z vrednostjo Rp = 430 po 10 minutah zlitina BIOMATE^R-C najodpornjša.

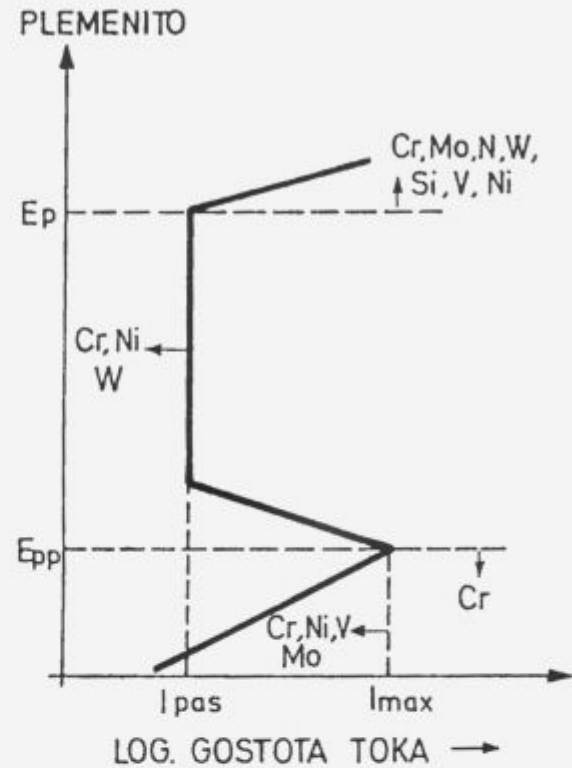
Zanimivo je poudariti, da po 24 urah potapljanja postane vrednost Rp za zlitino BIOMATE^R-C večja od 10⁶ ohm/cm², kar pomeni skoraj popolno pasivnost.

3.4 Potenciodinamične elektrokemijske študije

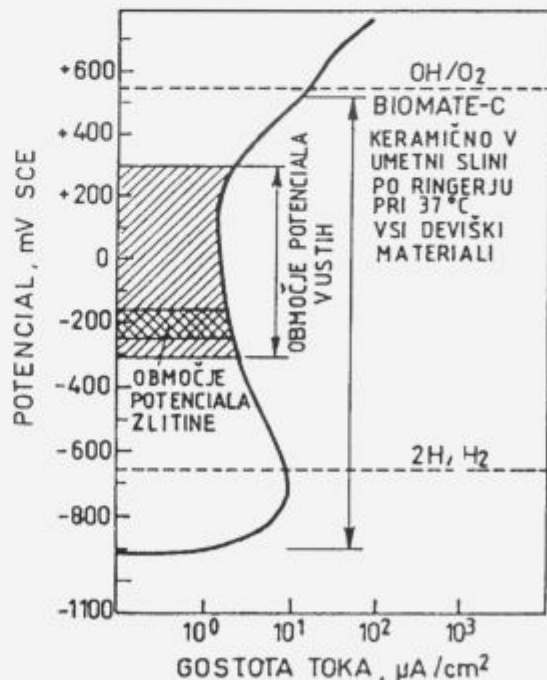
S potenciodinamično metodo je mogoče vrednotenje korozijskega obnašanja zlitin za določeno okolje v odvisnosti od

potenciala in primerjava različnih materialov na osnovi relativnih karakteristik "napetost-tok"^{16*}.

Slika 2A kaže shematično vplive elementov v sestavi zlitine na karakteristike potenciodinamične krivulje, slika 2B pa potenciodinamično krivuljo za zlitino BIOMATE^R-C^{4,5,7}.



Slika 2A. Potenciodinamična krivulja-shema
Figure 2A. Potentiodynamic curve-schematic



Slika 2B. Potenciodinamična krivulja zlitine BIOMATE^R-C v slini po Ringer-ju pri 37°C
Figure 2B. Potentiodynamic curve for the BIOMATE^R-C alloy in the saliva according to Ringer⁴, at 37°C

Pasivacijski tok je merilo "kakovosti" pasivacijskega filma. Film je toliko bolj pasiven, kolikor je pasivacijski tok manjši. **Vrh toka** na krivulji ponazarja težavnost tvorbe pasivacijskega filma določene zlitine. **Področje pasivacijskega potenciala** je izredno široko. Krivulja predstavlja za strokovnjaka odlično kvantitativno primerjalno osnovo.

Omenjeni dejavniki označujejo odlično stabilnost lastnosti zlitine BIOMATE[®]-C v uporabi, ker zlitina s svojo sestavo dosega značilni optimum navedenih elektrokemičnih parametrov. Prav ti odločajo o korozijski obstojnosti zlitine v določenem okolju uporabe, ki smo ga simulirali. Te krivulje so primerjali s tistimi za plemenite zlitine in razlika med raziskovano Ni-Cr-Mo zlitino in platino v pomembnem območju potencialov je komaj opazna.

3.5 Meritve sproščanja niklja

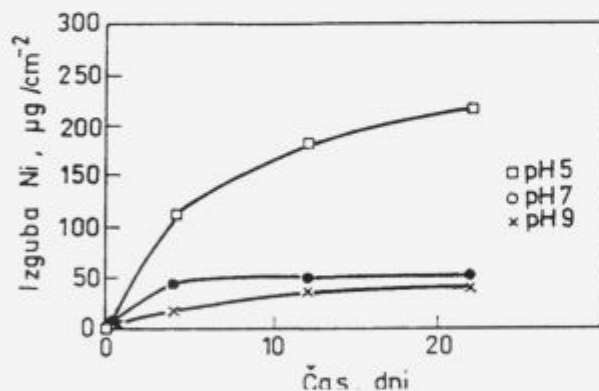
Za kvantitativno primerjavo obnašanja superzlitine na osnovi niklja v okolju ustne votline so bile opravljene meritve sproščanja Ni²⁺ v raztopini umetne slin po Ringer-ju pri temperaturi 37°C.

Izbrani so bili trije pH nivoji slin:

- pH 5 simulira pogoje infekcije,
- pH 7 simulira normalne fiziološke pogoje in
- pH 8 simulira pogoje oteklina.

Vzorce so potopili v Ringerjevo raztopino v kemično inertnih posodah, ki so bile vzdrževane v vodi na temperaturi 37°C. Majhne količine raztopine za določanje Ni²⁺ s pomočjo plazma emisijske spektrometrije so odvzeli v določenih intervalih po metodi, ki omogoča določanje 0,1 ppm Ni v raztopini. Meritve so zelo selektivne in kažejo odlične lastnosti preiskovane Ni-zlitine.

Na slikah 3 in 4 so prikazane krivulje sproščanja Ni²⁺ v toku časa¹⁷ in to za lito stanje.



Slika 3. Sproščanje Ni²⁺ iz komercialne zlitine 22Cr6MoSiB v litem stanju, izpostavljene umetni slini pri 37°C, za različne pH. Komercialni ulitek

Figure 3. Commercial 22Cr6MoSiB alloy, as-cast. Liberation of Ni²⁺ from the commercial alloy, exposed to synthetic saliva at 37°C and various pH. Commercial casting

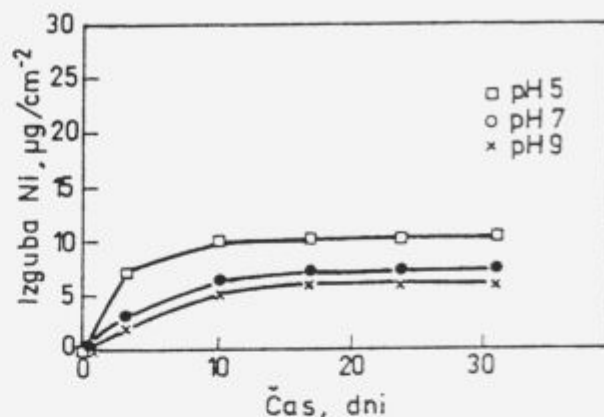
Toplotna obdelava z žarjenjem porcelanske mase ima močan vpliv na homogenizacijo lite mikrostrukture.

Sproščanje Ni²⁺ iz zlitine BIOMATE[®]-C pri implantaciji je omejeno na približno 0,35 milijoninke grama na kvadratni centimeter izpostavljene kovinske površine po enem mesecu v umetni slini v normalnih fizioloških pogojih (pH = 7). Iz slike 6 je razvidno, da sproščanje poteka pretežno v prvih 8-10 dneh, kasneje pa to ni več pomembno.

Največje merjeno sproščanje na kvadratni centimeter in sicer 0,1 µg/dan za žarjeno in polirano zlitino po 2 - 3 dneh izpostavljanja slini je popolnoma nepomembno v primerjavi s 300 - 400 µg, ki jih dnevno absorbiramo z dihanjem in s hrano^{18,19}.

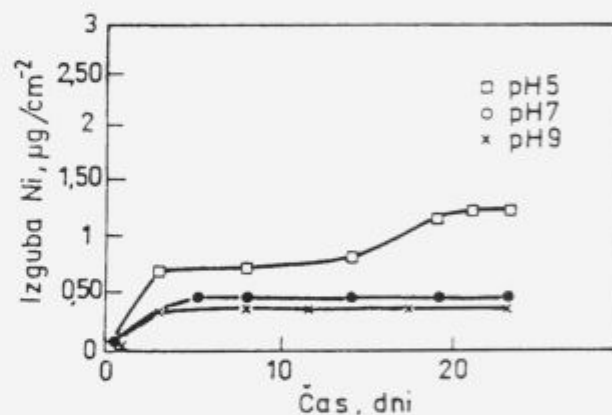
Slika 5 prikazuje to sproščanje Ni²⁺ pri uporabi "v živo".

Slika 6 pa na osnovi podatkov iz slike 5 prikazuje sproščanje Ni²⁺ na dan.



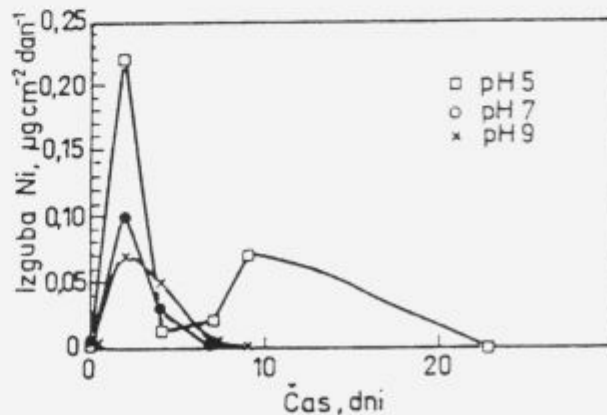
Slika 4. Sproščanje Ni²⁺ iz zlitine BIOMATE[®]-C v litem stanju, izpostavljene umetni slini pri 37°C, za različne pH. Komercialni ulitek

Figure 4. BIOMATE-C, alloy as cast. Liberation of Ni²⁺ from the BIOMATE[®]-C alloy, exposed to synthetic saliva at 37°C and various pH. Commercial casting



Slika 5. Sproščanje Ni²⁺ iz zlitine BIOMATE[®]-C, žarjene in polirane, izpostavljene umetni slini pri 37°C, za različne pH. Pripravljeno za uporabo "v živo".

Figure 5. BIOMATE-C, fritted and polished. Liberation of Ni²⁺ from the BIOMATE[®]-C alloy, exposed to synthetic saliva at 37°C and various pH. Prepared for "live" application



Slika 6. BIOMATE[®]-C, žarjena in polirana. Dnevno sproščanje Ni²⁺ določeno iz krivulj na sliki 5

Figure 6. BIOMATE-C, fritted and polished. Liberation of Ni²⁺ per day, determined from curves in Fig. 5

Pri stalnem izvoru niklja moramo upoštevati vodo, prehranske artikle (olje, margarina, sadje, zelenjava itd.) in sproščanje niklja iz pribora za pripravo in uporabo hrane. Ta je v veliki meri iz nerjavnih jekel, ki vsebujejo poprečno 10-12% Ni.

Absorpcija z vdihavanjem je v glavnem povezana z industrijskimi plini, z motorji, dimom in tobakom. Poleg tega pa je nikelj prisoten v mnogih drugih predmetih, s katerimi prihaja človeško telo v stik.

Vse to je v razumljivi zvezi z vsem, kar smo že omenili glede alergije na dentalne izdelke iz Ni-Cr-Mo korozijsko obstojnih zlitin, ki ne pride do izraza niti pri bolnikih, ki so sicer alergični na nikelj⁷.

Toplotna obdelava s peko porcelana močno vpliva na homogenizacijo lite mikrostrukture, kar izboljšuje kemične lastnosti.

3.6 Adhezija med kovino in porcelanom

Parameter, ki ima odločilno vlogo pri lastnostih, katere pomembno kvalificirajo uporabnost dentalne zlitine za fiksno protetiko, je **linearni termični razteznostni koeficient (LTRK)**. Ta predstavlja fizikalno lastnost zlitine in merilo "kompatibilnosti" zlitine s porcelanom, ki odloča o tem, kako zdrave in trajne so konstrukcije fiksnih protez.

Karakteristična koeficienta obeh uporabljenih materialov, zlitine in porcelanske mase morata biti optimalno usklajena.

Na osnovi opravljenih raziskav o vplivih posameznih elementov v kemični sestavi znamo optimirati sestavo zlitine za doseganje potrebnih razteznostnih koeficientov. Glavni trije elementi Ni, Cr in Mo so seveda odločilni, jakost njihovega vpliva pa se izraža zelo različno.

Zlitine, ki se uporabljajo za fiksno protetiko, imajo med 20°C in 600°C LTRK v širokem območju (13,8 + 15,5) 10⁻⁶ K⁻¹, za posamezne kombinacije pa mora biti LTRK zlitine optimalno prilagojen in čim bližje določeni ciljani vrednosti za uporabljeno porcelansko maso.

Ustrezni razteznostni koeficient je odločilnega pomena pri zagotavljanju adhezije med kovino in porcelanom, ni pa zadosten kriterij za zagotovitev maksimalne adhezije. Ta je odvisna od vrste in kakovosti kemično-difuzijske vezi med komponentama. Oksidi in sledovi določenih elementov v zlitini odločilno vplivajo na stično površino v ciklusih peke porcelana.

Posebne študije so pokazale, kakšna je vez med porcelanom in superzlitino BIOMATE[®]-C v toku žganja pri cca 950°C⁸. Z elektronsko mikroskopijo in XPS spektrometrijo so bile opravljene obsežne raziskave z meritvami koncentracijskih profilov pomembnih kemijskih elementov, ki medsebojno difundirajo med porcelanom in zlitino ter zagotavljajo popolno adhezijo⁹.

Edina poznana specificirana zahteva se nanaša na dragocene zlitine za porcelan (ADA nr.38) in predpisuje dimenzijske spremembe med 0,61% in 0,71% v temperaturnem intervalu 25-500°C. Naša zlitina dosega dimenzijske spremembe v tem območju 0,67%, torej zagotavlja kompatibilnost tudi s porcelanom, ki se uporablja za dragocene zlitine po normativu v specifikaciji ADA nr. 38.

3.7 Odpornost proti oksidaciji

Optimalna kemijska sestava zlitine zagotavlja, da na temperaturi peke porcelana, ob primernem delu ne pride do neestetskega zelenkastočrnega obarvanja porcelanskih plasti.

4. Sklepne misli

Za dentalna dela visoke kakovosti z novim alternativnim materialom na področju fiksne protetike so dane realne možnosti.

Optimalna kemijska sestava zlitine zagotavlja, da se na temperaturi peke porcelana ob primernem delu porcelanske plasti ne obarvajo zelenkasto.

Rezultati eksperimentov kažejo, da nikljeva zlitina, izdelana z napredno visoko tehnologijo, zagotavlja optimalno kombinacijo najpomembnejših fizikalnih, adhezijskih, mehanskih, kemičnih in antikorozijskih lastnosti ter biokompatibilnosti.

Drugi del članka o razvoju dentalnih zlitin na osnovi Co-Cr-Mo bo objavljen kot nadaljevanje.

5. Zahvale

Raziskave je v okviru industrijsko-razvojnih projektov sofinanciralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo na osnovi prijave MIL-PP d.o.o., podjetja za razvoj in proizvodnjo specialnih zlitin, LJUBLJANA s sodelovanjem Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, LJUBLJANA.

Za raziskovalno-razvojno sodelovanje in trženje se zahvaljujemo inštitutu Centro Sviluppo Materiali, Roma, Italia, pri čemer se je za učinkovito sodelovanje zavzemal posebno Dr.Ing. Alberto Tamba.

Za dragocene strokovne nasvete in predstavitev domače proizvodnje dentalnih zlitin v Zobozdravstvenem vestniku se posebej zahvaljujemo prof. dr. Rajku Sedeju in prof.dr. Ljubu Marionu iz Univezitetne stomatološke klinike in Uredništva Zobozdravstvenega vestnika.

LITERATURA:

1. Sedej R., B. Breskvar, D. Gnidovec, M. Kališnik, L. Marion: RAZISKAVA DOMAČIH Co-Cr-Mo ZLITIN NA BOKOMPATIBILNOST, Medicinska fakulteta Univerze v Ljubljani, Katedra za stomatološko protetiko, M 329/1244-79, 1980.
2. Breskvar B., D. Gnidovec, F. Vodopivec, R. Sedej: TEHNOLOGIJA IZDELAVE SUPERZLITIN, Poročilo SŽ-Metalurškega inštituta v Ljubljani št. 85-072, april 1986.
3. Rodič J.: SKRAJŠEVANJE TEHNOLOŠKEGA POSTOPKA OD TALINE DO ŽICE, Železarski zbornik 22, 4., 1988, str. 101-109.
4. Rodič J., K. Habijan, M. Strohmatier, A. Osojnik, A. Rodič, J. Žvokelj: RAZVOJ HORIZONTALNEGA KONTI-LITJA (HKL) DENTALNIH SUPERZLITIN, Poročilo RR naloge po pogodbi 42-0389 Ministrstva za znanost in tehnologijo RS.
5. Tamba A., S. Fioravanti: NEW Ni-base DENTAL SUPER-ALLOY FOR CERAMO-METAL RESTORATIONS - Int. Conf. Evolution of Advanced Materials, AIM-ASM, Milano, May 31-June 2, 1989, p.p. 583-590.
6. Craig R.G., W.J.O'Brien, J.M. Powers: DENTAL MATERIALS-PROPERTIES AND MANIPULATION" 2 ed., c.v. Mosby Co., St.Luis 1979.
7. Tamba A., S. Fioravanti: SUPERLEGHE DELLA LINEA BIOMATE[®] PER IMPIEGHI DENTALI, izdaja Centro Sviluppo Materiali, Roma.
8. Weber H.: EDELMETALLFREIE (NEM) KRONENBRÜCKEN UND GESCHIEBEPROTHETIK, Quintessenz, Berlin 1985, p. 215.
9. Ibidem p. 221.
10. Nora S., Y. Simonpaoli: Le Chirurgien Dentiste de France 54, No. 282, Sept 1984.
11. Moffa J.P., J. Ada: 104, 501 (1982).
12. Spiechowicz E.: 4th Congress European Prosthodontic Ass., Warsaw, Poland, 1980.
13. Meyer J.M.: Corr. Sci. 17, 971 (1977).

14. Laub L.W., J.W. Stanford: Gold Bull. **14**, 13 (1981).
15. Nagay K.: "Dental Materials Research" Ed. G. Dickson and J.M. Cassel, 201, 1972, Washington D.C., National Bureau of Standards.
16. Corso P.P. Jr., R.M. German, H.D. Simmons Jr.: J. Dent. Res. **64**, 854 (1985).
17. Degrange M., M. Sadoun, B. Oudard: Etude de la Faculté de Chirurgie Dentaire, Paris V.
18. Louria D.B., M.M. Joselow, A.A. Browder: Ann. Inter. Med. **76**, 307 (1972).
19. Schroder H.A., J.J. Balasse, I.H. Tipton: J. Chronic. Dis. **15**, 51 (1962).



DODAJNI MATERIALI ZA VARJENJE



Dobri varilci

uporabljajo naše dodatne materiale za varjenje že 50 let

 ŽELEZARNA JESENICE
FI PROM

64270 Jesenice, Cesta železarjev 8
telex: 37219, 37212 SI ŽELJSN

Telefax: 064/861-442, 861-412
Telefon: 064/861-441
Int. tel.: 28-02, 27-43