

Printani titan-keramički protetski rad nošen dentalnim implantatima

Štetić, Sandra

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:127:862558>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 3.0 Unported](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-18**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb School of Dental Medicine Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
STOMATOLOŠKI FAKULTET

Sandra Štetić

**PRINTANI TITAN-KERAMIČKI PROTETSKI
RAD NOŠEN DENTALNIM IMPLANTATIMA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2018. godina

Rad je ostvaren na Zavodu za mobilnu protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditelj rada je izv. prof. dr. sc. Robert Čelić dr.dent.med. u zvanju izvanrednog profesora na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Lektor hrvatskog jezika: Tomislav Salopek, profesor hrvatskoga jezika

Lektor engleskog jezika: Irena Smolčec, profesor engleskoga i njemačkoga jezika

Sastav Povjerenstva za obranu diplomskog rada:

- 1.
- 2.
- 3.

Datum obrane rada:

Rad sadrži: 58 stranica

21 slika

5 tablica

1 CD

Sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu izvorni su doprinos autora diplomskog rada, osim ako nije drugačije navedeno. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos, kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija odnosno propusta u navođenju njihovog podrijetla.

Zahvaljujem svojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Robertu Čeliću na pruženoj stručnoj pomoći i savjetima prilikom pisanja ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci tijekom studiranja.

Printani titan-keramički protetski rad nošen dentalnim implantatima

Sažetak

Titan i legure titana se već više od trideset godina koriste u dentalnoj medicini za izradu implantata i protetskih radova. Razlog tome su izvrsna mehanička svojstva, otpornost na koroziju te biokompatibilnosti kojima on može u potpunosti zamijeniti primjenu tradicionalnih slitina u modernoj stomatologiji. Unatoč navedenim prednostima titan ima i neke nedostatke kao što su niski modul elastičnosti, visoko talište, visoka reaktivnost taline s kisikom, nemogućnost ostvarivanja kvalitetne veze između osnovne konstrukcije iz titana i obložne keramike te komplicirani i skupi proizvodni proces. Zbog toga je bilo potrebno napraviti promjene u tehnologiji dobivanja i obradbe titana, poticanjem razvoj novih metoda. Daljnja klinička i laboratorijska istraživanja dovela su do nastanka poboljšane tehnologije izrade i ekonomičnosti primjene titana u stomatološkoj praksi.

U suvremenoj stomatološkoj protetici postoje četiri različite tehnologije proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana i titanskih legura: lijevanje, glodanje, erozija iskrom i lasersko oblikovanje (metalurgija praha). Metalurgija praha čini sastavni dio moderne industrijske proizvodnje i sve više se primjenjuje u dentalnoj medicini za obradu titana, jer se na taj način zaobilaze i uklanjaju problemi vezani za njegovu proizvodnju.

Napretkom i razvojem novih tehnologija osmišljen je 3D printer, tehnologija stvaranja fizičkih 3D objekata iz digitalnih podataka. Suvremena stomatologija prati razvoj najnovije tehnologije i primjenjuje ju u kliničkoj praksi, tako da se danas u izradi implantata i protetskih radova sve češće koristi metoda 3D printanja. Ona omogućava bržu, kvalitetniju i precizniju izradu te izradu složenijih protetskih radova.

Ključne riječi: Titan; metalurgija praha; 3D printanje

Printed titanium-ceramic prosthetic work on dental implants

Summary

Titanium and titanium alloys have been used for more than thirty years in dental medicine for implant and prostodontic treatment. The reason for this is excellent mechanical characteristics, corrosion resistance and biocompatibility which can completely replace the use of traditional alloys in modern dentistry. Despite the above-mentioned advantages, titanium has some shortcomings such as low modulus of elasticity, high melting point, the high reactivity of melts with oxygen, inability to obtain a high-quality bond between the basic structure of titanium and veneering ceramics and a complicated and expensive manufacturing process. Therefore, it was necessary to make changes in the technology of processing and treatment of titanium by encouraging the development and laboratory research of new methods.

In modern dental prosthetics, there are four different technologies for the production of metal basic structures of titanium and titanium alloys: moulding, milling, spark erosion and laser shaping (powder metallurgy). Powder metallurgy is an integral part of the modern industrial production and is increasingly being applied in dental medicine for titanium processing because it avoids and eliminates problems related to its production.

By advancing and developing new technologies, 3D printer, a technology for creating 3D physical objects from digital data, is designed. Contemporary dentistry follows the development of the latest technology and applies it to clinical practice, so today the use of the 3D printing method is increasingly used in implant and prosthetic works. It enables faster, more better and more precise production as well as more complex prostodontic treatment.

Key words: Titanium; powder metallurgy; 3D printing

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. UPOTREBA TITANA I LEGURA TITANA U DENTALNOJ MEDICINI..... | 4 |
| 2.1. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva titana | 6 |
| 2.2. Legure titana..... | 8 |
| 2.3. Obrada titana | 11 |
| 2.3.1. Lijevanje..... | 11 |
| 2.3.2. Veza između titana i keramike | 13 |
| 2.3.3. Glodanje | 15 |
| 2.3.4. Erozija iskrom | 16 |
| 2.3.5. Lasersko oblikovanje..... | 17 |
| 3. 3D PRINTANJE U DENTALNOJ MEDICINI..... | 22 |
| 3.1. Način rada 3D printera | 24 |
| 3.2. Izrada protetskih radova tehnologijom 3D printanja..... | 288 |
| 4. KLINIČKI PRIKAZ SLUČAJA | 30 |
| 5. RASPRAVA..... | 40 |
| 6. ZAKLJUČAK | 43 |
| 7. LITERATURA..... | 45 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 49 |

Popis skraćenica:

3D – trodimenzionalni sustav

Al₂O₃-keramika – aluminij-oksidi-keramika

c - specifični toplinski kapacitet

CAD – računalom potpomognuto oblikovanje (eng. Computer Aided Design)

CAD/CAM – računalom potpomognuto oblikovanje/računalno potpomognuta izrada (eng. Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing)

Co-Cr-Mo – kobalt-krom-molibden

CP Ti - komercijalno čisti titan

E - modul elastičnosti

EDM - erozimat (eng. electric discharge machining)

EI - elongacija/istežljivost

HA-keramika – hidroksil-apatit-keramika

HDH - hidrogeniranja-dehidrogeniranja

itd. - i tako dalje

KTI - koeficijent termičke istežljivosti

m - metar

MPa - megapaskal

NNS - near net shapes

npr. - na primjer

°C - Celzijusevi stupnjevi

PM - metalurgija praha

sl. - slično

STL – format datoteke porijeklom iz stereolitografskog CAD softvera (eng. stereolithography)

sur. – suradnici

TkF-keramika – tri-kalcij-fosfat-keramika

TS - vlačna čvrstoća (eng. Tensile strength)

Tt - talište

Tv - vrelište

tzv. - takozvani

WEDM - erozimat sa žicom (eng. wire electric discharge machining)

α - koeficijent linearnog istezanja

γ - specifična masa

λ - koeficijent toplinske vodljivosti

ρ - gustoća

1. UVOD

Danas dentalna medicina, kao znanstvena disciplina i profesija, konstantno napreduje i teži poboljšanju kvalitete života pacijenta, a veliku ulogu u tome imaju brojna tehnološka dostignuća koja se implementiraju u sva područja djelatnosti, pa tako i u stomatološku protetiku. Moderna stomatološka protetika temelji se na visokim estetskim i funkcijskim zahtjevima, koje ostvaruje zamjenom ili nadoknadom oštećenih/izgubljenih zubnih struktura. Pronalazak, razvoj i primjena materijala koji bi zamijenili izgubljena tvrda zubna tkiva bio je glavni izazov tijekom razvoja suvremene dentalne medicine. Uvjeti koji se postavljaju prilikom njihovog razvoja i odabira su biokompatibilnost, trajnost, dobra mehanička svojstva i zadovoljavajuća estetika (1).

Upotreba kovina u dentalnoj medicini traje već nekoliko stoljeća. Neplemenite legure pojavljuju se u modernoj stomatologiji 1919. godine izradom prve „čelične” proteze. Legure kroma i kobalta, koje se danas najviše koriste, svoj razvoj doživljavaju sredinom 30-ih godina 20. stoljeća. 60-ih godina 20. stoljeća pojavljuju se zamjenske slitine na osnovi paladija i nikla, zbog porasta cijene zlata i pojave dentalne keramike. Njihovom se upotrebom u ustima povećala opasnost od alergijskih i toksičnih reakcija, a za neke slitine koje sadrže metale kao što su nikal ili berilij, utvrđena je i kancerogenost. Time su potaknuta nova istraživanja čiji je cilj bio pronaći slitine s visokom biokompatibilnosti te poboljšanim tehnološkim i mehaničkim svojstvima (2).

Ranih 70-ih godina 20. stoljeća došlo je do naglog razvoja dentalne implantologije te uporabe titana u izradi dentalnih implantata i u maksilofacijalnoj kirurgiji. Biokompatibilnost titana bila je već otprije poznata iz njegove upotrebe u ortopedskoj kirurgiji, a dobra mehanička svojstva iz upotrebe u zrakoplovnoj industriji. Daljnjim istraživanjima nastojalo se iskoristiti titan za širu upotrebu u dentalnoj medicini. Danas se titan i legure titana primjenjuju u nekoliko područja dentalne medicine, a najviše u implantologiji, ortodonciji, endodonciji i protetici. Razlog povećane upotrebe titana, posljednjih nekoliko godina, unutar stomatološke protetike su njegova izvrsna svojstva u smislu biokompatibilnosti, otpornosti na koroziju, dobrih fizičkih i mehaničkih svojstava te povoljna cijena (3).

80-ih godina 20. stoljeća počinje primjena komercijalno čistog titana (CP Ti) kao gradivnog materijala za izradu osnovne konstrukcije u metal-keramičkim sustavima. Daljnjim razvojem CP Ti omogućeno je njegovo šire korištenje i primjena u stomatološkoj protetici. Danas se on koristi u izradi potpunih metalnih krunica i mostova, osnovnih konstrukcija za metal-keramičke nadomjestke, baze djelomičnih proteza, pričvrstke i konstrukcije u

implantoprotetičkoj terapiji. CP Ti ima mehanička svojstva slična ili bolja od plemenitih legura te nikal-krom i kobalt-krom legura koje se inače uobičajeno koriste u stomatološkoj protetici. Karakterizira ga odlična biokompatibilnost, niska sklonost koroziji koja osigurava trajnost nadomjestka te niska gustoća koja osigurava malu težinu protetičkih nadomjestaka (4).

Razvojem i napretkom tehnologije upotreba 3D printera postaje sve češća u izradi dentalnih implantata i u dentalnom laboratoriju prilikom izrade protetskih nadomjestaka, a titan kao biokompatibilni materijal s dobrom otpornosti na koroziju, postaje vrlo čest materijal izbora u izradi suvremenih protetskih radova 3D printanjem. Pri tome se najčešće koristi ($\alpha+\beta$)-legura Ti-6Al-4V. Prednosti ovakvog načina izrade protetskih radova u odnosu na konvencionalni način izrade su manji troškovi proizvodnje sirovina, veća produktivnost, mogućnost kontrole kvalitete modela i prototipa te jasan uvid u tijek postupka dizajniranja. U implantologiji prednost prilikom izrade printanih titanskih implantata u odnosu na konvencionalno izrađene implantate je smanjenje modula elastičnosti čistog titana na vrijednosti slične prirodnoj kosti. Pošto se još uvijek radi o relativno novoj metodi unutar dentalne medicine postoje i određeni nedostaci kao što su nemogućnost izrade većih titanskih radova, ali i veća cijena i teži proces dobivanja u odnosu na druge sirovine (5,6).

2. UPOTREBA TITANA I LEGURA TITANA U DENTALNOJ MEDICINI

Materijali koji se rabe u dentalnoj medicini za izradu implantata i protetskih radova moraju posjedovati određena biološka, mehanička i kemijska svojstva, a pripadaju skupini aloplastičnih, tj. neživih materijala. Takvi se materijali s primjerenom biokompatibilnosti, koji u optimalnim uvjetima postižu interaktivnu vezu s oklinom i ne izazivaju neželjenu reakciju, nazivaju biomaterijalima. U biološkom smislu ne smiju biti karcinogeni, radioaktivni, toksični i uzrokovati upalne ili alergijske reakcije u organizmu, dok u kemijskom smislu moraju biti inertni, netopljivi i otporni na koroziju, a od mehaničkih svojstava moraju pokazivati određenu čvrstoću i elastičnost. Od ostalih svojstava važna je ekonomična cijena, praktična primjena, mogućnost obradivosti i sterilizacije, površina koja omogućava dobru higijenu te rentgenska kontrastnost. Materijali na bazi titana se zbog svojih izvanrednih svojstava posljednjih nekoliko godina učestalije upotrebljavaju i nalaze široku primjenu u raznim granama industrije, uključujući i dentalnu medicinu (7).

U dentalnoj implantologiji najčešće se rabe aloplastični materijali izrađeni od kovine i keramike. Od kovina najčešće se koriste titan i legure titana, kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo), specijalni čelik i tantal, a od keramike aluminij-oksidi-keramika (Al_2O_3 -keramika), hidroksil-apatit-keramika (HA-keramika), tri-kalcij-fosfat-keramika (TkF-keramika) i staklo-keramika. U biološkom smislu najbolji su bioreaktivni materijali (HA-keramika, TkF-keramika, staklo-keramika), zatim bioinertni (Al_2O_3 -keramika, titan, tantal), a najlošija biološka svojstva pokazuju biotolerantni materijali (Co-Cr-Mo, čelik). U mehaničkom smislu najbolje su slitine Co-Cr-Mo i čelik, dok je keramika najslabija. Uzimajući u obzir navedena biološka i mehanička svojstva materijala i njihove obratne gradacije kakvoće, titan i njegove legure su u oba slučaja u središnjoj poziciji te se stoga najčešće primjenjuju. Postoje dvije teorije o vezi između kosti i implantata od titana i titanskih legura. Prva je Bränemarkova teorija koja objašnjava oseointegraciju kao sposobnosti vrlo brze oksidacije podjednako dobro u suhoj i vlažnoj okolini, preko veze između tankog sloja titan-oksida na površini implantata i osteocita i koštanog matriksa. Druga je Weissova teorija koja objašnjava vezu preko stvaranja vezivno-koštanog kolagenog ligamenta sličnom onom između kosti i prirodnog zuba. Danas se površina implantata često oblaže dodatnim spojevima i elementima u svrhu postizanja bioaktivne površine (npr. hidroksiapatit) s ciljem odstranjenja površinskog sloja atoma, skraćanja vremena potrebnog za oseointegraciju i taloženjem novog sloja oksidacijom metala čime se poboljšava veza između kosti i implanata (4,7,8).

U stomatološkoj protetici CP Ti uveden je sredinom 1980-ih godina, a danas se koristi za izradu potpunih metalnih krunica i mostova, osnovnih konstrukcija za metal-keramičke nadomjestke, baze djelomičnih proteza, pričvrstke i konstrukcije u implantoprotetičkoj terapiji. CP Ti ima mehanička svojstva slična ili bolja od plemenitih legura te nikal-krom i kobalt-krom legura koje se uobičajeno koriste u stomatološkoj protetici. Niska gustoća osigurava malu težinu protetičkih nadomjestaka, a odlična biokompatibilnost i niska sklonost koroziji osiguravaju trajnost takvih nadomjestaka (4).

2.1. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva titana

Titan je kemijski element, simbol Ti, atomskog broja 22, atomske mase 47,867 i relativne gustoće 4506 kg/m³. Spada u skupinu prijelaznih metala, čija je karakteristika viševalentnost i sukladno tome se javlja u dvo-, tro- i tetra-valentnom stanju. U prirodnoj izotopnoj smjesi ima pet stabilnih izotopa, a poznati su i nestabilni radioaktivni izotopi. Elementarni titan je polimorfan metal sive boje, nemagnetskih svojstava i nije dobar vodič topline i elektriciteta. U hladnom stanju je krhak, a ugrijan do užarenosti je kovak i lako se izvlači u žicu. Karakteristično svojstvo titana je visoka temperatura taljenja koja iznosi 1670°C, što je oko 400°C iznad točke taljenja čelika. Ima stabilna mehanička svojstva u temperaturnom intervalu od 200°C do 600°C, lagan je, a zbog male gustoće ima veliki omjer mehaničke otpornosti i mase. Kisik, dušik i vodik, koji se nalaze u okolnoj atmosferi ili na površini materijala u spojevima i pri povišenim temperaturama (iznad 200 °C, a posebno iznad 400°C), ulaze u titan u malim količinama i povećavaju njegovu čvrstoću, ali i krhkost. U usporedbi s čelikom i aluminijem, titan s vlačnom čvrstoćom od 250 do 700 N/mm² je ekvivalentan čvrstoći većine legura čelika, ali mu je gustoća oko 40% manja od gustoće čelika, dok mu je čvrstoća dva puta veća od čvrstoće aluminija. Zbog male vrijednosti koeficijenta linearnog istezanja i koeficijenta toplinske vodljivosti ima relativno male zaostale deformacije nakon zavarivanja. Prilikom taljenja brzo reagira s kisikom. Vrijeme oksidacije iznosi 10⁻³ sekunde, nakon čega mu se reaktivnost smanjuje na minimum. Zbog brzine reakcije oksidacija se stvara samo na površini titana, zbog čega se površinski sloj debljine 1-2 nm pretvara u titan-dioksid. Taj sloj titan-dioksida nije homogen, tvrđi je od čistoga titana, dovodi do veće lomljivosti i postupnoga nastanka mikropukotina, a poznat je pod nazivom *α-case* sloj. Nakon četiri godine debljina tog sloja može iznositi i do 25 nm (2,8-10). U tablici 1. prikazana su svojstva titana.

Tablica 1. Svojstva titana (preuzeto i modificirano iz 8 i 10).

| | |
|--|---------|
| T_t - Talište [$^{\circ}\text{C}$] | 1668 |
| T_v - Vrelište [$^{\circ}\text{C}$] | 3260 |
| ρ - Gustoća [kg m^{-3}] | 4500 |
| γ - Specifična masa (20°C) [g cm^{-3}] | 4,51 |
| α - Koeficijent linearnog istezanja ($0-100^{\circ}\text{C}$) [10^{-6}K^{-1}] | 8,5 |
| λ - Koeficijent toplinske vodljivosti ($0-100^{\circ}\text{C}$) [$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$] | 16,75 |
| c - Specifični toplinski kapacitet ($0-100^{\circ}\text{C}$) [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] | 616 |
| E - Modul elastičnosti (20°C) [MPa] | 108000 |
| EI - Elongacija/Istezljivost [%] | >10 |
| TS - Vlačna čvrstoća (eng. Tensile strength) [N mm^{-2}] | 250-700 |

U nezagrijanom stanju titan ne reagira s anorganskim kiselinama i vrućim lužinama, ali se pri povišenoj temperaturi otapa u koncentriranoj fluoridnoj, klorovodičnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini i reagira s četiri organske kiseline: mravljom, oksalnom, trikloroocetnom i trifluoroocetnom kiselinom (8).

Titanovo kemijsko ponašanje pokazuje sličnosti sa silicijem i cirkonijem. Titan, cirkonij i hafnij pripadaju četvrtoj skupini prijelaznih elemenata u kojoj cirkonij i hafnij pokazuju veću međusobnu sličnost u odnosu na titan. Tališta i vrelišta ovih elemenata rastu u skupini prema dolje, od titana do hafnija, što je u skladu s jakošću veze između atoma u elementarnom stanju. Prva energija ionizacije kod sva tri elementa je prilično niska, međutim velike vrijednosti za četvrtu energiju ionizacije, zajedno s ostalim energijama, pokazuju da se realno ne može očekivati postojanje iona s četiri pozitivna naboja i ne postoje ni kod jednog od ovih elemenata niti u čvrstom agregatnom stanju, niti u vodenim otopinama. Na temelju standardnih redoks-potencijala pretpostavilo bi se da su ovi elementi jako reaktivni, ali nisu jer lako prelaze u pasivno stanje i otporni su prema raznim korozivskim utjecajima, osobito titan. Titan ima jak afinitet prema kisiku i kod niskih temperatura na njegovoj se površini stvara tanki oksidni sloj koji mu daje odličnu korozivsku otpornost na uvjete u atmosferi, slatkoj i slanoj vodi, otopinama soli i razrijeđenim otopinama kiselina i lužina. Koncentrirana klorovodična i sumporna kiselina dovode do stvaranja točkaste korozije na površini titana (8,10).

Biološka inertnost titana i njegovih legura u odnosu na živi organizam, uz dobru korozivsku postojanost, omogućila je njihovu primjenu kao biomaterijala u dentalnoj medicini. Prednosti ovih biometalnih ili biokompatibilnih metalnih materijala koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma su čvrstoća, otpornosti na koroziju, netoksičnosti, izdržljivosti i žilavosti (8, 11).

Uz navedene prednosti postoje i određeni nedostaci kao što su krutost veća od krutosti kojom se odlikuje ljudska kost, velika specifična težina materijala i nepropusnost rendgenskih zraka, visoko talište, kemijska reaktivnost taline s kisikom, vodikom i dušikom, te srebrom bijela boja koja daje neestetski izgled metalno-keramičkim radovima. Oksidacija prilikom taljenja uzrokuje poroznost, a reakcija taline s fosfatnim materijalima za ulaganje uzrokom je krhosti odljeva. Zbog malog toplinskog koeficijenta rastezanja javlja se problem pri spajanju titana s keramičkim estetskim materijalima, a zbog reakcije s fluoridima koji se upotrebljavaju u svrhu prevencije karijesa dolazi do promjene boje i korozije titanskoga rada (2,8).

2.2. Legure titana

Legure titana su metalni materijali koji sadrže titan pomiješan s drugim metalima u manjoj količini i na taj način dodatno poboljšavaju svojstva čistog titana i čine ga još otpornijim na koroziju, lakšim za kovanje i obradu, stabilnijim i otpornijim na visoke temperature.. Najčešći metali koji se koriste u izradi titanskih legura su paladij, vanadij, aluminijski, kositar, nikel, molibden i željezo. Visoka točka tališta uzrokuje značajnu otpornost na pojavu puzanja. Odlična korozivska otpornost postojana je u različitim agresivnim medijima zahvaljujući vrlo stabilnoj oksidnoj prevlaci koja se formira na površini materijala, a ukoliko dođe do oštećenja oksidnog sloja, on se iznova obnavlja (8).

Legiranjem nastaju intersticijski i supstitucijski mješanci (Tablica 2.). Supstitucijski mješanci nastaju ako je promjer atoma legirajućeg elementa blizak promjeru atoma titana (u granicama $\pm 15\%$), čime se atom titana zamjenjuje atomom legirajućeg elementa u kristalnoj α i β rešetci. Kod intersticijskih mješanaca atomi legirajućeg elementa, zbog promjera manjeg od promjera atoma titana, imaju svojstvo da se ugrađuju u međuprostore osnovne rešetke (12). S obzirom na elemente koji tvore ove dvije vrste legura titana, razlikujemo α supstitucijske elemente koji se još zovu α stabilizatori i podižu granicu transformacije u β kristalnu rešetku i β supstitucijske elemente koji se nalaze u legurama titana kao nečistoće. Deformiranje

kristalne mrežica se odvija i kod supstitucijskih mješanaca i kod intersticijskih mješanaca, a time se povećava čvrstoća legure. Još jedan način povećanja čvrstoće legure je toplinska obrada, koja je moguća zbog alotropskih modifikacija (α i β faze), gdje se α faza pri hlađenju izlučuje iz β faze, koja se raspada kao austenit u čeliku, te se dobiva struktura slična martenzitu (10).

Tablica 2. Legirajući elementi u legurama titana (preuzeto iz 10)

| α stabilizatori | | β stabilizatori | |
|------------------------|----------------|-----------------------|--|
| Intersticijski | Supstitucijski | Intersticijski | Supstitucijski |
| O, N, C | Al, Pb | H | Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, W, V |

Na temperaturi od 885°C dolazi do alotropske transformacije titana koji mijenja kristalnu strukturu iz heksagonske gusto slagane kristalne rešetke (tzv. α faza) u kubičnu prostorno centriranu kristalnu rešetku (tzv. β faza) koja ostaje nepromijenjena sve do tališta od 1668°C. (10). Ta transformacija je vrlo spora tako da se ponovnim hlađenjem kristalna struktura zadržava u β fazi i na sobnoj temperaturi. β faza ima nižu temperaturu taljenja, manje je reaktivna, ali ima slabija fizička i mehanička svojstva od α faze. Alotropna modifikacija ovisi o sadržaju i tipu legure, a omogućava kompleksne varijacije u mikrostrukturi i različite mogućnosti ojačavanja. Legure titana prema mikrostrukturi koja je stabilna na sobnoj temperaturi možemo podijeliti na α -legure, β -legure i ($\alpha+\beta$)-legure (2,8,10).

- α -legure

Stabilizatori α -faze su: ugljik, kisik, dušik, aluminij i kositar, a djeluju tako što pomiču prekrizaciju prema višim temperaturama i stabiliziraju α -fazu. Glavne karakteristike α -legura su: zavarljivost, žilavost, čvrstoća (700 - 900 MPa) i stabilnost pri povišenim temperaturama. Sadrže aluminij, kositar i cirkonij i preferiraju se za upotrebu na višim temperaturama od 375°C do 550°C. Manje su osjetljive na djelovanje kisika, ugljika i dušika koji uzrokuju krhkost. Otpornost na koroziju i oksidaciju jednaka im je kao i β -legurama i

($\alpha+\beta$)-legurama. Najčešća α -legura je TiAl5Sn2,5 koja se koristi u kovanom i lijevanom stanju (8,10).

- β -legure

Stabilizatori β -faze su: krom, nikal, molibden, željezo, tantal i vanadij, a djeluju tako da mijenjaju temperaturu prekrystalizacije prema nižim temperaturama i stabiliziraju β -fazu. Glavna karakteristika β -legura je sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem zbog prostorno centrirane kubične rešetke. Za razliku od α -legura, β -legure mogu postići visoku čvrstoću toplinskom obradom, osobito u hladno očvrstnutom stanju. Ostale karakteristike ovih legura su velika duktilnost, visoki omjer čvrstoća/gustoća na sobnoj temperaturi i mogućnost zavarivanja. Dodatkom kroma i vanadija, teških metala velike gustoće, povećava se gustoća β -legure i postaje stabilnija na sobnoj temperaturi. Primjer β -legure je TiV13Cr11Al3, koja je uvjetno (slabo) zavarljiva (8,10).

- ($\alpha+\beta$)-legure

Dvofazne ($\alpha+\beta$)-legure predstavljaju kompromis između monofaznih α - i β -legura i glavni su dio proizvodnje titanovih legura. Toplinskom obradom tih legura mijenja se mikrostruktura, čime se ostvaruju željena svojstva te povećava čvrstoća (900 - 1200 MPa) i otpornost na puzanje. Najvažnija ($\alpha+\beta$)-legura s dobrom zavarljivošću je TiAl16V4 i koristi se u jednakoj količini kao svi ostali titanski materijali (8,10).

Titan i legure titana koje se koriste u dentalnoj medicini mogu se podijeliti prema ASTM (American Society of Testing and Materials) standardu u 4 tipa s obzirom na postotak elemenata u tragovima (ugljik, kisik, dušik, vodik i željezo) u leguri titana, gdje je tip 1 komercijalno čisti titan (CP Ti) koji se sastoji od 99,5% titana i 0,5% elemenata u tragovima. Podijela titanskih legura prema ASTM standardu prikazana je u tablici 3. Povećanjem postotka elemenata u tragovima (tip 2, 3 i 4) u titanskoj leguri poboljšavaju se fizička i mehanička svojstva kao što su tvrdoća, rastezljivost i elastičnost. Uz ova 4 tipa titanskih legura razlikujemo i tip 5 koji nastaje dodavanjem drugih elemenata kao što su aluminij i vanadij koji povećavaju tvrdoću legure ili paladija koji povećava otpornost na koroziju (3).

Tablica 3. Podijela titanskih legura prema ASTM standardu (preuzeto iz 3)

| Elementi (%) | 4 tipa titanskih legura | | | |
|--------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fe | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.50 |
| C | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| O | 0.18 | 0.25 | 0.35 | 0.40 |
| N | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |
| H | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 |
| Σ | 0.525 | 0.695 | 0.865 | 1.065 |
| Ti | 99.470 | 99.300 | 99.130 | 98.930 |

Fe-željezo, C-ugljik, O-kisik, N-dušik, H-vodik, Ti-titan

2.3. Obrada titana

U suvremenoj stomatološkoj protetici postoje četiri različite tehnologije proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana i titanskih legura: lijevanje, glodanje, erozija iskrom i lasersko oblikovanje odnosno metalurgija praha (4).

2.3.1. Lijevanje

Glavni problemi koji se javlja kod lijevanja titana je visoko talište i reakcija titanove taline s kisikom. Titan se lijeva klasičnom metodom izgaranja voštanoga modela u materijalu za ulaganje. Postoje tri sustava za lijevanje titana: tlačno-vakuumski sustav s odvojenim komorama za taljenje i lijevanje (*Castmatic*), tlačno-vakuumski sustav s jednom komorom za taljenje i lijevanje (*Cyclarc*) i centrifugalni sustav (*Tycast*) (6). Prema provedenim istraživanjima sustava za lijevanje titana, Bessing i Bergman su ocijenili centrifugalni sustav za lijevanje najboljim, a Takahashi i sur. su također došli do istih rezultata, no oba istraživanja ističu, kao i Wirz da je svaki sustav za lijevanje dobar u optimalnim uvjetima. Zbog brze oksidacije taline, lijevanje mora biti uz nazočnost argona koji je nereaktivan plin, jer je jedino u takvom okruženju moguća minimalna oksidacija. Herö i Waarli ustanovili su da je za

lijevanje titana važan i tlak argona, jer je poroznost rada puno veća kod lijevanja pri tlaku argona od 50 mm Hg, nego pri tlaku od 400 mm Hg (2).

Dodatni problem u tehnologiji lijevanja titana nastaje prilikom ulaganja, zbog neodgovarajućeg širenja materijala za ulaganje i njegove reakcije s titanskom talinom, što može dovesti do pogrešno određenog obujam rada iz titana. Prigodom reakcije uložnoga materijala s titanom nastaje oksidacija, pri čemu kisik prodire u površinski sloj taline, a to povećava površinsku mikrotvrdoću titana. Prema istraživanju Herö i sur. pokazalo se da se fosfatni materijal za ulaganje dobro širi, s neznatnom pojavom površinskih oksida, dok se prema istraživanju Takahashi i sur. pokazalo da se fosfatnim materijalom za ulaganje s 20% kvarca omogućuje najbolja ljevljivost titana s najmanjim otvrdnjavanjem površine (2).

Spajanje titanskih elemenata obavlja se laserskim i plazma zavarivanjem, a objema tehnikama moguće je postići spojeve koji će izdržati djelovanje sila u žvačnoj funkciji. Elementi za spajanje se moraju učvrstiti posebnim instrumentom ili pomoću materijala za ulaganje te se ne smiju lijepiti cijanoakriličnim ljepilom, jer tako kisik i ugljik ulaze u strukturu spoja zbog čega on puca. Prema istraživanju Roggensack i sur. se pokazalo da nema znatnije razlike u kakvoći i izdržljivosti spojeva dobivenih laserskim i plazma zavarivanjem, no Wirz daje prednost laserskom spajanju zbog užega područja djelovanja topline lasera. Prema istraživanju Yamagishi i sur. pokazalo se da okružje u kojem se izvodi spajanje i njegov intenzitet također utječe na kakvoću spoja, pa se tako titanski radovi moraju spajati u okružju argona (2).

Nakon što je potvrđeno postojanje površinskog sloja titan-dioksida, tehnologije lijevanja su poboljšane kako bi se smanjile oksidacijske reakcije. Na taj način se sloj titan-dioksida znatno smanjio, iako se njegov stvaranje ne može potpuno izbjeći. Nakon lijevanja ostaje još tanki α -*case* sloj, koji se mora ukloniti kako bi se smanjilo stvaranje plaka na površini nadomjestka, a to se omogućava pomoću raznih sredstava za poliranje. Broj okretaja rotirajućih sredstava uglavnom je manji nego za poliranje zlatnih slitina i za početno i fino poliranje iznosi od 5.000 do 15.000 okretaja/min, a za poliranje do visokoga sjaja iznosi maksimalno 30.000 okretaja/min (7). Bez obzira na povoljna svojstva materijala, lijevanje CP Ti, dugo vremena nije bilo moguće zbog formiranja nepovoljnog površinskog sloja (α *case*) slabo vezanog za površinu metalne osnove. Takav površinski sloj nastaje inkorporiranjem elemenata iz uložnog materijala što onemogućava ostvarivanje dobre veze između CP Ti i obložne keramike. Da bi se omogućilo lijevanje CP Ti i njegova primjena u stomatološkoj protetici potrebna je

posebna oprema za lijevanje i vatrootporni uložni materijali koji nisu bazirani na silicijfostatima nego sadrže magnezij, itrij ili cirkonij (4).

2.3.2. Veza između titana i keramike

Osnova funkcijske trajnosti metal-keramičkih protetskih nadomjestaka je kvalitetna veza između metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike koja omogućava tom sustavu da izdrži funkcijska opterećenja bez loma i odvajanja obložne keramike od metalne podloge. Na čvrstoću veze između keramike i titana utječu čimbenici kao što su neprekidni tijek sline, promjene temperature i spoj metala i keramike koji mora izdržati trajno djelovanje okluzalnih sila. Uz kvalitetnu vezu između titana i keramike, funkcijska trajnost nadomjestka ovisi i o drugim čimbenicima kao što su rukovanje u zubotehničkom laboratoriju, pridržavanje preporučene procedure slojevanja i kontroli temperature pečenja (4).

Postoji nekoliko teorija o vrstama veze u metal-keramičkim sustavima: kemijska, mehanička, teorija van der Waalsovih sila, kompresijska (teorija naprezanja), dendritička, i teorija galvanske korozije. Kemijska teorija temelji se na izlaženju neplemenitih metala na površinu osnovne konstrukcije uslijed žarenja prilikom napečenja keramike te njihove oksidacije s kisikom iz atmosfere. Zbog nemogućnosti povratne difuzije nastali oksidi ostaju na površini i reagiraju sa silicijem iz keramike te nastaje spoj metal – zona interakcije – keramika kojim se ostvaruje kemijska veza. Istraživanja su pokazala da metali koji stvaraju okside na svojoj površini pokazuju više vrijednosti vezne čvrstoće za razliku od onih koji ne stvaraju okside na svojoj površini. Mehanička teorija temelji se na povećanju površine povećanjem hrapavosti mikroabrazijom i smatra se dopunskom vezom. Teorija van der Waalsovih sila temelji se na vlaženju metalne konstrukcije i premazivanju kuglicom vate umočenom u sredstvo kojim se smanjuje površinska napetost. Kompresijska ili teorija naprezanja temelji se na odabiru keramike koja ima malo manji KTI od KTI legure, jer će tada keramika koja inače bolje podnosi tlačno od vlačnog naprezanja biti pod blagim kompresijskim silama. Dendritička teorija navodi prodiranje metalnih sastavnica iz keramike u zonu interakcije između metala i keramike. Teorija galvanske korozije pretpostavlja stvaranje galvanskog spoja zbog kojeg dolazi do nastajanja neravnina na površini metalne osnovne konstrukcije, a staklo iz keramike ispunjava te neravnine i tako ostvaruje vezu (13).

Postoji znatna razlika u koeficijentu termičkog istežanja (KTI) titana i keramike ($Ti = 9,6 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$; keramika = $13,7 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$). Tlačno naprezanje i odlamanja koja nastaju kao posljedica neusklađenosti KTI dvaju materijala u dodiru, predstavljali su probleme u početnim istraživanjima vezne čvrstoće obložnih keramika na titan. Akagi i sur. navode da razlika KTI između metalne osnovne konstrukcije iz titana i obložne keramike ne smije biti veća od $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Vrlo važan čimbenik jakosti veze titana s keramikom je i temperatura pečenja keramike. Ukoliko je temperatura veća od tranzicijske temperature titana ($885 \text{ }^\circ\text{C}$) dolazi do mijenjanja kristalne strukture titana i on postaje vrlo reaktivan s kisikom i dušikom te nastaje oksidni sloj koji oslabljuje vezu metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike i titana. Sam sloj oksida je također slabo vezan za površinu. U prijašnjim istraživanjima utjecaja oksidnog sloja na vezu između titana i keramike prilikom glaziranja, kada je temperatura pečenja keramike iznosila oko $900 \text{ }^\circ\text{C}$, što je dosta iznad vrijednosti tranzicijske temperature titana ($885 \text{ }^\circ\text{C}$) i današnjih preporučenih temperatura pečenja, došlo se do zaključka kako oksidni sloj može biti ili pretanak što dovodi do visokog rizika od loma između titana i oksidnog sloja ili se on uopće ne stvara ili se tijekom procesa pečenja keramike javlja adhezivan ili kohezivan lom. Kod adhezivnog loma je površina osnovne metalne konstrukcije bez zaostale keramike na lomnom mjestu, a karakteristična mjesta nastajanja su na spoju metala i keramike pri nedostatku oksidnog sloja, na spoju metala i oksidnog sloja te na spoju keramike i oksidnog sloja. Karakteristična mjesta kohezivnog loma su unutar obložne keramike (poželjniji tip loma), lom koji se širi kroz obložnu keramiku i oksidni sloj te lom obložne keramike, oksidnog sloja i metala (2,14).

Navedeni problemi zahtijevali su razvoj posebne nove skupine obložnih keramika namijenjenih za napečenje na titan i njegove legure. Temperatura napečenja takve keramike ne smije prelaziti $850 \text{ }^\circ\text{C}$ i zato su klasificirane kao keramike s izrazito niskom temperaturom pečenja. Novorazvijene keramike imaju jednaka estetska svojstva unatoč niskim temperaturama pečenja, a mehanička i fizikalna svojstva prikladna napečenju na titan.

Većina obložnih keramika spada u skupinu silikatnih i to konvencionalnih (gliničnih) keramika čija je osnova kvarc, glinica i kaolin. Dodavanjem organskih tvari povećava se plastičnost, dodavanjem oksida (titanov, kobalt, bakrov oksid itd.) utječe se na boju keramičkog materijala, a dodavanjem kalijevog fostata, kalijevog i natrijevog karbonata, boraksa ili olovnog oksida utječe se na promjenu temperature pečenja obložne keramike. Na

tržištu se dentalna keramika nalazi u obliku praha koji se miješa s vodom ili s vodenom otopinom koja sadrži glicerol te nastaje pasta koja se lako oblikuje. Obložna keramika nanosi se kistovima na metalnu osnovu, a višak vode se uklanja vibracijom ili kompresijom vatom i upijajućim papirom. Nanošenje keramike se uvijek radi u suvišku zbog kontrakcije materijala i isparavanja vode tijekom pečenja (od 27 % do 45 %). Obložna se keramika nanosi u više slojeva, a slojevanje se sastoji od opakne, dentinske i caklinske keramike. Prvi sloj koji se nanosi je opak ili opakna keramika, a ima ulogu maskiranja boje metalne osnove i stvaranje veze između metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike. Veza između opakera i metala ostvaruje se preko površinskog oksida metala i silicija iz opakera. Drugi sloj koji se nanosi je dentinska keramika koja čini glavni dio sloja obložne keramike, a u svom sastavu ima više staklene faze nego opak što ju čini translucenčnijom i nešto manje oksida koji u ovom sloju daju boju nadomjestku. Treći sloj koji se nanosi je caklinska keramika koja je većinom translucenčna i može sadržavati okside zbog efekta fluorescencije i opalescencije (4).

Neke od trenutno komercijalno dostupnih obložnih keramika za napečenje su Duceratin, Duceratin Plus, Inital Ti, Triceram, Titankeramik i TiKrom (4).

2.3.3. Glodanje

Krunice, mostove i druge konstrukcije koje se primjenjuju u dentalnoj protetici moguće je proizvesti i glodanjem iz blokova metala koristeći Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing (CAD/CAM) tehnologiju. CAD/CAM postupak primjenjuje se i u proizvodnji metalnih osnovnih konstrukcija iz titana. Ova tehnologija se danas često koristi jer smanjuje vrijeme potrebno za izradu protetskog rada, omogućuje izradu jednostavnih radova u svega jednoj posjeti, smanjuje mogućnost pogreške tijekom više faza izrade u laboratoriju i troškove laboratorija koje zahtijevaju konvencionalne tehnike izrade. Temelji se na uzimanju optičkog otiska, trodimenzionalnim snimanjem s jedinicom za skeniranje, koja konvertira geometrijski oblik zuba u digitalni standardni transformacijski jezik (STL format). Taj se format obrađuje u softveru i završno šalje u stroj za glodanje spojen s računalom, u kojem se iz prefabriciranih blokova materijala izrađuje nadomjestak. Otisak se može uzeti i konvencionalnom tehnikom gdje se model skenira izvan usta. Abduo u pregledu literature navodi da je preciznost dosjeda metalne osnovne konstrukcije izrađene CAD/CAM tehnologijom bolja od one dobivene tehnikom lijevanja. Ovim se postupkom izbjegava nastanak alfa case sloja i debelog sloja

oksida na površini oblikovanog materijala što poboljšava vezu između titana i obložne keramike. Nedostatak strojnog oblikovanja glodanjem titana je spor i skup proizvodni proces, pa je ograničena upotreba te tehnike u svakodnevnoj praksi (4).

Metodu su razvili Andersson i sur. krajem 80-ih godina prošlog stoljeća zbog poteškoća u lijevanju titana. Naziv metode je Procera (Nobelpharma, Švedska), a sastoji se od dva postupka i dva aparata. Prvi postupak je strojno struganje glodalicom kojom se dobiva vanjski izgled krunice, a zatim slijedi električno jetkanje ugljenom elektrodom koja se nalazi u aparatu za električno jetkanje i kojom se oblikuje njezina unutrašnjost. Postupak traje 8-10 minuta. Nakon što je rad gotov, provjerava se njegova točnost na gipsanom odljevu. Ako je sve u redu, prelazi se na poliranje i nanošenje estetskog materijala (2).

Neki od sustava koji su dostupni na tržištu i koji se koriste za glodanje titana za metalne osnove konstrukcije su: Hint-ELs®, Procera®, DCS President System®, Cad. Esthetics, KaVo Everest® System, microDenta, Cercon®brain i Cerec® (4).

Najpoznatija legura titana koja se koristi prilikom CAD/CAM izrade titanskih radova je TAV ili Ti-6Al-4V (1).

2.3.4. Erozijski iskrom

Erozivni učinak električnog izboja prvi je opisao 1770. godine engleski fizičar Joseph Priestley. Erozijski (EDM) koristi termo-električni proces kojim se materijal uklanja s radnog tijela stroja primjenom toplinske energije uslijed iskrenja. Prvo nastaje razlika električnog potencijala između stroja i obrađivanog materijala koji su uronjeni u dielektrični fluid (najčešće kerozin ili u deioniziranu vodu) te se između njih održava konstantna pukotina. U sljedećoj fazi, porastom razlike potencijala između stroja i obrađivanog materijala, dolazi do izboja elektrona i stvaranja plazme, a takav intenzivan lokaliziran protok elektrona dovodi do ekstremnih trenutnih porasta temperature (više od 10 000 °C) unutar uskog prostora pukotine. Kako temperatura ispod elektrode uslijed iskrenja raste, tako dolazi do taljenja materijala i evaporacije s radne površine s tim da se rastaljeni metal ne uklanja u potpunosti, nego samo djelomično, jer se dio materijala ponovno deponira na površinu. Zbog pada potencijala nastaju udarni valovi koji raspršuju rastaljeni metal kroz dielektrični fluid te nastaje krater na obrađivanom materijalu oko mjesta nastanka iskre (4).

EDM spada u „netradicionalan” način obrade materijala zajedno sa skupinom strojnih obrada kao što je elektrokemijska obrada, rezanje vodenim mlazom i lasersko rezanje (4).

EDM se dijeli na erozimat s elektrodom i erozimat sa žicom (WEDM). Oba rade na istom principu samo što u WEDM-u statičku elektrodu zamjenjuje najčešće pomična mjedena žica (4).

Prednosti korištenja EDM-a su: mogućnost oblikovanja složenih geometrijskih oblika koji se vrlo teško oblikuju konvencionalnim postupcima (materijal nužno mora biti električno vodljiv), obrada iznimno tvrdih materijala s vrlo niskim tolerancijama dimenzija, izrada vrlo malih oblika koji bi se mehanički oštetili upotrebom konvencionalnih postupaka obrade te obrada iznimno delikatnih profila i osjetljivih mekih materijala. Ovom metodom se eliminiraju problemi kao što su trošenje, naprezanje i stvaranje pukotina, jer nema kontakta između stroja i obrađivanog materijala te se postiže zadovoljavajuća završna obrada površine (4).

Nedostaci EDM-a su: sporo vrijeme rada, komplicirano oblikovanje električno nevodljivih materijala, visoka potrošnja energije i teško oblikovanje izrazito oštih rubova (4).

U stomatologiji primjenu EDM-a uvodi Rubeling 1982. godine za izradu pričvrstaka. Kasnije iste godine Windeler patentira primjenu EDM-a za poboljšanje rubnog dosjeda. Od 1990-ih godina EDM i WEDM se koriste za obradu i poboljšanje površine implantata radi postizanja bolje oseintegracije, u izradi preciznih pričvrstaka za kombinirane fiksno-mobilne nadomjestke i za oblikovanje metalnih osnovna za metal-keramičke nadomjestke (4).

2.3.5. Lasersko oblikovanje

Metalurgija praha (PM) se sastoji od četiri osnovna proizvodna procesa koji uključuju proizvodnju praha, miješanje finih praškastih materijala i eventualno dodavanje aditiva, njihovo tlačenje u željeni oblik i zagrijavanje što dovodi do završnog spajanja (sinteriranja) proizvoda. Takav način proizvodnje omogućava visoku preciznost završnog proizvoda koji zahtijeva minimalnu ili nikakvu finalnu obradu (4).

Metalurgija praha, u svom rudimentarnom obliku, datira još iz starog Egipta oko 3000 godina p.n.e. Masovna proizvodnja u današnjem obliku je počela tek sredinom 19. stoljeća. Danas metalurgija praha predstavlja sastavni dio moderne industrijske proizvodnje (4).

Dva glavna razloga upotrebe PM procesa u industrijskoj proizvodnji su smanjenje cijene proizvodnje u usporedbi s drugim procesima i jedinstvene mogućnosti koje se mogu postići jedino upotrebom PM. Smanjenje cijene proizvodnje se postiže smanjenjem količine utrošene energije u proizvodnom procesu, većom iskoristivosti materijala i smanjenim brojem proizvodnih koraka. U nekim slučajevima uštede u odnosu na lijevane komponente mogu biti 40 % i više. Iskorištenje sirovine prilikom upotrebe PM-a je oko 97 % što je pogodno za masovnu proizvodnju. Sljedeća prednost PM-a je mogućnost proizvodnje materijala i oblika koje nije moguće proizvesti na druge načine. PM omogućava miješanje i stvaranje kompozita metala i drugi metalnih i nemetalnih materijala koje konvencionalnim proizvodnim procesima nije moguće spojiti zbog međusobne netopljivosti (npr. metali visoke tvrdoće i „cementirani karbidi” za izradu reznih elemenata i svrdala te dijamantni rezni elementi koji imaju dijamantne čestice disperzirane u metalnoj matrici). PM omogućuje obradu materijala iznimno visoke temperature taljenja kao volfram, molibden i tantal (npr. volframove žice za žarne niti u žaruljama). PM se također primjenjuje u proizvodnji materijala s kontroliranim porozitetom kao što su filteri ili samopodmazujući ležajevi te ga je moguće primijeniti u proizvodnji inovativnih materijala (npr. posebnih oblika čelika, magneta i superlegura nikla i kobalta) (4).

Postoji nekoliko metoda proizvodnje praha za PM procese: usitnjavanje iz masivnih komada metala, precipitacija iz otopine soli, toplinska razgradnja kemijskih spojeva, redukcija oksida u krutom stanju, elektrodepozicija i atomizacija. Posljednje tri nabrojane metode čine glavninu proizvodnje praha.

- Redukcija u krutom stanju

Najčešće korištena metoda kroz dulji niz godina. Postupak se sastoji od toga da se željezna ruda melje, miješa s ugljikom i zagrijava te se izdvajaju nemetalne komponente, a dobiveni prah spužvastog oblika je prikladan za tlačenje. Čistoća praha ovisi o kvaliteti sirovine. Refraktorni metali, u koje u širem smislu spada i titan, se obrađuju u procesu hidrogeniranja-dehidrogeniranja (HDH) te umjesto ugljika koriste vodik za redukciju oksida metala (4).

- Elektrodepozicija

Ovim postupkom moguće je deponiranje mnogih metala u spužvastom ili praškastom obliku ukoliko se uspostave pogodni uvjeti kao što su sastav i gustoća elektrolita, temperatura, snaga i voltaža električne energije. U većini slučajeva potrebna je dodatna obrada dobivenih materijala ispiranjem, reduciranjem i usitnjavanjem do željenog oblika i veličine čestice praha. Karakteristika praška je visoka čistoća i gustoća, a od metala koji se najčešće koriste u proizvodnji praha na ovaj način su bakar, krom i mangan (4).

- Atomizacija

Proces u kojem se rastaljeni metal rasprši u sitne kapljice i ubrzano ohladi prije nego kapljice dođu u kontakt jedna s drugom ili s nekom drugom tvrdom površinom, a raspršenje se vrši djelovanjem plina (zrak, dušik ili argon) ili tekućine (voda) pod visokim tlakom. Promjenama u tlaku i usmjerenju plina ili tekućine za raspršenje te promijenama toka rastaljenog metala moguća je precizna kontrola veličine dobivenih čestica praha. Najčešće se koristi u proizvodnji željeznih, bakrenih, čeličnih legura, mjeda, bronce te metala s niskim temperaturama taljenja (olovo, cink i kadmij). Najnovija metoda je centrifugalna atomizacija koja kapljice rastaljenog metala raspršuje upotrebom centrifugalne sile, a prednost toga je mogućnosti provođenja u kontroliranoj atmosferi te čak i u vakuumu što rezultira proizvodnjom praha vrlo visko čistoće čak i kod visoko reaktivnih metala (4).

Svojstva samog praha su vrlo važna, a tu spadaju veličina i oblik čestice, struktura i oblik površine te relativna gustoća praha.

U proizvodnom procesu PM-a, kao što je prethodno već navedeno, razlikuju se tri faze. Prva faza je proizvodnja i miješanje praha. U većini slučajeva više različitih komponenti (metala, legura i aditiva) miješa se u mješalicama te se dodaje lubrikant koji pospješuje proizvodni proces. Ukoliko se želi proizvesti čista metalna konstrukcija koriste se elementarni prašci, a to je često u slučaju titana kada se izrađuju strukture CP Ti. Druga faza je tlačenje ili zbijanje u kojoj se prah sipa u čelične ili karbidne kalupe i tlači pod tlakom od 150 – 900 MPa provođenjem na sobnoj ili povišenoj temperaturi (hladno ili toplo zbijanje). Alternative klasičnim postupcima tlačenja ili zbijanja su injekcijsko oblikovanje metala (MIM), hladno izostatičko zbijanje (CIP), cerakon zbijanje velikom brzinom (HVC) te postupci brze izrade (RMP). Treća i zadnja faza izrade je sinteriranje koje predstavlja toplinsku obradu materijala na temperaturi ispod temperature taljenja glavnog sastojka radi poboljšanja mehaničkih

svojstava dodatnim spajanjem čestica. Provodi se u kontroliranoj atmosferi da bi se spriječila oksidacija metala. Ukoliko prilikom jedne od ovih faza izrade dođe do dimenzijskih promijena, tada se mogu koristiti dodatni proizvodni procesi u obliku ponovnog tlačenja, toplog izostatičkog tlačenja (HIP), kovanja, valjanja, infiltracije, impregnacije, zagrijavanja, parenja, očvršćivanja površine, oblaganja, glodanja itd. (4).

Danas se razvijaju procesi koji skraćuju, zaobilaze ili kombiniraju klasične faze izrade kako bi se poboljšala svojstava i uštedilo na cijeni proizvodnje. Primjer takvog procesa je sinterHIP koji uključuje sinteriranje i toplo izostatičko tlačenje u jednom koraku te toplo vakuumsko tlačenje (HVP) kojim se postiže bolje zbijanje praha, veća gustoća i izbjegava sinteriranje.

Prilikom izrade titanskih struktura PM-om prvi korak je proizvodnja titanovog praha koji se dobiva iz titanove rude koje se koriste i u klasičnom procesu proizvodnje ili „otpada” koji se dobije nakon klasičnih obrada glodanjem, a sadrži mnoge nečistoće te je prvo potrebno njih ukloniti prije procesa usitnjavanja čestica. U tablici 4. prikazani su trenutno dostupni procesi proizvodnje praha: Hunterov proces (čisti natrij), HDH Kroll proces (čisti magnezij), HDH prah proizveden iz legura i atomizacija (4).

Tablica 4. Procesni proizvodnje Ti praha (preuzeto iz 4)

| Proces | Vrsta praha | Prednosti | Nedostaci |
|-------------------------------|-------------|--|--|
| Hunterov proces | elementarni | niska cijena, odličan za hladno-tlačne sinterirajuće procese | ograničena dostupnost, visok sadržaj klorida |
| HDH Kroll proces | elementarni | niža cijena, dobra zbijenost, niski sadržaj klorida | / |
| HDH prah proizveden iz legura | prelegiran | lako dostupan, dobra zbijenost | visoka cijena |
| Atomizirani | prelegiran | visoka čvrstoća, dostupan | visoka cijena, nije pogodan za hladno zbijanje |

Danas, uz nekoliko proizvodnih procesa titana PM-om (RMP-lasersko oblikovanje, MIM-injekcijsko oblikovanje, prskanje, procesi završnog oblikovanja-NNS, *Far from equilibrium* procesi) samo injekcijsko oblikovanje i near net shapes (NNS) imaju raširenu komercijalnu primjenu. Kod NNS proizvodnih procesa potrebna je minimalna ili nikakva daljna obrada dobivene strukture što snižava cijenu proizvodnje i predstavlja ekonomski najisplativiji proces PM-a. Razlog tome je prah koji se koristi u NNS procesima, a može biti elementarni, miješani elementarni ili prelegirani (4).

Mehanička svojstva titana i njegovih legura dobivenih NNS procesima jednaka su, a u nekim slučajevima i veća od konvencionalnih proizvodnih procesa zbog nedostatka teksture i segregacije koja je povezana s lijevanjem i kovanjem te zbog sitnozrnate strukture koja je svojstvena proizvodima PM Ti (4).

Najraširenija upotreba titana dobivenog PM-om u dentalnoj medicini nalazi se u proizvodnji, oblikovanju i završnoj obradi dentalnih implantata. Prvi pokušaji primjene PM Ti u stomatološkoj protetici se javljaju još 1984. Oda i sur. su u svojim istraživanjima primjene PM Ti i njegovih legura za proizvodnju baza djelomičnih proteza došli do zaključka da mehanička svojstva pokazuju primjenjive kliničke rezultate. U istraživanju Erikssona i sur. postignut je precizan dosjed duktilnih metalnih osnovnih konstrukcija iz PM titana, ali je ta metoda još uvijek daleko od široke primjene te su potrebna znatna poboljšanja do isplative komercijalne primjene. U istraživanju Wu i sur. pokazalo se da izrada baze iz CP Ti procesom laserskog oblikovanja praha pomoću CAD/CAM sustava potencijalno ima primjenu u izradi metalnih baza proteza (4).

3. 3D PRINTANJE U DENTALNOJ MEDICINI

Trodimenzionalni ispis (eng. *3D printing*) je način brze izrade prototipa kojim se uređajima zasnovanima na patentiranoj 3D tehnologiji *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) „ispisuju“, tj. direktno iz 3D CAD programa izrađuju fizički predmeti u prostoru. Uređaj koji se koristi pri tom procesu se naziva 3D printer (15).

Povijesni razvoj 3D printera započinje 1984. godine kada je Charles (Chuck) Hull razvio tehnologiju stvaranja fizičkih 3D objekata iz digitalnih podataka te ju 1986. godine patentirao pod nazivom Stereolitografija. Iste godine Charles (Chuck) Hull osniva tvrtku 3D Systems, specijaliziranu za proizvodnju 3D printera i materijala koji se koriste u ovom procesu i razvija prvi komercijalni 3D pisac. 1992. godine je proizveden prvi SLA (stereolithographics apparatus) stroj od strane 3D Systems-a koji se primjenjivao samo u inženjerske svrhe. Dr. Adrian Bowyer 2005. godine osniva RepRap (*open source*) inicijativu za gradnju 3D printera koji može svoje komponente isprintati sam. 2007. godine se javlja prvi 3D printer na tržištu u iznosi od 10 000 \$ od strane 3D Systems-a. Na temelju RepRap projekta, od siječnja 2009. godine, u prodaji je dostupan prvi komercijalni 3D printer (BfB RapMan 3D printer). Daljnjim razvojem tehnologije 2010. godine je predstavljen prvi printer koji za materijal izrade koristi metal (16-18).

U današnje vrijeme, zbog konkurentnosti tržišta, nužno je oslanjanje na napredne tehnologije što zahtijeva da se period razvoja i testiranja svede na minimum i da se finalni proizvod nađe na tržištu u što kraćem vremenu. 3D printanje posljednjih je nekoliko godina, osim za proizvodnju industrijskih prototipova, postalo dostupno manjim tvrtkama i pojedincima čime se spomenuta tehnologija predstavila široj publici te se njena primjena brzo proširila na većinu područja ljudske djelatnosti (18). 3D tehnologija skeniranja našla je izvanrednu primjenu u raznim granama industrije kao što su autoindustrija, brodogradnja, ljevarstvo, maketarstvo, umjetnost i medicina (npr. printanje ljudske kože, printanje kostiju, printanje organa i dijelova tijela kao i printanje organa za testiranje lijekova i cjepiva) (19,20). Upotreba 3D printera, osim što se proširila u medicinsku industriju općenito, proširila se i u dentalnu medicinu. Prednosti 3D printanja su mogućnost jasnog uvida u tijek postupka dizajniranja i isticanja raznih parametara, mogućnost izrade predmeta od kombinacije različitih materijala, lako i rano uočavanja mogućih grešaka i njihovo brzo i učinkovito ispravljanje, skraćeno vrijeme izrade, manji troškovi proizvodnje sirovina te veća produktivnost i kontrola kvalitete modela i prototipa. Uz navedene prednosti, cijena uređaja i sporija izrada spadaju u nedostake 3D printera. Najnovijom modernom 3D tehnologijom moguća je izrada trodimenzionalnih predmeta iz digitalnih datoteka, što u dentalnoj medicini

znači izradu virtualnih modela u CAD sistemu, te njihovo printanje u 3D printeru. Na taj način se mogu izraditi ortodontski modeli, kirurške šablone (šablone za navođenu implantologiju, šablone izrađene kombiniranjem 3 različite vrste materijala od kojih prozirni imitira kost, mekani gingivu, a materijal visoke kvalitete zube), ortodontski aparatići (clear aligner i retainer) te krunice i mostovi (15,21-23).

Osnovni dijelovi 3D printera su: kućište, LCD ekran (sadrži naredbe radnji i status printanja), staklena ploča (radna površina na kojoj se model printa), punjenje (plastika, gips, metal,...), vodilica za punjenje (zagrijava materijal i dovodi ga do igle), mehanizam upravljanja (sklopovi i zupčanici koji upravljaju iglom) i glava/igla (istiskuje zagrijani materijal na staklenu ploču) (17).

3.1. Način rada 3D printera

Za razliku od većine klasičnih tehnika obrade koje se temelje na stvaranju predmeta oduzimanjem materijala (npr. tokarenje, glodanje), predmeti koji se stvaraju 3D printanjem ili tzv. aditivnom tehnikom temelje se na dodavanju materijala sloj po sloj. 3D printeri su mini sustavi s numeričkim upravljanjem u tri osi (X za širinu, Z za visinu i Y za dubinu) i rezolucijom, kao glavnom karakteristikom, koja predstavlja najmanju veličinu elementa koja se može ispisati 3D printerom. Rezolucija obuhvaća debljinu sloja i veličinu voksel (malih 3D točkica), a voksel je trodimenzionalni ekvivalent pojma piksela (malih 2D točkica, kod klasičnih 2D printera) (15,18).

Objekt koji se želi kreirati može se dobiti na dva načina: preko CAD programa za modeliranje (kreiranje potpuno novog objekta) ili preko 3D skenera (kopiranje već postojećeg objekta). Skener napravi 3D kopiju objekta i šalje ga u 3D program za modeliranje. Kod stvaranja objekta preko CAD programa prvi korak izrade sastoji se od dizajniranja objekta u 3D CAD alatu pomoću bilo kojeg CAD programa (npr. ProgeCAD, AutoCAD, SketchUp, 3D StudioMax, 3D Crafter, Blender) koji dizajn može pohraniti u jednom od tri formata: standardnom STL formatu (najučestaliji format 3D modela), WRL formatu (čest zapis modela u boji) ili PLY formatu (zapis modela u boji). Sljedeći korak je priprema modela za ispis rastavljanjem 3D modela na slojeve uz definiranje parametara izrade sloja na način da sistemski softver konvertira 3D CAD nacrt u poprečne presjeke, odnosno tanke slojeve debljine 0,089–0,203 mm, ovisno o točnosti koja se želi postići. Zadnja faza podrazumijeva

stvaranje slojeva, od donjeg prema gornjem, tako da se prvi sloj ispisuje na podlogu radnog stola, zatim se radni stol spušta ili glava pisača podiže za visinu sloja, nanosi se sljedeći sloj i postupak se ponavlja dok se ne „ispíše“ cijeli objekt. Vrijeme ispisa ovisi o tehnologiji, složenosti objekta i materijalu od kojeg se objekt izrađuje. Različite tehnologije 3D printanja prikazane su u tablici 5. (16,17,22,24,25).

Tablica 5. Tehnologije 3D printanja (preuzeto i modificirano iz 5,16,17 i 27)

| Tehnologija | Opis | Materijal | Prednosti | Nedostaci |
|--|---|---|--|--|
| Fused Deposition Modeling (FDM) ili Fused Filament Fabrication (FFF) | Istiskivanje (rastaljenog) materijala kroz ispisnu diznu. | Različite vrste termoplastika (ABS, PLA), guma, plastelin, silikon, čokolada,.... | <ul style="list-style-type: none"> - visoka poroznost - varijabilna mehanička čvrstoća - niska ili srednje visoka cijena izrade - slaba točnost u malim količinama - mogućnost sterilizacije toplinom nekih materijala | <ul style="list-style-type: none"> - limitirani izbor materijala (samo termoplastika) - ograničena složenost oblika za biološke materijale |
| Powder-bed and „inkjet“ head 3D printing | Na sloj praha „inkjet“ glavom nanosi se vezivo i boja. | Različite vrste praha i materijala za impregnaciju | <ul style="list-style-type: none"> - jeftin materijal s niskom cijenom izrade - printanje u boji - brza izrada - sigurni materijali | <ul style="list-style-type: none"> - niska razlučivost - prljavi prah - niska snaga - ne može se natopiti ili sterilizirati toplinom |
| Direct metal laser sintering (DMLS) ili Selective laser melting (SLM) ili Selective laser sintering (SLS) | Tanki sloj praha selektivno se tali laserskom zrakom. | Različiti metali, plastika, keramika | <ul style="list-style-type: none"> - predmeti visoke čvrstoće s mogućnošću kontrole poroznosti - veliki izbor materijala (titan, titanske legure, kobalt-krom, nehrđajući čelik) - moguće recikliranje metalne legure - moguća fina obrada | <ul style="list-style-type: none"> - umjereno skup materijal s visokom cijenom izrade - prašina i kondenzirane nanočestice mogu biti opasne za zdravlje - eksplozivnost - gruba površina - spora izrada - obavezna naknadna toplinska obrada |

| | | | | |
|--|--|---------------------------------|---|--|
| | | | | kako bi se smanjio stres i unutarnje naprezanje |
| Electron-beam melting (EBM) | Slična prethodnoj tehnologiji, umjesto lasera koristi se snop elektrona. | Različiti metali i plastika | <ul style="list-style-type: none"> - proces koji se odvija na visokoj temperaturi, pa nije potrebna naknadna toplinska obrada - velika brzina - gusti dijelovi s kontroliranom poroznošću - manja naknadna obrada | <ul style="list-style-type: none"> - umjereno skup materijal s visokom cijenom izrade - stvaranje prašine koja može biti opasna za zdravlje - niža rezolucija |
| Electron-Beam Freeform Fabrication (EBF3) | Materijal se nanosi metalnom žicom. Spoj žice i prethodnog sloja tali se elektronskim snopom (NASA). | Različiti metali | | |
| Stereolithography (SLA) | Laserska zraka skrutnjava tekući foto-polimer koji se polijeva po konstrukciji u tankom sloju. | Polimeri | <ul style="list-style-type: none"> - brza izrada - za složene i velike objekte sa značajkom visoke rezolucije - za izradu vodilica za bušenje implantata | <ul style="list-style-type: none"> - smola može uzrokovati desenzibilizaciju kože i imati iritirajuće djelovanje kontaktom ili inhalacijom - ograničeno trajanje - nemogućnost sterilizacije toplinom - visoka cijena izrade |
| Polimeri Laminated-object manufacturing (LOM) | Tanki listovi materijala izrezuju se mehaničkim rezačem ili laserom i međusobno lijepe ljepilom na vodenoj bazi. | Papir, plastika, metalne folije | | |

Postoje 3 različite tehnologije 3D printanja s obzirom na vrstu materijala i način obrade. Prva tehnologija primjenjuje praškaste materijale i koristi svjetlosno/toplinski izvor za taljenje/spajanje slojeva praha ili raspršuje materijal. Druga tehnologija primjenjuje tekuće materijale i koristi svjetlo/laser za skrućivanje materijala u tankim slojevima. Treća tehnologija je spajanje čvrstih listova ljepilom (18).

- 3D printeri s praškastim materijalima

Tehnologije koje primjenjuju praškaste materijale su: selektivno srašćivanje laserom, lasersko direktno oblikovanje, taljenje elektronskim zrakama, trodimenzionalni ispis, itd. Kao primjer ove tehnologije može se uzeti selektivno srašćivanje laserom, gdje laser prelazi po X i Z osi preko čvrsto zbijenog materijala u prahu, a zajedničkim djelovanjem lasera i površine praškastog materijala (tzv. sinteriranjem) stvara se tvrda krutina iz čestica. Platforma s prahom se spušta nakon oblikovanja svakog sloja, kako bi valjak zagladio prah iznad površine sloja prije sljedećeg prolaska lasera i formiranja novog sloja te spajanja s prethodnim. Komora za izgradnju mora biti potpuno zabrtvljena kako bi se održavala potrebna temperatura specifične točke taljenja praškastog materijala. Srašćivanjem laserom obrađuju se plastični i metalni materijali, ali kod metalnih materijala potrebna je primjena jačeg lasera i više temperature procesa. Prednosti ove metode su primjena posude s prahom koja služi kao potporna struktura prilikom procesa izrade zbog čega je omogućena izrada složenih oblika kao i dobivanje puno jačih dijelova u odnosu na stereolitografiju ili digitalnu obradu svjetlošću. Nedostaci su nedovoljno dobra kvaliteta površine i dimenzije, poroznost koja zahtijeva infiltraciju drugim materijalom za poboljšanje mehaničkih svojstava te primjena dugog hlađenja zbog laserskog srašćivanja (18,26). Odabirom vrste praha i učvršćivača korisnik može kreirati predmete različitih svojstava ovisno o tehničkim zahtjevima koje model treba zadovoljiti (čvrstoća, elastičnost, temperaturna izdržljivost i sl.) (15,16).

- 3D printeri s tekućim materijalima

Tehnologije koje koriste tekući materijal su: stereolitografija, srašćivanje taloženjem, tonografski postupak, digitalna obrada svjetlošću, itd. Kao primjer ove tehnologije može se uzeti stereolitografija koja se bazira na fotopolimernim (fotoosjetljivim) smolama koje se stvrdnjavaju kada su izložene laserskom izvoru. Laserska zraka se usmjerava po X i Y osi po samoj površini fotoosjetljive smole prema podacima dobivenih iz stroja, tj. STL datoteke. Nakon oblikovanja svakog sloja, platforma unutar posude spušta se po Z osi i ponovno se primjenjuju laserske zrake sve dok cijeli model nije gotov. Na kraju se platforma podigne i

model ukloni. Prednost ove metode je to što spada u jednu od najpreciznijih tehnika 3D printanja s dobrom kvalitetom površine, ali zbog same prirode stereolitografije, potrebne su potporne strukture koje se kasnije moraju ručno ili automatski ukloniti. Zbog naknadne obrade, u obliku sušenja u pećnici kako bi se smola u potpunosti stvrdnula te lošije stabilnosti materijala tijekom vremena, može doći do krhkosti modela (18,26).

- 3D printeri s čvrstim listovima

Tehnologija koja koristi čvrste listove kao materijal i koja svaki novi sloj spaja s prethodnim pomoću ljepila, zove se laminiranje. Princip rada ove metode je dovođenje novog sloja materijala na vrh sloja prethodno dodanog ljepila i njegovo pomicanje do zagrijane ploče, gdje se primjenjuje pritisak. Pritisak osigurava vezu između dva sloja materijala. Nakon toga slijedi vraćanje do potrebne visine i rezanje lista materijala pomoću oštrice, uz praćenje obrisa modela za stvaranje rubova. Nakon rezanja, polaže se sljedeći sloj ljepila sve dok se ne dobije potpuni objekt. Puno veća gustoća ljepila je na području od kojeg se dobiva završni dio, a puno manja na području za potpornu strukturu, jer se tako potporna struktura lakše uklanja. Ovom metodom mogu se dobiti 3D ispisani dijelovi u boji, a budući da su dijelovi od papira i ne zahtijevaju naknadnu obradu, sigurni su za uporabu i u skladu su s ekološkim standardima. Ne može se uspoređivati s drugim tehnologijama 3D ispisa, jer je ograničena s geometrijom objekta i veličinom početnog materijala (18,26).

U proteklih nekoliko godina pokušalo se dobiti i novije materijale poboljšanih svojstava s termičkom otpornošću, otpornošću na kidanje, „shape memory“ efektom ili tzv. efektom pamćenja oblika te dobrom čvrstoćom, bojom i biokompatibilnosti (27).

3.2. Izrada protetskih radova tehnologijom 3D printanja

U suvremenoj dentalnoj medicini prilikom izrade implantata i protetskih radova sve češće se koriste 3D printeri koji omogućavaju bržu, kvalitetniju i precizniju izradu te izradu složenijih protetskih radova. Uz to se učinkovito i lako mogu uočiti i ispraviti moguće greške (npr. lakša ponovna izrada protetskog rada, ukoliko on ne odgovara prilikom probe u ustima pacijenta, na način da se 3D dizajn modificira u programu za modeliranje) (28).

Danas se ova tehnologija koristi u izradi titanskih implantata, na način da 3D printani model pomaže doktoru dentalne medicine prilikom ugradnje implantata i njegove fiksacije na pravu

poziciju, a ujedno daje i 3D CAD model krunice nošene implantatom. Tako se smanjuje kompleksnost izrade te vrijeme i trošak uloženi u izradu (29).

3D printanje metalnih struktura protetskih radova moguće je na dva načina: indirektno nakon izgaranja smole ili voska i direktnom izradom metala ili metalnih legura. Prednost indirektnog načina i korištenja tradicionalnog načina lijevanja metala je u tome što je jednostavnija naknadna obrada i što su lijevane metalne legure i njihov način izrade odavno poznati i široko rasprostranjeni. Direktna izrada metalnih struktura 3D printanjem zahtijeva skuplju tehnologiju izrade i kompliciraniju naknadnu obradu (5).

U slučaju izrade protetskog rada u obliku mosta nošenog implantatima, 3D printanje se može koristiti u kombinaciji s CAD/CAM tehnologijom kako bi se postigla visoka preciznost mehaničke veze s implantatom. Na taj način se kombiniraju najbolja svojstva printanja u smislu postizanja precizne i kompleksne geometrije prostora u kojem se izrađuje protetski rad i CAD/CAM tehnologije u smislu precizne mehaničke povezanosti s površinom. Iako prilikom CAD/CAM načinu izrade postoji gubitak materijala, taj materijal je homogen, jednostavnija je naknadna obrada i niža je cijena izrade u odnosu na 3D printanje (5).

4. KLINIČKI PRIKAZ SLUČAJA

Pacijent, muškarac, 64 godine, medicinski kompromitiran (osteoporoza, dijabetes), pušač (kutija cigareta dnevno), bruksista, nositelj fiksnog cementiranog protetskog rada nošenog dentalnim implantatima (Slika 1.). Protetski rad je bio trajno cementiran na individualnim nadogradnjama i izrađen iz cirkonij-oksidge keramike. Nakon četiri godine nošenja i funkcioniranja s urađenim protetskim radovima na oba fiksna mosta nošena dentalnim implantatima došlo je do loma i odlamanja (*chipping*) slojevane keramike (Slika 2.).



Slika 1. Ortopantomogram početnog stanja implanto-protetskog pacijenta. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

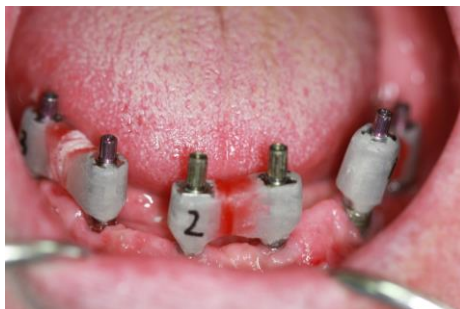


Slika 2. Lom slojevane keramike na oba fiksna mosta nošena dentalnim implantatima. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Inače, poznat je klinički problem sa cirkonij-oksidge keramikom koji se manifestira pojavnošću lomova ili odlamanja slojevane keramike koja nastaje zbog karakteristika samog materijala (starenje cirkonija), propusta u tehnološkim postupcima, neusklađene okluzije, parafunkcijskih navika pacijenta, itd. Zbog navedenih tehničkih komplikacija odlučeno je skinuti oštećene fiksne radove i napraviti nove titansko-keramičke mostove uporabom trodimenzionalnog printanja i slojevanja keramika na titansku konstrukciju fiksnih mostova.

Slijedio je postupak otiskivanja (tehnika otvorene žlice) koja je neophodna za izradu radnih modela na kojima se izrađuju definitivni protetski radovi (Slika 3. i 4.). U cilju dobivanja što

točnijeg položaja ugrađenih implantata (analogi na radnim modelima), otisne kapice su bile u parovima fiksirane autakrilatom (Slika 3.).



Slika 3. Otisne kapice (transferi) postavljeni u dentalnim implantatima mandibule. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 4. Otisak otvorenom žlicom uzet elastičnim materijalom (polieter). Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Na izlivenim radnim modelima, zubni tehničar je pripremio zagrizne (pokusne) šablone (Slika 5.). Svrha zagriznih šablona je bila odrediti međučeljusne odnose (vertikalna i horizontalna relacija) čija proveda analiza prostora između bezubih alveolarnih grebena pomaže u odabiru adekvatnih nadogradnji. Osim toga, zubni tehničar je postavio zube (kao za potpune proteze) u zagrizne šablone (Slika 6.) koje su potom skenirane u laboratorijskom skeneru (Open technology, Slika 7.). Time su se dobile korisne informacije (nakon skeniranja probne postave) ne samo o visini donje trećine lica, već i o budućem estetskom izgledu definitivnog protetskog rada, o budućem dizajnu printanih titanskih skeleta (kontrolirani prostor za debljinu slojevane obložne keramike) (Slika 8.).



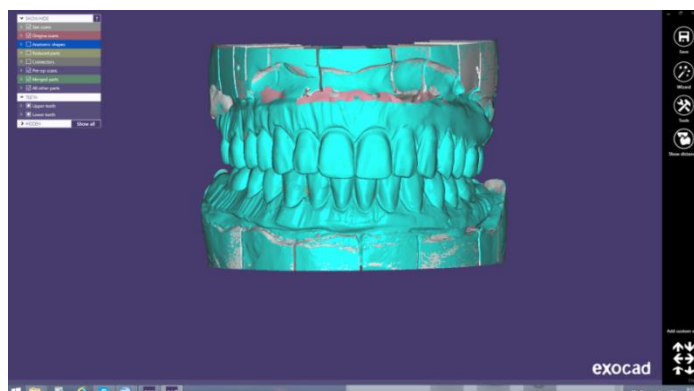
Slika 5. Vertikalna i horizontalna relacija – zagrizne šablone. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 6. Probna postava zubi u ustima pacijenta – međučeljusni odnosi, odabir nadogradnji, dizajn titanskog skeleta, estetika. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 7. Laboratorijsko skeniranje probnih proteza. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 8. Skenirane probna postava. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

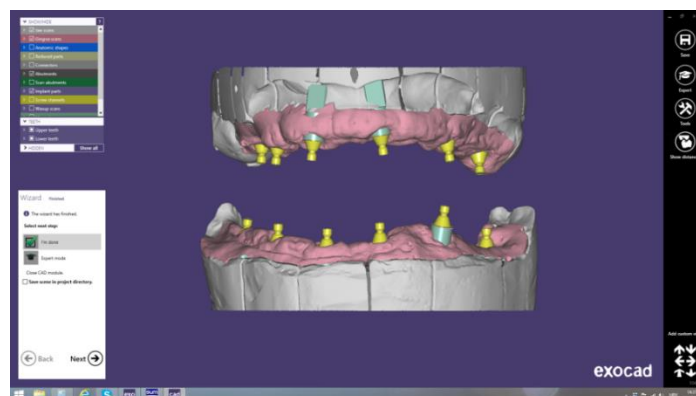
Osim skeniranja probne postave, u radne modele su postavljene „scan body-i“, „otisne kapice za skeniranje“ (Slika 9.) u cilju dobivanja virtualnih radnih modela i točnog položaja ugrađenih modela. Slijedio je odabir i postavljanje multi-unit nadogradnji na radnim modelima (Slika 10.) koje se koriste kada se izrađuje fiksni protetski radovi retinirani vijcima (za razliku od cementiranih fiksnih radova). Slika 11. prikazuje skenirane multi-unit nadogradnje na kojima se dizajnira buduću skelet za printane titanske skelete fiksnih mostova nošenih dentalnim implantatima. Na slici se vidi prostor potreban za slojevanje obložne keramike na titanskim skeletima odgovarajuće debljine.



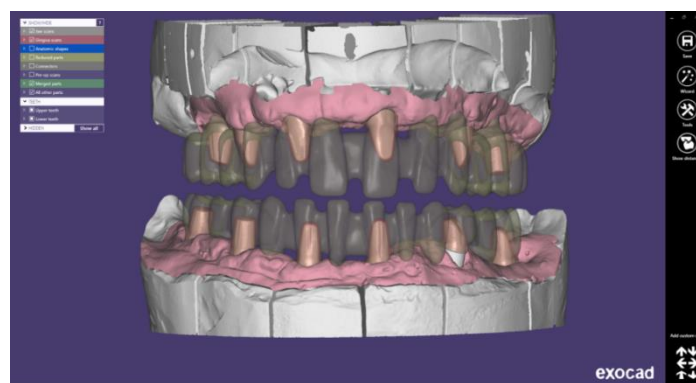
Slika 9. „Scan body“ na radnim modelima. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 10. Radni modeli – postavljene multi-unit nadogradnje. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

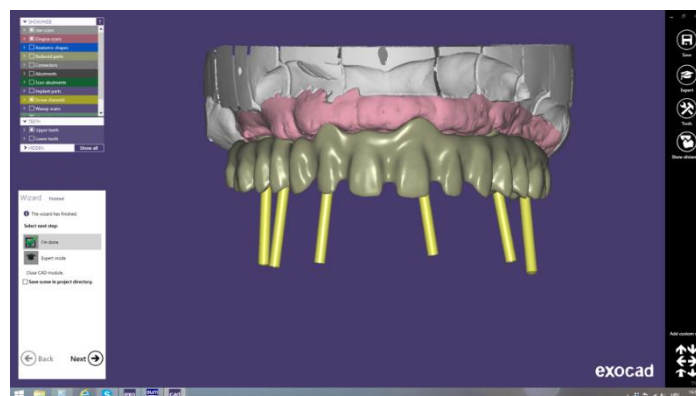


Slika 11. Skenirane multi-unit nadogradnje na virtualnom radnom modelu. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

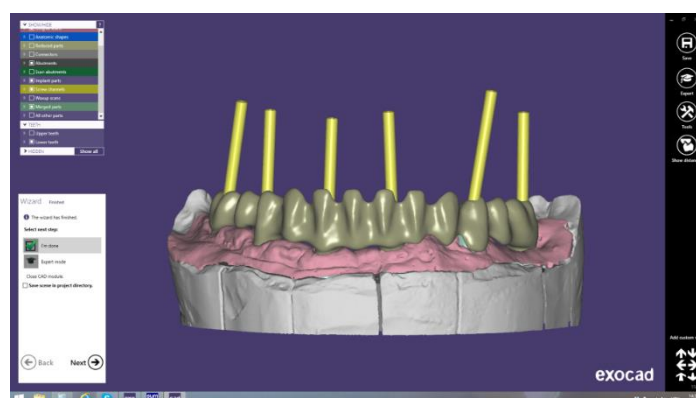


Slika 12. Dizajn skeleta printanih titanskih skeleta. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Na Slikama 13. i 14. prikazani su po pojedinoj čeljusti softverski dizajn budućih titanskih skeleta. Vide se (žuti) pinovi koji predstavljaju ulazna mjesta za vijke kojima se retiniraju fiksni titansko-keramički protetski radovi nošeni dentalnim implantatima.



Slika 13. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 14. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Nakon završenog dizajniranja titanskog skeleta, slijedio je postupak printanja u Sysma 3D printeru (Mysint 100, Italija, Slika 15.) koji koristi metalni (titanski, a može koristiti kobalt-krom) prah i kojim se aditivnom tehnikom (laserska fuzija) dobiva skelet titanskih skeleta fiksnih mostova. Potom slijedi mehanička obrada titanskih skeleta (Slika 16.) od strane zubnog tehničara kako bi se ostvario precizan dosjed printanog titanskog skeleta na postavljene multi-unit nadogradnje u ustima pacijenta (Slika 17. i 18.).



Slika 15. Sysma 3D printer. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 16. Izgled printanih titanskih skeleta fiksnih mostova. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 17. Multi-unit nadogradnje in situ u ustima pacijenta. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 18. Proba printanog titanskog skeleta fiksiranog vijcima. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Nakon probe printanog skeleta u ustima pacijenta, slijedi nanošenje obložne keramike na titanske skelete. Slika 18. prikazuje izgled „budućih zuba“ u dentalnom artikulatoru.



Slika 19. Slojevanje obložne keramike – situacija u artikulatoru. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

Na slikama 20. i 21. prikazan je završni izgled printanih titan-keramičkih mostova retiniranih vijcima u dentalnim implantatima. Karakteriziraju ih prihvatljiva estetika, odličan dosjed na multi-unit nadogradnjama, manja težina protetske konstrukcije u odnosu na cirkonij-oksidnu keramiku. Glede pojave tehničkih (lomovi, chipping) i bioloških komplikacija (upalna stanja) ovakvih protetskih radova nošenih dentalnim implanatima ili prirodnim treba pričekati (praćenje u funkciji) i pratiti jer sa radi o novijoj tehnologiji kojoj su potrebna dodatna poboljšanja.



Slika 20. Završeni fiksni titan-keramički mostovi – okluzalni pristup. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.



Slika 21. Završeni titan-keramički mostovi fiksirani vijcima na dentalnim implantatima. Preuzeto s ljubaznošću prof.dr. Čelića.

5. RASPRAVA

Titan i legure titana karakteriziraju izvrsna svojstva biokompatibilnosti, otpornosti na koroziju, niska toplinska vodljivost, tvrdoća, mala gustoća, mala težina, neutralan okus, dobra rendgenska vidljivost i prihvatljiva cijena zbog čega se on već više od trideset godina primjenjuju u dentalnoj medicini za izradu implantata i protetskih radova. Do danas nije zabilježen nijedan slučaj sustavne ili lokalne, alergijske ili toksične reakcije na titan i njegove slitine. Unatoč navedenim prednostima ovog materijala razlog njegove rijetke primjene u kliničkoj praksi, u odnosu na druge neplemenite legure, je problem ostvarivanja kvalitetne veze između osnovne konstrukcije iz titana i obložne keramike te komplicirani i skupi proizvodni procesi. Loša svojstava titana kao što su niski modul elastičnosti, visoko talište i ekstremna reaktivnost taline s kisikom uvjetuju promjene u tehnologiji dobivanja i obradbe titana i potiču razvoj novih metoda (2,4).

Razvojem nove skupine obložne keramike, s izrazito niskom temperaturom pečenja čija temperatura ne prelazi 850 °C, poboljšala se čvrstoća i kvaliteta veze između titana i keramike. Unatoč niskim temperaturama pečenja novorazvijene keramike imaju jednaka estetska svojstva, a mehanička i fizikalna svojstva prikladna napečenju na titan (4).

Lasersko oblikovanje odnosno metalurgija praha (PM) je metoda kojom se zaobilaze i uklanjaju problemi vezani za proizvodnju titana i legure titana. Glavni razlozi upotrebe PM procesa u industrijskoj proizvodnji titana su smanjenje cijene proizvodnje u usporedbi s drugim procesima čime se smanjuje i cijena izrade osnovne konstrukcije nadomjeska iz CP Ti kao i mogućnost proizvodnje materijala i oblika koje nije moguće proizvesti na druge načine, veća produktivnost te specifičan način obrade bez stvaranja *alfa case* sloja (4).

Napretkom i razvojem novih tehnologija 80-ih godina 20. stoljeća osmišljena je tehnologija stvaranja fizičkih 3D objekata iz digitalnih podataka te je stvoren prvi 3D printer. Suvremena stomatologija prati razvoj najnovije tehnologije te ju uklapa i primjenjuje u kliničkoj praksi tako da se danas u izradi implantata i protetskih radova sve češće koriste 3D printeri. U dentalnoj medicini to znači izradu virtualnih modela u CAD sistemu, te njihovo printanje u 3D printeru. 3D printanje omogućava bržu, kvalitetniju i precizniju izradu uz mogućnost kontrole kvalitete modela i prototipa, jasan uvid u tijek postupka dizajniranja, lakšu vizualizaciju i prezentaciju ideje, bolju komunikaciju između pacijenta i stomatologa te izradu složenijih protetskih radova. Pošto se još uvijek radi o relativno novoj metodi unutar dentalne medicine postoje i određeni nedostaci kao što su nemogućnost izrade većih titanskih radova, ali i veća cijena i teži proces dobivanja u odnosu na druge sirovine (5,16,30).

U kliničkom prikazu slučaja pacijenta (muškarac, 64 godine) zamijenjen je fiksno cementirani protetski rad iz cirkonij-oksidge keramike nošen dentalnim implantatima u gornjoj i donjoj čeljusti s printanim titan-keramičkim protetskim radom nošenim dentalnim implantatima. Na početnom protetskom radu iz cirkonij-oksidge keramike, nakon četiri godine nošenja, došlo je do loma i odlamanja (*chipping*) slojevane keramike koja inače nastaje zbog karakteristika samog materijala (starenje cirkonija), propusta u tehnološkim postupcima, neusklađene okluzije ili parafunkcijskih navika pacijenta. Navedene tehničke komplikacije bile su razlog skidanja oštećenog fiksnog rada i izrade novih titansko-keramičkih mostova uporabom 3D printanja i slojevanja keramike na titansku konstrukciju fiksnih mostova.

U sljedećim fazama izrade novog protetskog rada uzeti su otisci tehnikom otvorene žlice, izliveni radni modeli, napravljene zagrizne šablone te postavljeni zubi u zagrizne šablone koje su potom skenirane u laboratorijskom skeneru (Open technology). Na taj način su dobivene korisne informacije o visini donje trećine lica, budućem estetskom izgledu definitivnog protetskog rada i budućem dizajnu printanih titanskih skeleta. Nakon toga su u virtualne radne modele postavljene „otisne kapice za skeniranje“ („scan body-i“), a na izlivenim radnim modelima su izabrane i postavljene multi-unit nadogradnje koje su zatim skenirane i na kojima je dizajniran budući printani titanski skelet. U završnoj fazi izrade proveden je postupak printanja (u Sysma 3D printeru), mehanička obrada titanskih skeleta radi ostvarivanja preciznog dosjeda na postavljenim multi-unit nadogradnjama te nanošenje obložne keramike na titanske skelete.

Ovim načinom izrade protetskog rada postignuta je prihvatljiva estetika i odličan dosjed na multi-unit nadogradnjama, a prednost u odnosu na cirkonij-oksidge keramiku je i manja težina protetske konstrukcije. Pošto se radi o novijoj tehnologiji, koja zahtjeva dodatna poboljšanja, potrebno je pričekati i pratiti pojavu upalnih stanja te lomova i odlamanja keramike ovakvih protetskih radova nošenih dentalnim implantatima.

6. ZAKLJUČAK

Upotreba titana, legura titana i CP Ti se od početka njihove primjene 70-ih i 80-ih. godina 20. stoljeća do danas značajno povećala i proširila u većini područja dentalne medicine, a osobito u implantologiji i protetici. Brža, kvalitetnija i preciznija izrada dentalnih implantata i protetskih radova danas je moguća zbog razvoja novih tehnologija proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana i titanskih legura, razvoja novih vrsta keramika te razvoja 3D printera.

Uz lijevanje, glodanje i eroziju iskrom u modernoj stomatologiji postoji i lasersko oblikovanje ili metalurgija praha (PM) kao novija tehnologija proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana i titanskih legura. Ovom metodom, osim što je smanjena cijena proizvodnje u usporedbi s konvencionalnim metodama i izbjegnuto stvaranje *alfa case* sloja koji slabi vezu između titana i keramike, moguća je izrada oblika koje nije moguće proizvesti na druge načine. PM omogućava miješanje i stvaranje kompozita metala i drugi metalnih i nemetalnih materijala koje konvencionalnim proizvodnim procesima nije moguće spojiti zbog međusobne netopljivosti. Primjer su metali visoke tvrdoće i „cementirani karbidi” za izradu reznih elemenata i svrdala te dijamantni rezni elementi koji imaju dijamantne čestice disperzirane u metalnoj matrici. Titan dobiven PM-om vrlo je važan i najčešće korišten u proizvodnji, oblikovanju i završnoj obradi dentalnih implantata i protetskih radova.

Za razliku od klasične tehnologije obrade kojom se stvaraju predmeti oduzimanjem materijala (npr. tokarenje, glodanje), predmeti koji se stvaraju 3D printanjem ili tzv. aditivnom tehnologijom temelje se na dodavanju materijala. Kod izrade titanskih implantata ovom tehnologijom 3D printani model pomaže doktoru prilikom ugradnje implantata i njegove fiksacije na pravu poziciju te daju 3D CAD model krunice nošene implantatom, pa se smanjuje složenost, cijena i vrijeme izrade. Kod izrade metalnih struktura protetskih radova ovom metodom postoje dva načina na koja se to može postići. Prvi način je indirektna tehnika nakon izgaranja smole ili voska, a drugi direktna tehnika izradom metala ili metalnih legura. Prednosti 3D printanja su jasan uvid u tijek postupka dizajniranja, lakše i ranije uočavanje mogućih grešaka i njihovo brže i učinkovitije ispravljanje, kraće vrijeme izrade, manji troškovi proizvodnje sirovina te produktivnija i bolje kontrolirana kvaliteta izrađenog predmeta. Nedostaci ove tehnike su visoka cijena uređaja i sporija izrada.

7. LITERATURA

1. Barišić M. Nove tehnologije u dentalnoj protetici [master's thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2016. 37 p.
2. Čatović A, Jerolimov V, Živko-Babić J, Carek V, Dulčić N, Čatić A, Lazić B. Titan u stomatologiji. *Acta Stomatol Croat.* [Internet]. 1998 [cited 2018 June 23];32(2):351-65. Available from:
<https://hrcak.srce.hr/97958>
3. Jorge JRP, Barão VA, Delben JA, Faverani LP, Queiroz TP, Assunção WG. Titanium in Dentistry: Historical Development, State of the Art and Future Perspectives. *The Journal of the Indian Prosthodontic Society* [Internet]. 2013 [cited 2018 June 23];13(2):71-7. Available from:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3634937/>
4. Viskić J. Utjecaj obrade površine titana dobivenog metalurgijom praha na veznu čvrstoću s obložnom keramikom [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2015. 169 p.
5. Dawood A, Marti Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A. 3D printing in dentistry. *British dental journal* [Internet]. 2015 [cited 2018 June 23];219:521–9. Available from:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26657435>
6. Manjurul, A. 3D Printing and Titanium Alloys: A Paper Review. *European Academic Research* [Internet]. 2016 [cited 2018 June 24];3(10):[about 12 p.]. Available from:
https://www.researchgate.net/publication/319713132_3D_Printing_and_Titanium_Alloys_A_Paper_Review_Md_MANJURUL_AHSAN
7. Knežević G. Osnove dentalne implantologije. Zagreb: Školska knjiga; 2002. 95 p.
8. Bišćan V, Luetić V. Svojstva titana i njegovih legura. *Zbornik Veleučilišta u Karlovcu* [Internet]. 2012 [cited 2018 June 24];2(1):9-19. Available from:
https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=130076
9. Titanij [Internet]. wikipedia.org c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanij>
10. Titan i titan legure [Internet]. sfsb.hr c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
<https://www.sfsb.hr/kth/zavar/zavar/ti.pdf>
11. Koike M, Okabe T. Cast Titanium alloys for Dental Applications. [place, publisher and date unknown]. Available from:
<https://pdfs.semanticscholar.org/presentation/9c94/3872e8908b9b02eff7e5fee813652c4e4f9a.pdf>

12. Tehnički materijali [Internet]. vub.hr c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
https://vub.hr/images/uploads/3204/tehnicki_materijali_-_1.pdf
13. Čatović A, Komar D, Čatić A i sur. Klinička fiksna protetika I - Krunice. Zagreb: Medicinska naklada; 2015. 198p.
14. Haag P, Nilner K. Bonding between titanium and dental porcelain: A systematic review. Acta Odontol. Scand [Internet]. 2010 [cited 2018 June 24];68(3):154-64. Available from:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20095949>
15. Trodimenzionalni ispis [Internet]. wikipedia.org c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
https://hr.wikipedia.org/wiki/Trodimenzionalni_ispis
16. Tehnologije 3D ispisa: Stanje i perspektive [Internet]. slideshare.net c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
<https://www.slideshare.net/DavorAntonic/tehnologije-3d-ispisa-predavanje>
17. Trodimenzionalni ispis: 3D printer [Internet]. smszepce.info c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
<https://smszepce.info/files/3dprinter.ppsx>
18. Budimir I. 3D printeri [master's thesis]. Rijeka: Filozofski fakultet Sveučilišta u Rijeci; 2015. 35 p.
19. Primjena 3D tehnologija [Internet]. izit.hr c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<http://www.izit.hr/primjena/>
20. 5 nevjerovatnih primjera primjene 3D printanja u medicini [Internet]. pixelizam.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<http://pixelizam.com/5-nevjerovatnih-primjera-primjene-3d-printanja-u-medicini/>
21. 3D printer u stomatologiji [Internet]. dental4u.ba c2018 [cited 2018 June 24]. Available from:
<http://dental4u.ba/aktuelnosti-iz-stomatologije/top-proizvodi/3d-printer-u-stomatologiji/>
22. 3D printanje: Od ideje do proizvoda u nekoliko minuta [Internet]. womeninadria.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<http://www.womeninadria.com/3d-printanje-od-ideje-proizvoda-u-nekoliko-minuta/>
23. 3D printer [Internet]. medikadent.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<http://medikadent.com/3d-printer/>

24. 3D printeri [Internet]. am.unze.ba c2018 [cited 2018 June 25]. Available from:
<https://www.am.unze.ba/rg/2014/3D%20PRINTERI.pptx>
25. 8 steps of 3D printing process [Internet]. 3dprintingfromscratch.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<http://3dprintingfromscratch.com/common/3d-printing-process/>
26. The Free Beginner's Guide [Internet]. 3dprintingindustry.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#04-processes>
27. Piotr D, Rapacz-Kmita A. Rapid Prototyping: Technologies, Materials and Advances. Archives of Metallurgy and Materials [Internet]. 2016 [cited 2018 June 24];61(2): 891–6. Available from:
https://www.researchgate.net/publication/304997495_Rapid_Prototyping_Technologies_Materials_and_Advances
28. Dental 3D printing: how does it impact the dental industry? [Internet]. sculpteo.com c2018 [cited 2018 June 26]. Available from:
<https://www.sculpteo.com/blog/2017/12/18/dental-3d-printing-how-does-it-impact-the-dental-industry/>
29. Wimpenny DI, Pandey PM, Jyothish Kumar L, editors. Advances in 3D printing and additive manufacturing technologies. Singapore: Springer; c2017. 186 p.
30. 3D Print [Internet]. infodata.hr c2018 [cited 2018 June 25]. Available from:
<http://www.infodata.hr/3dprint.php>

8. ŽIVOTOPIS

Sandra Štetić rođena je 17. rujna 1993. godine u Zagrebu, Hrvatska. Djetinjstvo provodi u Kutini gdje završava osnovnu školu, osnovnu glazbenu školu i prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Dentalna medicina na Stomatološkom fakultetu u Zagrebu upisuje 2012. godine. Tijekom studiranja pohađa brojne kongrese i asistira u privatnoj stomatološkoj ordinaciji. Bila je član „Zubora“ - pjevačkog zbora studenata Stomatološkog fakulteta koji je u akademskoj godini 2017./18. dobio Rektorovu nagradu u kategoriji „velikih“ timskih znanstvenih i umjetničkih radova.