

Utjecaj korozivnog medija na strukturu i svojstva zubnih keramika

Štefančić, Sanja

Doctoral thesis / Disertacija

2013

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/urn:nbn:hr:127:435541>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
STOMATOLOŠKI FAKULTET

Sanja Štefančić

**UTJECAJ KOROZIVNOG MEDIJA
NA STRUKTURU I SVOJSTVA
ZUBNIH KERAMIKA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013



UNIVERSITY OF ZAGREB
SCHOOL OF DENTAL MEDICINE

Sanja Štefančić

**CORROSION MEDIA INFLUENCE
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF DENTAL CERAMICS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
STOMATOLOŠKI FAKULTET

Sanja Štefančić

**UTJECAJ KOROZIVNOG MEDIJA
NA STRUKTURU I SVOJSTVA
ZUBNIH KERAMIKA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof.dr.sc. Ketij Mehulić i Prof.dr.sc. Lidija Ćurković

Zagreb, 2013.

Rad je izrađen:

- na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu,
- na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; u Zavodu za materijale,
- na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; u Zavodu za anaorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale,
- na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu; u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina, u Laboratoriju za anorgansku geokemiju i okoliš i u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova.

Voditeljice rada: Prof. dr. sc. Ketij Mehulić i Prof. dr. sc. Lidija Ćurković.

Lektor hrvatskog jezika: Prof. Marta Žiger, Matije Gupca 80, 49210 Zabok, tel: 049 221 944.

Lektor engleskog jezika: Prof. Mara Ivančić, Matije Gupca 72, 49210 Zabok, tel: 049 226 912.

Rad sadrži: 123 stranica

70 slika

12 tablica

1 prilog

1 CD

Rad je napravljen u sklopu znanstveno-istraživačkih projekata:

- "Istraživanje keramičkih materijala i alergija u stomatološkoj protetici"
(065-0650446-0435) i
- "Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka"
(120-1201833-1789)

financiranih od ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

Srdačno i iskreno zahvaljujem mentoricama prof. dr. sc. Ketij Mehulić i prof. dr. sc. Lidiji Ćurković koje su bile strpljive i usmjeravale me na put znanstvenog i stručnog usavršavanja te na podršci, vremenu, pomoći i sugestijama u pristupu i radu.

Dr. Josefu Rothautu iz Glidewell Europe GmbH i timu njegovih suradnika, iskazujem veliku zahvalnost na donaciji BruxZir materijala za ispitivanje, iz Glidewell Laboratories-Newport Beach, CA-SAD.

Također, veliku zahvalnost iskazujem dr. sc. Suzani Šegota, dr. sc. Neni Mikac, prof. dr. sc. Goranu Kniewaldu i doc. dr. sc. Milku Jakšiću na pomoći, poduci, savjetima i vremenu pri izradi eksperimentalnih mjerenja provedenih na IRB-u.

Uz to, htjela bih se zahvalit djelatnicima na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu a posebno inž. Ani Bezmalinović, mag.ing. Marijani Majić Renjo, dr. sc. Gorani Baršić, doc. dr. sc. Danku Ćoriću, dr. sc. Suzani Jakovljević i prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu što su mi nesebično pružili pomoć pri izradi praktičnog eksperimentalnog dijela rada.

Hvala dr. sc. Vilku Mandiću na brznoj i efikasnoj suradnji koja je zaokružila cijeli multidisciplinarni pristup.

Hvala dragim prof. Marti Žiger i prof. Mari Ivančić na lektorskoj pomoći, korisnim savjetima i dobroj volji za pomoći.

Hvala mom voditelju službe Damiru Žarkoviću dr. med. dent. i ravnatelju Poliklinike Zagreb, Perkovićeve 3, Zagreb dr. sc. Borisu Klaiću te mojim najbližim suradnicima u ordinaciji i u zubotehničkom laboratoriju na razumijevanju tijekom pisanja rada.

Dragim učiteljima, tijekom mog cjelogupnog školovanja, dugujem veliku zahvalnost jer su mi svojim primjerima pokazali kako je stručno znanje najljepša i vrijedna moć u našim rukama.

Hvala mojim roditeljima i obitelji te dragim (i njihovim i mojim) prijateljima što su me podržavali u postizanju ovog konačnog cilja.

Zagreb, 8. travnja 2013.

Sanja Štefančić

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Zubne keramike	3
1.2. Sastav i struktura zubnih keramika	4
1.2.1. Podjela prema kemijskom sastavu	6
1.2.1.1. Silikatne keramike	7
1.2.1.1.1. Glinične keramike	10
1.2.1.1.2. Litij disilikatne keramike (staklokeramike)	12
1.2.1.2. Oksidne keramike	13
1.2.1.2.1. Aluminij-oksidne i cirkonij-oksidne keramike	14
1.2.1.2.2. Staklom infiltrirane keramike	19
1.3. Opća svojstva zubnih keramika	21
1.3.1. Mehanička svojstva	22
1.4. Korozijska svojstva	23
1.4.1. Kemijski mehanizmi korozijske reakcije kristalnih materijala	24
1.4.2. Brzina korozijske reakcije keramike s kristalnom strukturom	27
1.4.3. Oblici korozijske reakcije keramike	28
1.4.4. Vrste korozijske reakcije	28
1.4.5. Biokorozijska svojstva	29
1.5. Keramografija	37
1.6. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	37
1.7. Analiza mikroskopom atomskih sila	38
1.8. Analiza spektrometrijom masa s ionizacijom u plazmi	39
1.9. Atomska apsorpcijska spektroskopijska analiza elemenata	39
1.10. Analiza i principi mjerenja hrapavosti na pertometru	40
1.11. Rendgenska difrakcijska analiza	42
1.12. Analiza elementarnog sastava PIXE spektroskopijom	43
1.13. Svrha istraživanja	43

2. MATERIJALI I POSTUPCI	44
2.1. Opis ispitnih uzoraka	45
2.1.1. Kemijski sastav uzorka Y-TZP	46
2.1.2. SEM analiza uzorka Y-TZP	47
2.2. Mjerenja	48
2.2.1. Određivanje kemijskog sastava	48
2.2.2. Analiza faznog sastava Y-TZP zubne keramike	49
2.2.3. Analiza mikrostrukture uzorka Y-TZP zubne keramike	49
2.2.4. Ispitivanja kemijske postojanosti uzoraka Y-TZP zubne keramike	49
2.2.5. Mjerenja parametara hrapavosti uzoraka Y-TZP zubne keramike	50
2.2.6. Mjerenja tvrdoće uzoraka Y-TZP zubne keramike	52
3. REZULTATI	59
3.1. Rezultati analize kemijskog sastava PIXE spektroskopijom	60
3.2. Rezultati rendgenske difrakcije	62
3.3. Rezultati SEM analize	65
3.4. Rezultati ispitivanja kemijske degradacije	66
3.5. Rezultati određivanja parametara hrapavost	75
3.6. Rezultati ispitivanja tvrdoće	84
4. RASPRAVA	93
5. ZAKLJUČCI	104
6. LITERATURA	107
7. PRILOG	118
8. ŽIVOTOPIS	120

Popis kratica i oznaka (imena):

- Itrijem stabilizirana cirkonij-oksidsna keramika (**Y-TZP**)
- **Y-TZP**, **YSZ** ili **TZ-Y** gdje slova imaju slijedeća značenja:
 - Y** predstavlja stabilizacijski itrijum-oksids, koji je dodan pri masenom udjelu itrija mol %,
 - T** predstavlja stabiliziranu tetragonalnu kristaliničnu modifikaciju,
 - Z** predstavlja stabilizirani cirkonijev dioksids,
 - P** predstavlja polikristaliničnu prirodu strukture.
- koeficijent toplinske istezljivosti (**KTI**)
- točka razmekšanja (**SP**)
- leucitne staklokeramike (**IPS Empress**)
- litijdisilikatne staklokeramike (**IPS Empress 2**)
- transformacijsko ojačanje (**TO**)
- $MgAl_2O_4$, In-Ceram SPINELL (**Spinell**)
- Al_2O_3 , In-Ceram ALUMINA (**Alumina**)
- $Al_2O_3-Zr_2O_3$, In-Ceram ZIRCONIA - cirkonijev oksids kaljen alumininijevim oksidsom (**Zirkonia**)
- računalno oblikovanje i izrada nadomjestka (**CAD/CAM**)
- skenirajući elektronski mikroskop (**SEM**)
- mikroskop atomskih sila (**AFM**)
- masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (**ICP MS**)
- atomska apsorpcijska spektroskopija (**AAS**)
- rendgenska difrakcija (**XRD**)
- rendgenska fluorescentijska spektrometrija (**XFR**)
- Particle Induced X-ray Emission-emisija rendgenskih zraka induciranih česticama (**PIXE**)
- srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosi (R_a)
- maksimalna visina profila ili maksimalna dubina profila (R_{max})
- srednja visina neravnina u 10 točaka (R_z)
- srednje kvadratno odstupanje profila (R_q)
- maksimalna vertikalna udaljenost između najviše i najniže točke na snimci (Z_{range})
- vrijednost Meyerovog indeksa (n)
- konstanta materijala (K)
- parabolna konstanta brzine korozije (K_p)
- koeficijent determinacije (R^2)

- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (**PSR**)
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (**MPSR**)
- tvrdoća prema Vickersu (**HV**)
- octena kiselina (**CH₃COOH**)
- sinterirani i polirani Y-TZP (**UZOCI C**)
- sinterirani i polirani Y-TZP A3 pigmenta (**UZORCI A3**)
- sinterirani i polirani Y-TZP s dodatkom A3 pigmenta, glazirani (**UZORCI A3G**)

SAŽETAK

Zbog specifičnih svojstva cirkonij-oksida (Y-TZP) zubna keramika ima široku primjenu u stomatologiji. Stoga je važno ispitati njenu kemijsku postojanost. Sva ispitivanja su provedena na tri skupine uzoraka Y-TZP zubne keramike BruxZir (Glidewell Laboratoriji © 2012): čisti i polirani Y-TZP (uzorak C), polirani Y-TZP s dodatkom A3 boje (uzorak A3) i Y-TZP glazirani s dodatkom A3 boje (uzorak A3G). U svrhu karakterizacije određen im je kemijski sastav (PIXE analizom), fazni sastav (XRD analizom) i mikrostruktura (SEM analizom). Kemijska postojanost uzoraka praćena je: mjerenjem količine eluiranih iona (AAS i ICP MS metodom), mjerenjem parametara hrapavosti na mikro skali (profilometrom) i nano skali (AFM-om), mjerenjem tvrdoće po Vickersu (u rasponu od $HV0,05$ do $HV3$). Prema standardu ISO 6872 ispitivanje kemijske postojanosti zubne keramike provodi se u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri 80 °C tijekom 16 sati. U ovom radu produženo je vrijeme izloženosti uzoraka do 768 sati (32 dana) u svrhu određivanja brzine korozije. Najveća brzina korozije i promjena parametara hrapavosti na mikro skali određena je za uzorak A3G što se može pripisati kongruentnom otapanju glazure. Izmjerene promjene parametara hrapavosti (na nano skali) i daleko manje brzine korozije uzoraka C i A3 ukazuju na izuzetno dobru kemijsku postojanost cirkonij-oksida (Y-TZP) zubne keramike u navedenim uvjetima. Vrijednosti tvrdoće ($HV3$) uzoraka C i A3 prije i poslije korozije nisu se značajno promijenile. XRD analizom je utvrđeno da tijekom procesa korozije dolazi do djelomične fazne transformacije ZrO_2 iz tetragonske u monoklinsku.

Corrosion media influence on the structure and properties of dental ceramics

SUMMARY

Objectives: Among dental applications, the zirconia based ceramics are widespread because of their general properties. Therefore the aim of this study was to determine chemical stability of Y-TZP dental ceramics by modified standard method ISO 6872.

Materials and methods: Three different sample groups of Y-TZP material BruxZir (Glidewell Laboratories © 2012.) were used: sample (C) - pure polished zirconia, sample A3 - polished zirconia with addition of A3 dye and sample A3G - zirconia with A3 dye and a glaze. Chemical composition of Y-TZP was determined by PIXE method, phase composition was determined by XRD, microstructure was analysed by SEM. Chemical stability of investigated samples was monitored by: measuring eluted ions (using AAS and ICP MS methods), measuring surface roughness parameters on microscale (using Perthometer) and nano scale (using AFM), determination Vickers hardness (in range from *HV0.05* to *HV3*). According to the standard ISO 6872 chemical stability of dental ceramics is carried out in 4 wt% CH₃COOH aqueous solution at 80 °C during 16 h. In this work exposure time was extended up to 768 hours (32 days) in order to determine the corrosion rate.

Results: Maximum corrosion rate and changing of the roughness parameters on the microscale is determined for sample A3G which can be attributed to the congruent dissolution of glaze. The measured changes of the roughness parameters (at the nanoscale) and much less corrosion rate of samples C and A3 indicate extremely good chemical resistance of zirconium oxide (Y-TZP) dental ceramics in investigated conditions. Hardness values (*HV3*) for samples C and A3 before and after corrosion were not significantly changed. XRD analysis showed that the corrosion process course partial tetragonal to monoclinic phase transformation of ZrO₂. The roughness parameters, for sample A3G, were significantly increased, showing higher penetration depth in all surface areas after immersion in corrosive media. All three sample groups showed the decrease of hardness by increasing of applied load.

Conclusions: The measured changes of roughness parameters (at the nanoscale) and much less corrosion rate for samples C and A3 indicate their extremely good chemical resistance of zirconium oxide (Y-TZP) dental ceramics in investigated conditions.

Ključne riječi: Y-TZP, elucija iona, kemijska degradacija, hrapavost površine, tvrdoća po Vickersu.

1. UVOD

Jedna od atraktivnijih gospodarskih grana razvijenih zemalja svijeta je proizvodnja anorganskih nemetalnih materijala. U tu se skupinu ubrajaju i keramički materijali. To su sintetski anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najčešće korišteni materijali iz grupe oksidne keramike su aluminij-oksidna (Al_2O_3) keramika i itrijem stabilizirana cirkonij-oksidna keramika (Y-TZP) (1-3). Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i dobra kemijska postojanost. Dugogodišnja primjena tehnologije napečenja keramike na metalnu konstrukciju pokazala je unatoč njihovoj trajnosti, niz kliničkih nedostataka: prvenstveno u pogledu estetike, biokompatibilnosti, korozijskoga i alergogenoga potencijala (4). Tehnološko usavršavanje zubnih keramika proširilo je primjenu keramika na rekonstrukcije i sanacije tvrdih zubnih tkiva poput ispuna, intrakoronarnih kolčića, ortodontskih bravica, implantata, ali i sanacije mostovima velikih raspona. Očvrnućem keramike i razvojem potpunokeramičkih sustava osigurani su preduvjeti za postizanjem optičkih svojstava materijala koji se izuzetno približavaju svojstvima koja pokazuju prirodna zubna tkiva. U anglosaksonskoj literaturi postoji izraz "all ceramic", "full ceramics", "non metal ceramic" i "metal-free ceramics" što odgovara prijevodu "potpuna keramika" i "bezmetalna keramika". Oba izraza imaju isto značenje na hrvatskom jeziku, s napomenom kako se "all ceramic" ili "full-contour" koristi pri opisivanju najnovijih monolitičkih sustava keramika koji imaju u građi samo glazirani (silikatnom keramikom) monolitički cirkonijev oksid (5,6). Karakteristika potpuno keramičkog sustava jest i visoka razina biokompatibilnosti, odnosno otpornost na kemijsku degradaciju odnosno koroziju (7). Najnovija istraživanja rezultiraju uvidom u kvalitativnu i kvantitativnu analizu korozijske degradacije koja u konačnici utječe na neka mehanička svojstva (8). Problemi u radu s keramičkim materijalima pojavljuju se uglavnom zbog mikrostrukturnih pogrešaka (9). Glavni su uzroci loma keramike: poroznost i uključci, površinske pukotine nastale kod završne obradbe te velika zrna nastala tijekom proizvodnje. Primarne pore su defektna mjesta u strukturi keramike, gdje se koncentriraju naprezanja. Kada ona dosegnu kritičnu vrijednost, uzrokuju nastajanje mikropukotine. Primarne pore su inicijalna mjesta za nastanak napuknuća tijekom cikličkog naprezanja materijala u funkciji. Sekundarne pore se nalaze na površini nadomjestka. One su rezultat jatrogenog čimbenika, ali i topljivosti same površine nadomjeska s obzirom na kiseli i vlažni medij kojem su

nadomjesci izloženi. Kako su svojstva u funkciji strukture, njenim narušavanjem narušavaju se i svojstva gradivnog materijala, a time se skraćuje funkcijska trajnost nadomjestka (10,11).

1.1. Zubne keramike

Keramike su se u svakodnevnom životu od davnina koristile u različite svrhe, a kasnije su našle primjenu i u stomatologiji (12). Osobitost zubnih keramika njihova je kemijska struktura koja omogućava široku primjenu u dentalnoj medicini, posebice protetskom zbrinjavanju oštećenih i/ili izgubljenih žvačnih jedinica. Postizanje izvrsne estetike uz osiguravanje dostatne čvrstoće nadomjestka te inertnosti u korozivnoj sredini doveli su je na sam vrh među gradivnim materijalima. U anglosaksonskim jezicima pojam "ceramics" obuhvaća i staklo, emajl, staklokeramiku i anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). Riječ "keramika" potječe od grčke riječi *keramikos* (κεραμικός) - izrađen, pečen od gline. Keramički proizvodi su korišteni još u pretpovijesnim vremenima. U mulju rijeke Nil su nađeni dijelovi proizvoda od pečene gline stari preko 10 000 godina. Zubni nadomjesci datiraju iz vremena prije 2500 godina. U literaturi postoje mnogi različiti primjeri nadoknade zuba kroz povijest (13). Tijekom 18. stoljeća, materijali za zamjenu zubi bili su ljudski zubi, rezbareni životinjski zubi i zubi napravljeni od bjelokosti ili porculana. Godine 1723. Pierre Fauchard je spoznao vrijednost zubne cakline i potaknuo istraživanja porculana kojim imitira boju zuba (14). Alexis Duchateau i Nicholas Dubois de Chemant su 1774. godine uspješno su napravili prvu poculansku protezu. Dubois de Chemant neprekidno je tijekom svoje znanstvene karijere radio na poboljšanju porculana. Giuseppangelo Fonzi je 1808. godine u Parizu uveo individualno oblikovanje porculanskih zubi koji su sadržavali ugrađene platinske kukice. Već krajem 19. stoljeća, potpuno keramički nadomjesci, pod nazivom "Jacket" krunice, proizvedene su napečenjem glinične keramike na platinskoj foliji. Unatoč njihovim estetskim prednostima, zbog učestalosti loma te lošeg rubnog dosjeda, ti nadomjesci nisu uspjeli postići dugotrajnu kliničku primjenu. Značajan se razvoj dogodio pedesetih godina prošlog stoljeća dodatkom leucita u gliničnu osnovu, čime se željelo postići ujednačavanje koeficijenata toplinske istezljivosti (KTI) keramike s KTI određenih zlatnih slitina (15-17). Weistainovim patentom (1963. godine) keramika se prvi puta napekla na metalnu konstrukciju i predstavlja najčešće korištenu tehnologiju, metal-keramiku, u stomatološkoj protetici do danas. Želja za postizanjem boljeg estetskog vizualnog dojma dovela je do razvoja novih proizvoda na području keramičkih materijala. To su bile staklokeramike slabijih mehaničkih svojstava s uskim rasponom indikacija. (npr. Dicor® De Trey/Dentsply 1984,

SAD i Optec ® strane Jeneric/Pentron, SAD 1987). Kasnije u upotrebu dolaze keramike s poboljšanim mehaničkim svojstvima i širim spektrom indikacija kao što su aluminij-oksidge (npr. In-Ceram ® je Vita, Bad Säckingen, Njemačka 1989). Razvoj su dalje pratile leucitne staklokeramike pod nazivom IPS Empress (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) 1990. godine. Poboljšanje je uslijedilo primjenom litijeve disilikatne staklokeramike pod nazivom IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) 1998. godine, a uvođenjem kristala različitih veličina dobiven je IPS e.max istoga proizvođača. Upotrebom tih materijala omogućena je izrada višečlanih protetskih konstrukcija i u distalnom segmentu. Problemi kao što su krhkost i mogući lom keramike pokušavali su se riješiti dodavanjem glinice i/ili cirkonijevog oksida što je rezultiralo razvojem čvršćih materijala. Međutim, obrada ovih materijala moguća je samo uz primjenu sofisticirane aparature i računalne tehnologije. Glavni čimbenici koji utječu na neuspjeh cirkonij-oksidge keramičkih nadomjestaka je "integritet bilaminarne strukture" (18-21). Razvoj gradivnih zubnih materijala koji se mogu koristiti za zamjenu metalne konstrukcije i dalje predstavlja izazov. Noviji materijali uključuju suvremene staklokeramike i gusto sinterirane oksidge keramike. Obje skupine materijala imaju strogo ograničenu primjenu u nadomještavanju izgubljenih žvačnih jedinica.

1.2. Sastav i struktura zubnih keramika

Zubne keramike se sastoje od:

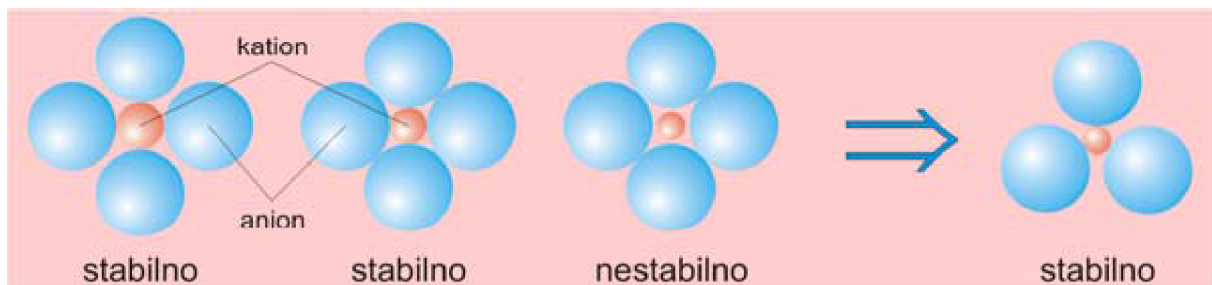
metala (aluminij, kalcij, litij, magnezij, kalij, natrij, kositar, titan i cirkonij) i *nemetala* (silicij, bor, fluor i kisik) (22). Keramičke materijale formiraju:

1. elementi nemetala (jednovrsni atomi, npr. C-grafit/dijamant i/ili Si-silicij) i
2. anorganski spojevi (raznovrsni atomi, npr. SiO₂-kremen i/ili Al₂O₃-korund).

U užem smislu razlikuju se keramike (tradicionalne, inženjerske, elektrotehničke i biomedicinske) i stakla. Konvencionalni zubni "porculan" zapravo je keramizirano staklo na osnovi silicijevog dioksida tj. kvarca (SiO₂) i mreže kalijeve (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂) i/ili natrijeve glinice (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂).

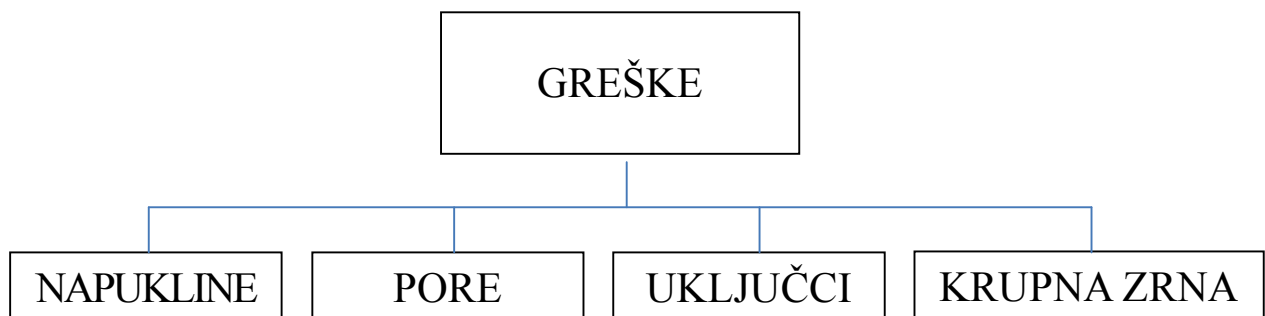
Moderne keramike su strukturirane polikristalinične građe s malo ili bez staklene amorfne faze. Kemijski sastav i struktura keramika su veoma različiti, od jednokomponentnih elementarnih jednofaznih sve do višekomponentnih višefaznih smjesa anorganskih spojeva. Kemijske veze atoma su pretežito ionske i/ili kovalentne, a struktura ovisi o radijusu atoma/ionu i broju razmijenjenih/sparenih elektrona. Radijusi se atoma smanjuju otpuštanjem

(kationi), a povećavaju prijemom elektrona (anioni). Stabilne se ionske kristalne strukture postižu dodirivanjem svih aniona (kationa) s kationom (anionom) koji ga okružuju (Slika 1.).



Slika 1. Kemijska stabilna i nestabilna konfiguracija keramike. Preuzeto iz (22).

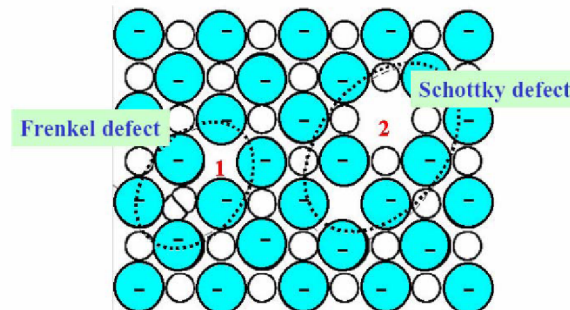
Krhkost keramike značajno utječe na mogućnost nastanka greške tijekom izrade nadomjestka. Napukline se, uz prateći porast koncentracija naprezanja, u mehanički opterećenim keramikama, brzo šire zbog odsustva apsorpcije energije plastičnim deformacijama. Kada se mikro napuklina počne širiti, širenje se nastavlja sve do pojave pukotine i do konačnog loma keramičkog materijala. Pore, uključci i krupna zrna (trodimenzionalne prostorne nesavršenosti građe kristala) pogoduju formiranju mikronapuklina (Slika 2.).



Slika 2. Greške u keramičkom materijalu. Preuzeto iz (22).

Greške nastaju zbog kaotičnosti kristalne strukture. Točkaste greške u ionskim kristalima imaju naboj. Coulombove sile su velike i bilo koja neravnoteža u nabojima ima jaku tendenciju ka njihovom uravnoteženju - kristal mora ostati prema vani neutralan. Za održavanje elektroneutralnosti nastaje više točkastih nesavršenosti u kristalu poput Frenkelova defekta koji predstavlja par kationske vakancije (nuldimenzijske točkaste intersticije ili nečistoće - atom nedostaje ili je na nepravilnom mjestu) i kationa u intersticiji.

Može biti i par anionske vakancije i aniona u intersticiji (anioni su veći pa je teže to postići) i Schottkyeva defekta koji predstavlja par anionske i kationske vakancije (Slika 3.).



Slika 3. Točkaste nesavršenosti u kristalnoj građi keramike. Preuzeto iz (22).

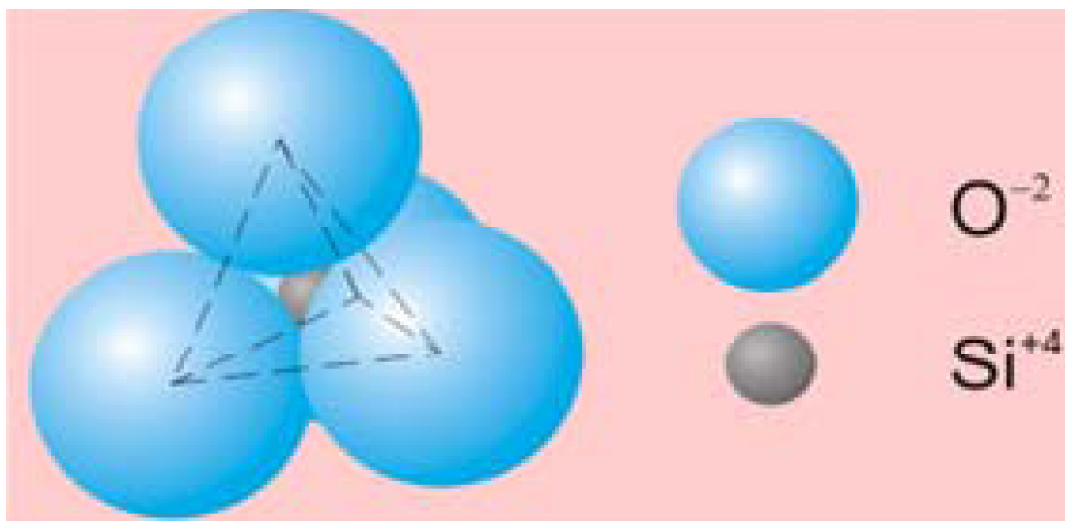
Ograničenja se također mogu povezati s greškama nastalim, prilikom samog postupka izrade, nepravilnim rukovanjem materijalom, nepravilnom obradbom površine nadomjestka ili jatrogenom, naknadnom manipulacijom u ustima. Prisutni primarni porozitet u materijalu, cikličkim opterećivanjem, a pod utjecajem biološkog korozivnog medija uvjetuje nastanak pukotine u materijalu. Pukotina s vremenom raste, kida kovalentne i ionske veze unutar kristala i širi se u dubinu. Tako narušena struktura rezultira promjenama mehaničkih svojstava, a može uzrokovati u konačnici i lom nadomjestka.

1.2.1. Podjela prema kemijskom sastavu

Zbog velikog broja novih keramičkih materijala postoji potreba za detaljnom podjelom u svrhu njihove kvalitetnije kliničke primjene. Tako se zubne keramike mogu podijeliti s obzirom na strukturu i svojstva, prema postupku izradbe, prema mehaničkim i optičkim svojstvima i sl. Svojstva keramika posljedica su kemijske strukture. Izmjena strukture utječe na njihova svojstva. Mikrostruktura keramike obuhvaća kristalna zrna, granice zrna, sekundarne faze, pore i mikropukotine. Utjecaj okoliša djeluje na strukturu materijala, a tako i na svojstvo materijala, što čini triciklično međudjelovanje (23).

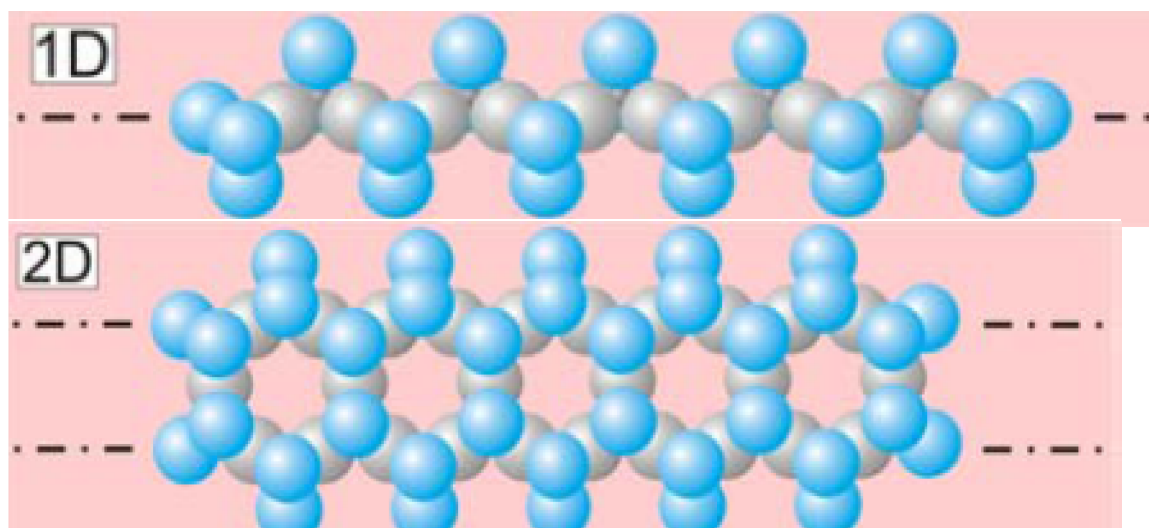
1.2.1.1. Silikatne keramike

U skupinu silikatnih keramika spadaju glinične keramike i staklokeramike. Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju keramike su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem se dobiva višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (>20%) čiji je glavni sastojak silicijev oksid (SiO_2). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa proizvodnje i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja (24,25). Silikatne keramike sadrže dva najzastupljenija elementa zemljine kore. To su kisik i silicij. Izuzimajući ugljik, silicij gradi najveći broj kemijskih spojeva. Gradidbena jedinica silikatnih keramika je silikatna grupa (SiO_4)⁴⁻ četiri atoma kisika koja formiraju tetraedar, u čijem se centru nalazi atom silicija (Slika 4.). U parove elektrona kovalentne kemijske veze Si-O uključena su četiri valentna elektrona silicija (Si) i po jedan elektron kisika (O). Na raspolaganju za formiranje kemijskih veza preostaju još četiri valentna elektrona kisika (26).



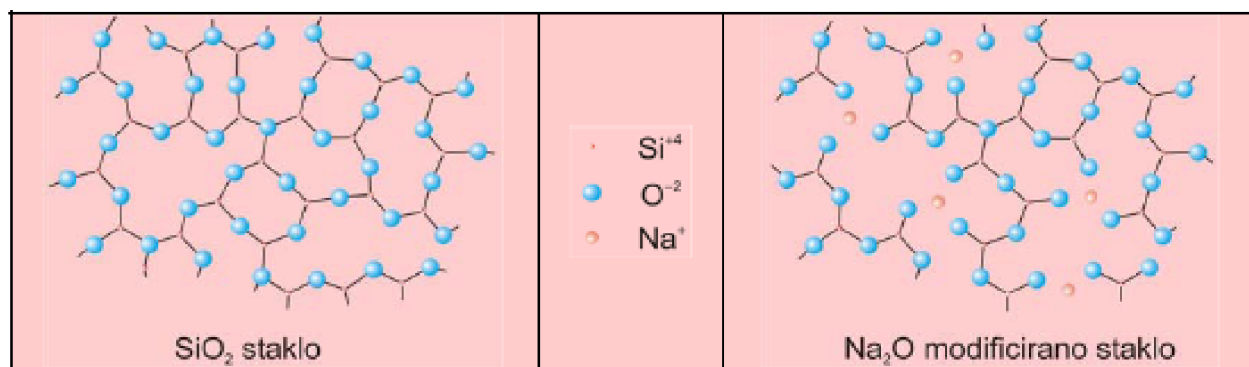
Slika 4. Osnovna gradbena jedinica silikatnih keramika. Preuzeto iz (22).

Kao što su polimerni materijali formirani od niza grupa povezanih preko C atoma, tako su i silikatne keramike formirane od silikatnih grupa povezanih preko zajedničkih O atoma u jedno-, dvo-, ili tro-dimenzijske strukture (Slika 5.).



Slika 5. Lančani nizovi silikatnih grupa. Preuzeto iz (22).

Razvojem silikatne tetraedarske strukture u tri dimenzije formira se umrežena makromolekula empirijske formule $(\text{SiO}_2)_n$ (Slika 6.). U makromolekuli je svaki atom Si okružen s četiri atoma O, a svaki atom O uspostavlja vezu s dva susjedna Si atoma. Na taj su način iskorištene sve valentne veze Si i O i dobivaju se tvrde, krute, umrežene strukture. Takva je struktura kvarca koji je tvrd i lomi se na nepravilan način jer su u svim pravcima sve veze jednake. Silikatne grupe keramika često se vezuju s ionima metala (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} i Al^{3+}). Za razliku od keramika u užem smislu, stakla su amorfne (nekristalične) građe.

Slika 6. Umrežena makromolekula empirijske formule $(\text{SiO}_2)_n$. Preuzeto iz (22).

Uslijed različitosti njihovih sastava (kemijskih i konstitucijskih) i zastupljenosti kemijskih i međumolekulskih veza (Van der Waalsove sile), keramike imaju u velikoj mjeri različita svojstva. U odnosu na metale, keramike imaju prednosti i nedostatke prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci keramičkih materijala. Preuzeto iz (22).

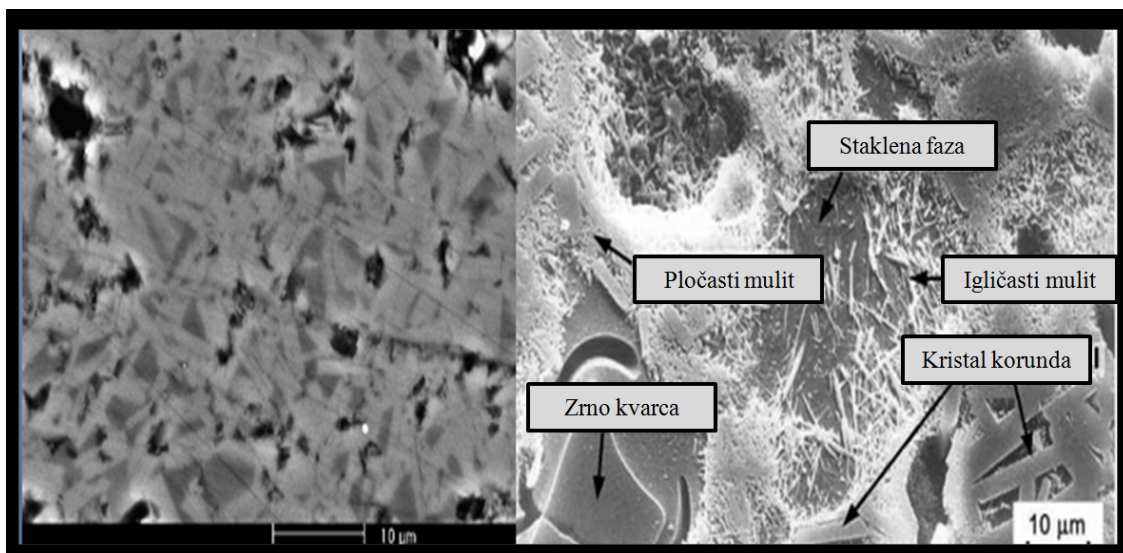
PREDNOSTI	NEDOSTACI
<p>Veće:</p> <ul style="list-style-type: none"> • otpornosti na trošenje, tvrdoća • kemijske postojanosti (kiseline, lužine) 	<p>Manje:</p> <ul style="list-style-type: none"> • žilavost ali veća krhkost • otpornost na toplinski zamor
<p>Manje:</p> <ul style="list-style-type: none"> • problem opskrbe sirovinama je dugoročno riješen 	<p>Veće:</p> <ul style="list-style-type: none"> • troškovi sirovina / izrade proizvoda • potrebitost za specifičnom opremom • delaminacija

Čvrstoća ove keramike se postiže fino disperziranim kristalima leucita. Savojna čvrstoća doseže svoju granicu na 100 MPa. Opacitet i transparentija ove keramike može se modificirati dodavanjem mineralnih aditiva te se tako postiže prirodna boja zuba. Dodavanjem litija i drugih elemenata postižu se bolja mehanička svojstva a savojna čvrstoća doseže vrijednosti do 450 MPa.

Keramika je industrijski prerađen prah koji se mješa s tekućinom i peče na zadanim temperaturama ili u predsinterirane blokove koji se glodaju CAD/CAM tehnologijom. Nakon glodanja predsinteriranih blokova slijedeći postupak je pečenje na zadanoj temperaturi, gdje se odvija postupak sinteriranja, odnosno spajanja čestica na visokoj temperaturi. Sinteriranje je postupak pečenja na temperaturi ispod temperature taljenja glavne faze kako bi se postigla veća gustoća čestica, čvrstoća i tvrdoća. Pri sinteriranju keramike smanjuje se poroznost i obujam keramičkih materijala postupkom svezivanja, difuzije i fenomena tečenja. Taj postupak ne smijemo zamijeniti s postupkom keramiziranja koji se odnosi na nastanak ili rast kristala u keramičkom materijalu.

1.2.1.1.1. Glinične keramike

Glinične keramike se koriste kao obložne keramike u svim metal-keramičkim sustavima i kao jezgri (ojačan) i obložni materijal u potpuno keramičkim sustavima (26). Razvojem i usavršavanjem glinične keramike osnovnog sastava glinica-kvarc-kaolin postepeno se uklanjao mulit i slobodni kvarc. Istovremeno se povećavala količina natrij-oksida i alkalnih oksida kao modifikatora stakla u svrhu poboljšanja prozirnosti dok se pokušavala održavati čvrstoća. Također su se, radi lakšeg rukovanja dodavali sastojci za bolje pečenje na nižim temperaturama (Slika 7.). Ovi materijali imaju više staklaste matrice. Binns je 1983. godine smatrao kako naziv porculan (zbog toga) ne odgovara uporabi zbog prisutnosti gliničnih i leucitnih kristala (27).



Slika 7. Tipična mikrostruktura glinične keramike. Preuzeto iz (28).

To su "najmekše" keramike koje se koriste u stomatologiji kod ručne i strojne izrade. Pokazuju najbolja optička svojstva. Ove se keramike uglavnom koriste desetljećima kao gradivni materijal u sanaciji prednjeg područja zubnog niza gdje nisu prisutne jake žvačne sile i gdje je estetski čimbenik najvažniji (29). Vrlo često se koriste kao obložne keramike na polikristaliničnim keramičkim i metalnim konstrukcijama. Struktura sinteriranih keramika pokazuje male sadržaje kristala homogeno dispergiranih u staklenoj matrici. Takva struktura rezultira dobrim optičkim svojstvima i kod antagonističkih okluzalnih i artikulacijskih kontakata osigurava optimalnu abraziju (30). Za slojevanje, koeficijent termičke istežljivosti (KTI) obložnog materijala mora biti prilagođen KTI konstrukcijskog materijala. Tvornica Vita je imenovala svoje obložne keramike prema njihovom KTI (31). To su: VITA VM9 za

irkonijev oksid, VITA VM13 za slojevanje neplemenitih legura, VITA VM15 za slojevanje plemenitih legura s visokim KTI. Tablica 2. opisuje svojstva za cirkonij- oksidne obložne keramičke konstrukcije.

Tablica 2. Tehnički podaci VITA VM9. Preuzeto iz (31).

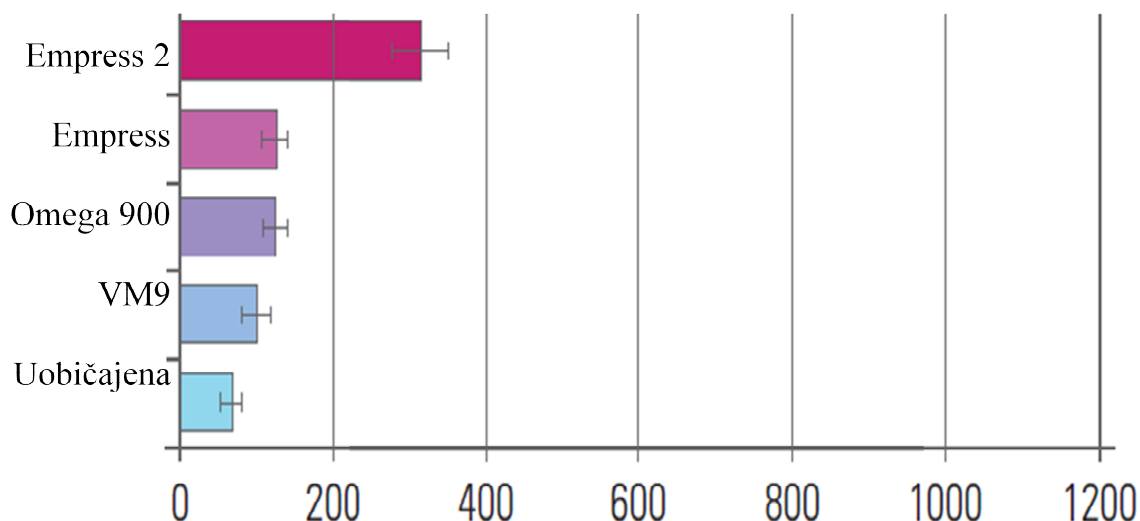
VITA VM9-fizikalna svojstva	Mjerna jedinica	Iznos
Koeficijent termičke istezljivosti (KTI)	10^6 K^{-1}	8,8 - 9,2
Temperaturna transformacija	$^{\circ}\text{C}$	cca 600
Točka razmekšanja (SP)	$^{\circ}\text{C}$	cca 670
Topljivost u kiselini	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	cca 10
Prosječna veličina čestica	$\mu\text{m} (d_{50})$	cca 18
Svojna čvrstoća	MPa	cca 100

Dodavanjem K_2O (kalijev oksid) sadržaju aluminosilikatnog stakla, dobivena je keramika s leucitima. Leucit predstavlja kristalnu fazu. Ima dvije uloge za keramičke materijale (32). Prvo, osigurava postojanost, odnosno odgovoran je za očuvanje oblika objekta koji se peče pri visokim temperaturama. Drugo, udjelom leucita se kontrolira KTI keramike za fasetiranje, što je važno kada se peče na metalnu konstrukciju. Osim toga, kristali povećavaju čvrstoću fasete i blokiraju širenje pukotine. Leucitne vrste keramike su dostupne i u formi blokova za glodanje i diskova za prešanje (Slika 8.).



Slika 8. Blokovi VITABLOCKS Mark II za Cerec sistem. Preuzeto iz (33).

Leucitima ojačane keramike poput IPS Empress (Ivoclar Vivadent) su sličnih mehaničkih vrijednosti savojne čvrstoće poput ostalih gliničnih keramika. Za razliku od litij-disilikatnih keramika (IPS Empress2) manje su čvrstoće i otpornosti (Slika 9.).

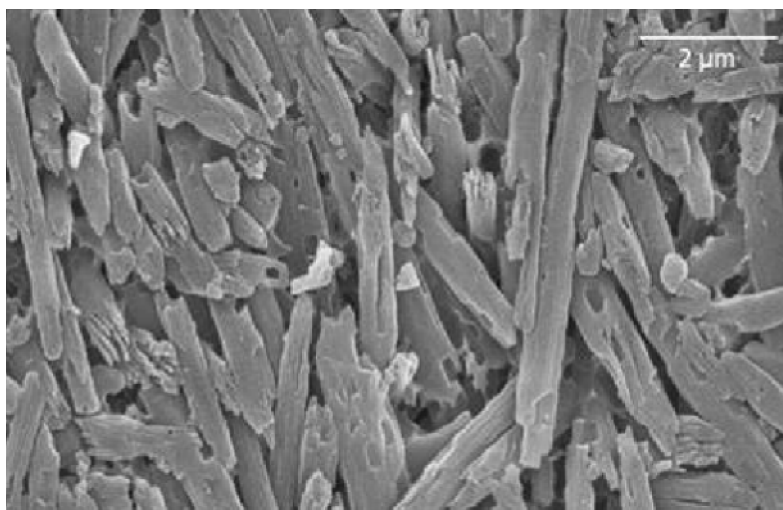


Slika 9. Usporedba vrijednosti prosječnih savojnih čvrstoća u MPa različitih keramičkih materijala za oblaganje. Preuzeto iz (31).

Diljem svijeta postoji barem desetak proizvođača koji proizvode obložne keramike. Najznačajnije na tržištu su: Vita Zahnfabrik (Bad Säckingen, Njemačka), Ivoclar (Schaan Lieshtenstein), DeguDent (Hanau, Njemačka), Dentsply (York, PA, SAD) i sl.

1.2.1.1.2. Litij-disilikatne keramike (staklokeramike)

Stookey je 1957. godine, tijekom istraživanja u tvrtki "Corning Glass Works" (danas "Corning") slučajno izazvao intenzivnu transformaciju litijevog silikatnog stakla iz amorfne u polikristaličnu agregaciju - staklokeramiku. Danas se kombiniranjem različitih osnovnih stakala s pogodnim dodacima, pri prikladnoj toplinskoj obradi, dobivaju brojne staklokeramike različitih svojstava. Jedan od korištenog primjera u stomatologiji jesu litij-disilikatne keramike. Litij-disilikatne keramike su nastale dodavanjem Li_2O (litijevog oksida) u aluminosilikatno staklo. Tako je dobiven osnovni materijal $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$. Materijal se sastoji od staklene i kristalne faze litijevog disilikata i litijevog ortofosfata. Umreženo povezivanje litijevih disilikatnih kristala se jednolično širi kroz cijelu strukturu materijala i time poboljšava mehanička svojstva (Slika 10.) (30).



Slika10. Mikrostruktura IPS e.max Press, litij-disilikatne keramike. Preuzeto iz (34).

Litij-disilikatne keramike su dostupne za sve tehnike izrade. Za strojnu obradu mogu biti obrađene u sustavu Cerec-a (SIRONA, Bensheim, Njemačka) ili Roeders-a (Roeders GmbH, Soltau, Njemačka). Zbog zaštite patenta trenutno postoji samo jedan proizvođač tih materijala na tržištu (Ivoclar Vivadent). Nadomjesci su preporučljivi ne samo za pojedinačne krunice, nego i za mostove do drugog premolara (čvrstoća od 360 - 400 MPa).

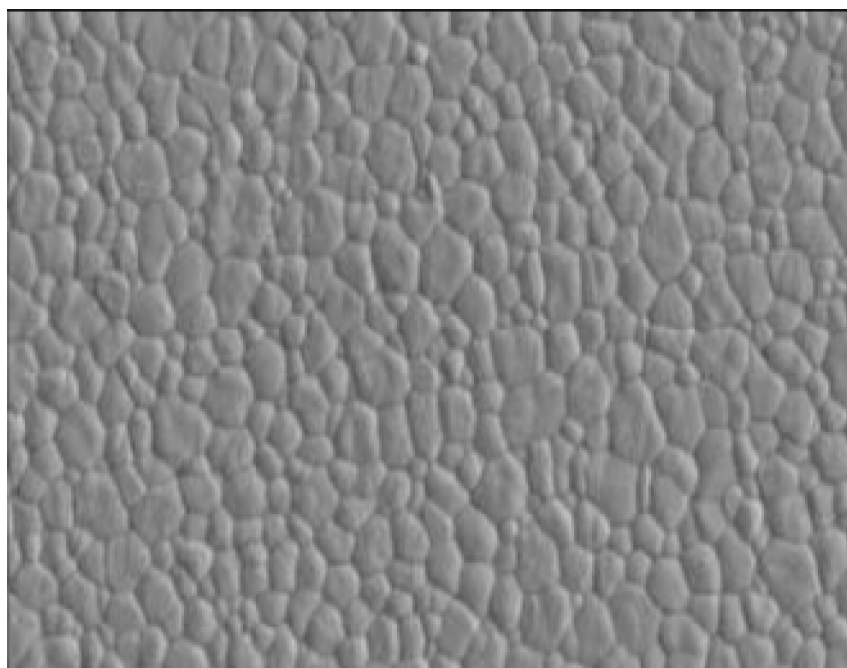
1.2.1.2. Oksidne keramike

Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida, monofaznih metalnih oksida (>90%), odnosno oksida koji su izgrađeni od jedne kristalne faze. Time osiguravaju vrlo stabilnu strukturu, poput metalne. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Stoga keramički materijali iz skupine oksidne keramike nemaju ili im je udio staklene faze izuzetno nizak. Pri visokim temperaturama sinteriranja (oko 1400°C) ove vrste keramike, nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura zbog čega ima izuzetno dobra mehanička svojstva. Primjeri jednokomponentnog sustava oksidne keramike su aluminij-oksidna, magnezij-oksidna, cirkonij-oksidna i dr. Napomena je kako se temperaturom pečenja može utjecati na veličinu zrna keramike i tako posljedično na mehanička svojstva. Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su: miješana oksidna keramika s dodacima (npr. aluminijev titanat, olovo cirkonijev titanat) i kompozitna keramika (npr. aluminij-oksidna ojačana cirkonijevim oksidom) (30). Većina

oksidnih keramika su potpuno neprozirane ili imaju samo nisku razinu prosvjetljenja, tako da ih treba završno obložiti silikatnom keramikom. Najnovije, potpuno oksidne keramike (monolitički sustavi) također zahtijevaju završnu obradu napečenja glazurom ili poliranjem (35,36).

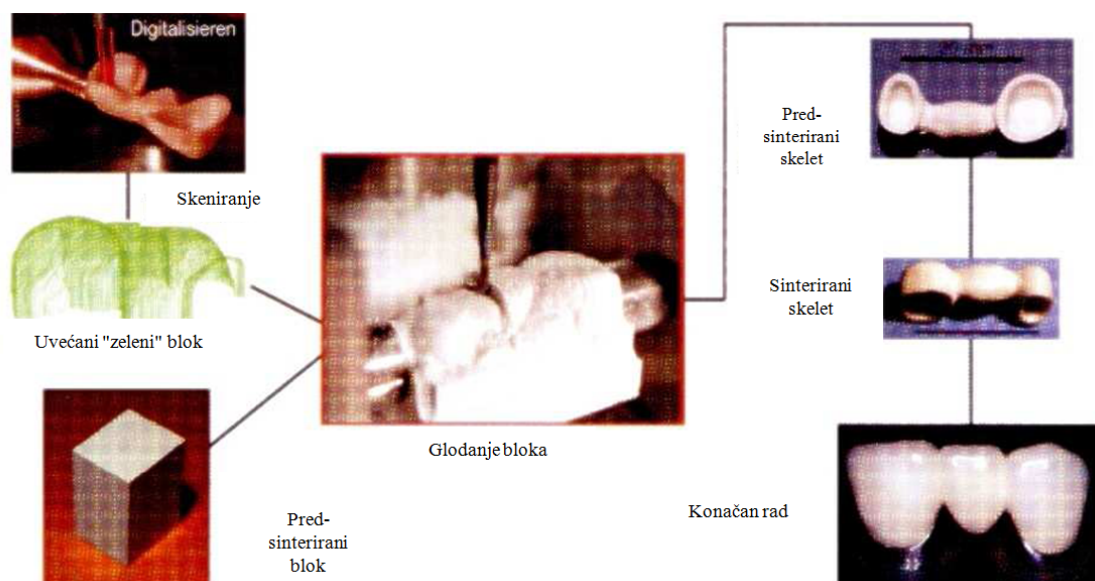
1.2.1.2.1. Cirkonij-oksidne keramike i aluminij-oksidne keramike

U polikristalinične oksidne keramike ubrajaju se aluminij-oksidne keramike i cirkonij-oksidne keramike koje čine jedinstvene jednofazne keramike (30). Polikristalinične oksidne keramike su najčvršće keramike koje se koriste u stomatologiji. Savojna čvrstoća im je 8-20 puta veća od gliničnih keramika (Slika 11.). Ovi materijali imaju dobra mehanička svojstva i omogućuju vrlo široko područje indikacija, pogotovo u stražnjim regijama gdje su prisutna velika opterećenja. Uglavnom se koriste za konstrukcije koje treba oblagati, zbog optičkog, estetskog razloga.



Slika 11. SEM snimka polikristalinične keramike. Preuzeto iz (37).

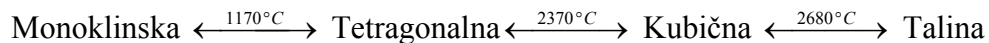
U današnje vrijeme itrijem stabiliziran cirkonijev oksid je često korišten materijal u stomatologiji posebice kada se saniraju distalni kvadranti zubnih lukova. Pokazuje izvrsna mehanička svojstva (čvrstoća, lomna žilavost). Također ima sposobnost "transformiranja" male pukotine unutar samog materijala, nastale tijekom cikličkog naprezanja unutar strukture materijala. Takve transformacije su poznate u literaturi pod nazivom "naprezanjem izazvana faza" (Slika 13.) (30). Kad je 1990. godine švicarska tvrtka DCS (Precident System) počela proizvoditi cirkonij-oksidsne keramičke krunice i mostove, koristili su se izostatsko vruće prešani blokovi (HIP). Postupak glodanja je bio dugotrajan (38). Proboj cirkonijeva oksida na tržište se nadalje razvijao u ETH u Zürichu. Nadomjesci izrađeni iz predsinteriranih zelenih ili bijelih blokova su bile završavane postupkom sinteriranja. Stupanj kontrakcije je morao biti poznat upravo zbog konačnog skvrčavanja i izgleda gotovog nadomjeska (39). Sustav je bio predstavljen na tržištu od strane bivšeg Degussa Dental (sada Dentsply) kao Cercon sustav (Slika 12.).



Slika 12. Faze Cercon sustava. Preuzeto iz (36).

U međuvremenu su brojne stomatološke tvrtke ponudile široku paletu proizvoda za potpuno keramičke sustave. To su: Cerec (Sirona), LAVA® (3M ESPE), ZENO® (Wieland Dental), BruxZir® (Glidewell) i In-Ceram YZ (Vita), i sl.

Displazivne transformacije ZrO_2 , grijanjem pri tlaku od 1 atm, ZrO_2 prolazi kroz sljedeće transformacije:



Ovisno o temperaturi cirkonijev oksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama:

- ispod 1170°C ZrO_2 se transformira u monoklinsku kristalnu strukturu ($m\text{-ZrO}_2$),
- između 1170°C i 2370°C poprima tetragonsku kristalnu strukturu ($t\text{-ZrO}_2$),
- iznad 2370°C ZrO_2 poprima kubičnu kristalnu rešetku ($c\text{-ZrO}_2$).

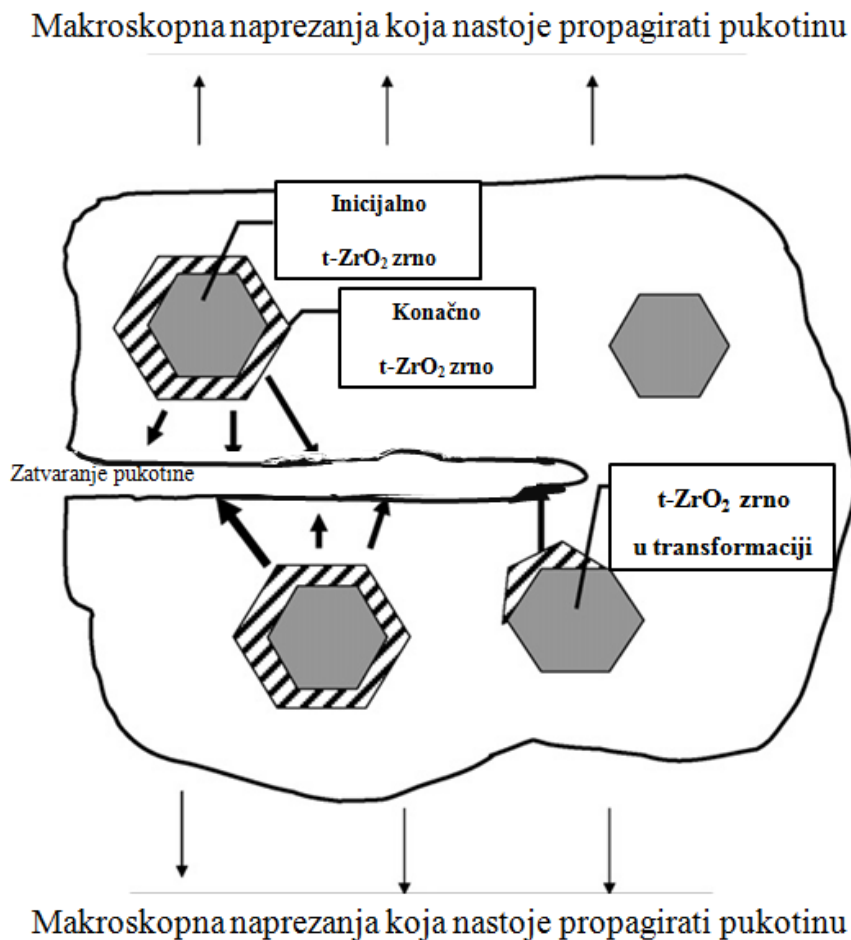
Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5 % što pri hlađenju uzrokuje lomove manjih i/ili većih razmjera. Ova pojava transformacije ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji. S namjerom da se uspori i eliminira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturne kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture na sobnoj temperaturi, najčešće poput itrija ili hafnija. Potvrđeno je kako oksidni aditivi djeluju povoljno na mehanička svojstva i to Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , CaO , MgO , ErO_2 , EuO_2 , Gd_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , i Yb_2O_3 a Fe_2O_3 i CuO pospješuju mehanička svojstva. Itrijem je najčešće stabiliziran cirkonijev oksid (Y-TZP).

Cirkonij je inače, naziv za kemijski element. Pravilnik nalaže kako se može koristiti pridjevna nomenklatura (cirkonijev) ili kemijski generički naziv (cirkonij oksid, odnosno itrijem stabilizirani cirkonijev oksid). Nadalje, u anglosaksonskoj znanstvenoj literaturi, uvrježen je naziv "ziconia" ili se piše kemijska formula Y-TZP ili neka druga skraćunica formule materijala koji se opisuje. Polikristalinični cirkonijev oksid ojačan s itrijevim oksidom (Y-TZP) je strukturalna keramika koja se najčešće upotrebljava u dentalnoj medicini. Postoje brojne skraćnice u literaturi koje se koriste za ovaj materijal. Najčešće su Y-TZP, YSZ ili TZ-Y, gdje slova imaju sljedeća značenja:

- Y predstavlja stabilizacijski itrijev oksid,
- T predstavlja stabiliziranu tetragonalnu kristaliničnu modifikaciju,
- Z predstavlja stabilizirani cirkonijev oksid,
- P predstavlja polikristaliničnu prirodu strukture.

Posebnost Y-TZP keramike je takozvano transformacijsko ojačanje (TO). TO je pretvorba jednog kristalnog oblika, odnosno faze (manja faza) u drugi (veća faza). Slikovito TO izgleda

ovako: zamislimo da je napuhani balon jedna tetragonalna faza (u strukturi zrna veličine oko 4,4 nm imamo balone tetragonalnih faza). Kada pušemo balon, zrak je posljedica naprezanja (naprezanje stvara mikropukotinu u materijalu) koji rasteže stjenke balona i povećava im volumen i stvara novu monolitičku fazu. Tako se povećava zrno (radi povećanja strukture). Konačno, na taj način se regenerira i smjenjuje mikropukotina nastala naprezanjem (Slika 13.). Transformacija se može dogoditi zbog degradacije, fizikalnim i kemijskim čimbenicima. Kemijski čimbenici uvjetuju promjenu na površinskom dijelu pukotine. Napomena je kako postoje promjene u strukturi, ali za to je potrebno puno agresivnije degradirati materijal (40). Fizikalni čimbenici djeluju na slijedeći opisani način: izlaganjem mehaničkom opterećenju, odnosno naprezanju, nastaje mikropukotina (41). Transformacija faza (tetragonalna faza u monoklinsku fazu) je inducirana uvođenjem energije na vrhu pukotine i ne može se spriječiti dodatkom stabilizatora (u ovom slučaju itrijevog i željeznog oksida). Međutim, ukoliko postoje dovoljne količine metastabilne faze, tada na vrhu pukotine može nastati pretvaranje metastabilne faze (tj. tetragonalne) u termodinamički volumno veću i stabilnu fazu (tj. monoklinsku). Ova transformacija faza ($t \rightarrow m$) može tako dovesti do regeneracije pukotine nekom vrstom kompresije uslijed $t \rightarrow m$, i tako zaustaviti njezin napredak te povećavajući otpornost materijala na lom. Ovaj mehanizam je specifičan za otpornosti na savijanje pri 1200 MPa. Što se tiče postojanosti tetragonalne fazne transformacije pri hidrotermalnoj degradaciji, Swab je još 1991. dobio rezultate promjene transformacije na cirkonijevom oksidu nakon izlaganja uzoraka vodenoj pari na 800 Pa 50 sati na temperaturi od 200 do 400 °C (42). U ovom slučaju otpornost na lom opisuje se kao "rezilijentnost keramičkog materijala". Krajem 1990 - tih otkriveno je da se "legiranjem" Y-TZP s malim količinama aluminija poboljšava trajnost, osobito pri visokim temperaturama u vlažnom okolišu. Ime ovog materijala je skraćeno na TZP A. Jedini nedostatak ovog materijala je mala redukcija u translucenciji. S druge strane, kao što se već navelo, potvrđeno je kako oksidni aditivi djeluju povoljno na mehanička svojstva. Luhigi navodi slijedeće stabilizatore: Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , CaO , MgO , ErO_2 , EuO_2 , Gd_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , i Yb_2O_3 a Lawson navodi kako Fe_2O_3 i CuO znatno pospješuju mehanička svojstva. (43,44).

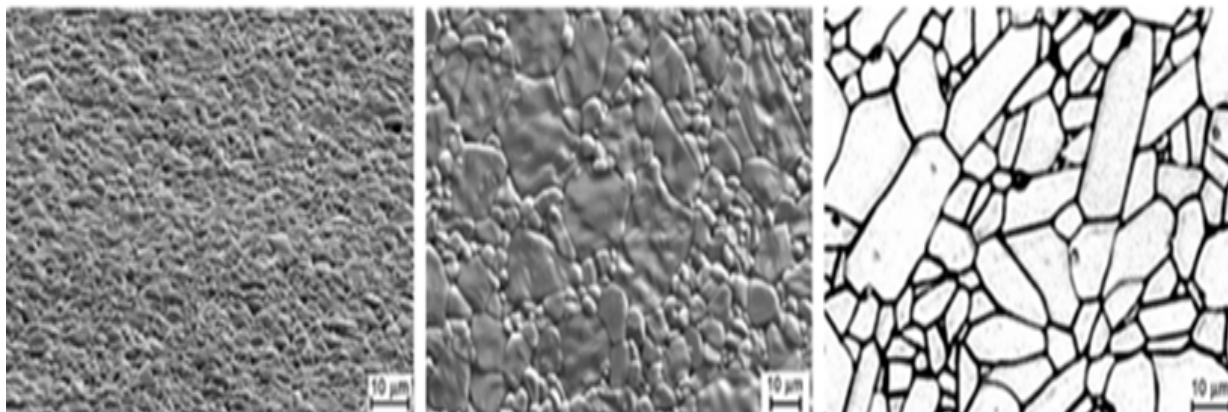


Slika 13. Shematski prikaz mehanizma transformacijske "napreznjem izazvane faze".

Preuzeto iz (43).

Aluminij-oksidna keramika je također izbor protetske rehabilitacije (45). Sastoji se najvećim dijelom od (94-99%) Al_2O_3 . Ostatak čine male količine SiO_2 , MgO i ZrO_2 . Dodatak cirkonijevog oksida značajno povećava čvrstoću materijala. Aluminijev oksid posjeduje dobru strukturalnu ionsku povezanost koja određuje dobra svojstva materijala. To su visoka mehanička čvrstoća (tlačna čvrstoća) i tvrdoća, visoka otpornost na trošenje, visoka otpornost na utjecaj jakih kiselina i lužina čak i na visokim temperaturama, krutost, odlična izolacijska svojstva, niski KTI, dobra lomna žilavost, dobra toplinska provodljivost, dobra biokompatibilnost. Prvi puta ju je predstavio 1960-tih. McLean, kao "Jacket" krunicu. Daljnje usavršavanje se zbivalo u sklopu - Procera System by Nobel Biocare (Slika 14.). Sustav je bio vrlo popularan zbog svoje dobre estetike. Danas se više zamjenjuje cirkonijevim oksidnim sustavima. Zbog svojih nižih vrijednosti čvrstoće i lomne žilavosti, indikacije se ograničavaju

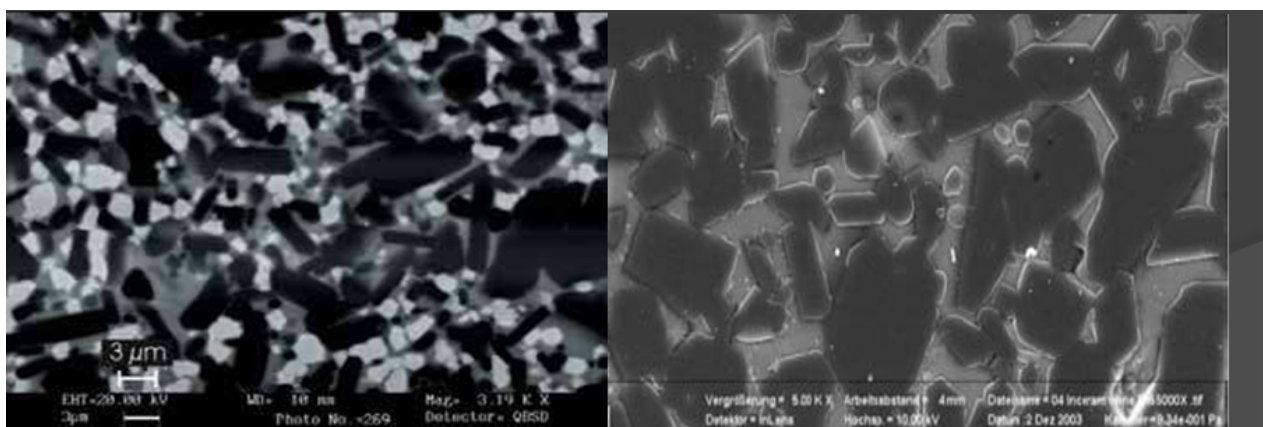
na izradu mostova i krunica u prednjim kvadrantima ili pojedinačnih krunica u stražnjim kvadrantima zubnih lukova.



Slika 14. Mikrostruktura aluminij-oksidne keramike. Preuzeto iz (46).

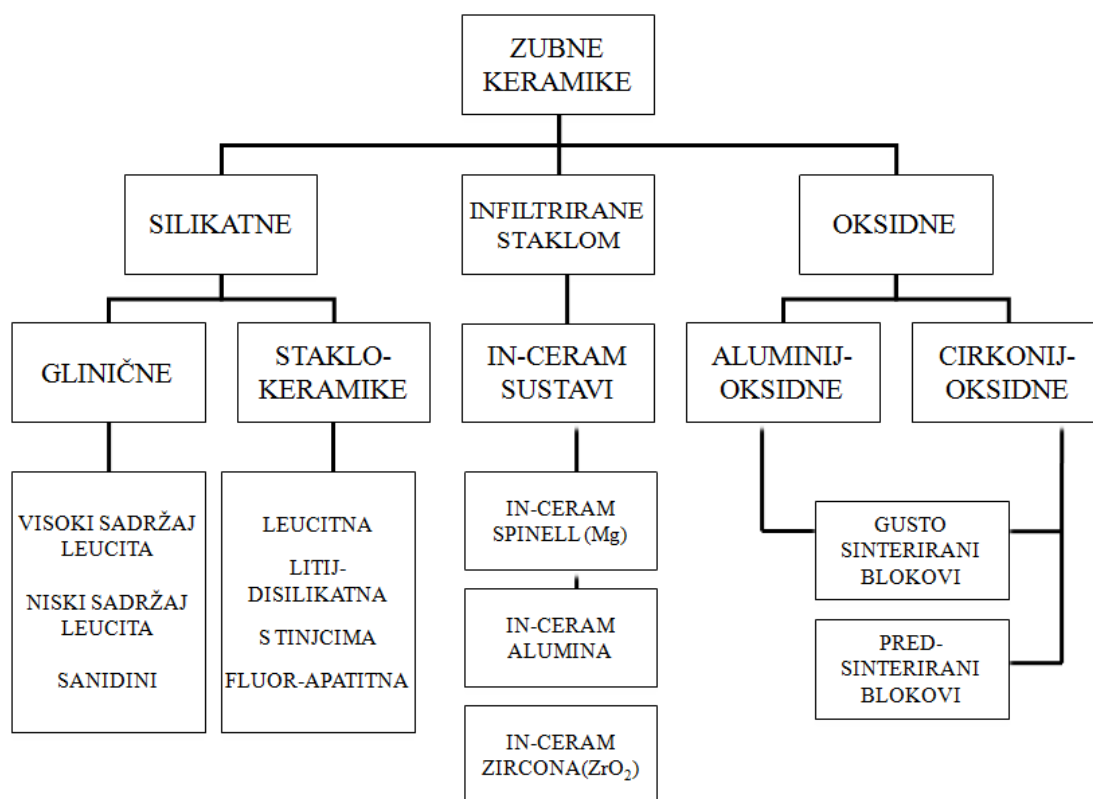
1.2.1.2.2. Staklom infiltrirane keramike

Staklom infiltrirane keramike su kombinacija polikristaliničnih keramika infiltriranih staklenom matricom. Infiltracija staklom pedsinteriranih polikristaliničnih blokova je bila razvijena kao analogna (ručna) slip-tehnika postupka razvijenog u Vita tvornici (47). Nakon slojevanja i pedsinterirajućih postupaka, pore su popunjene posebnim postupkom infiltracije staklom. Savojna čvrstoća je 4-6 puta veća od leucitne keramike tako da to nisu jako čvrsti materijali (Slika 15.). Kako imaju dobra estetska svojstva, više se koriste za završno slojevanje i izradu ljuski i tročlanih mostova (48).



Slika 15. SEM-Slika VITA In-Ceram® ZIRCONIA. Preuzeto iz (49).

Ovaj sustav koristi nekoliko različitih oksidnih keramika, koje se mogu naknadno infiltrirati. Postoje Spinell ($MgAl_2O_4$, In-Ceram SPINELL), Alumina (Al_2O_3 , In-Ceram ALUMINA) i cirkonijev oksid kaljen alumininijevim oksidom Zirkonia ($Al_2O_3-Zr_2O_3$, In-Ceram ZIRCONIA). Na Slici 16. prikazana je sistematizacija zubnih keramika prema kemijskom sastavu.



Slika 16. Podjela zubnih keramika prema kemijskom sastavu.

1.3 Opća svojstva zubnih keramika



Slika 17. Pregled općih svojstva materijala. Preuzeto iz (50).

Svojstva materijala opisuju niz karakteristika koje se mogu opisivati sukladno ponašanjem u okolišu (Slika 17.) (50). Pregledom literature uočava se kako se mehanička svojstva opisuju na različite načine i/ili djelovanjem i promjenjivanjem okoliša. Realno, tijelo se deformira (mijenja svoj oblik i volumen) zbog djelovanja raznih utjecaja (vanjskih sila, promjena temperature). Potrebno je naći vezu između vanjskih sila, oblika tijela, vrste materijala vrstom i veličinom naprezanja i deformacije tijela. Konstrukcije kod kojih su unutrašnje sile ovisne o deformacijama nazivaju se statički neodređene konstrukcije. Rješenje sila veza i unutrašnjih sila za takve konstrukcije nije moguće dobiti samo iz ravnotežnih uvjeta već su potrebni dodatni uvjeti. Svojstvo koje ovu zadaću rješava jednostavnim metodama uz uvođenje određenih pretpostavki naziva se otpornost materijala. Probleme relativne promjene dimenzije tijela (deformacija tijela) rješava teorija elastičnosti i teorija plastičnosti. Uvjeti koji se pri tome postavljaju znatno su složeniji nego u otpornosti materijala. Otpornost materijala je jedna od grana primijenjene mehanike koja proučava probleme čvrstoće (sposobnost prenošenja opterećenja bez pojave loma), krutosti (otpornost konstrukcije na deformiranje - promjenu oblika i volumena) i stabilnosti pojedinih dijelova tehničkih konstrukcija od čvrstog deformabilnog materijala (sposobnost konstrukcije i njezinih elemenata da pod zadanim opterećenjem zadrže prvobitni oblik elastične ravnoteže).

1.3.1. Mehanička svojstva zubnih keramika

Ukratko su opisana i navedena općenita mehanička svojstva zubnih keramika koja ukazuju na specifičnost samog materijala u datoj definiciji istih svojstva. Pregledom literature (50,51) to su: **tvrdća**, mehaničko svojstvo materijala koje se definira kao otpor prodiranju drugog materijala kroz površinu. Riječ je o složenom svojstvu koje je vezano uz čvrstoću i postojanost na trošenje, pa se viša tvrdća obično veže uz veću čvrstoću, jer su obje posljedice građe materijala. Tvrdća se također definira kao otpornost materijala na lokaliziranu deformaciju, što uz utiskivanje uključuje i grebanje, rezanje i čak savijanje. Kod keramike je riječ o plastičnoj deformaciji površine. Jedna od metoda ispitivanja tvrdće je metoda po Rockwellu. Kao utisno tijelo rabi se dijamantni stožac s vršnim kutom od 120°. Od metode po Brinellu razlikuje se po tome što se mjesto površine otiska određuje dubina prodiranja utisnog tijela, pa nije potrebno računati tvrdću iz mjerenih dimenzija otiska, već se izravno može očitati s kalibriranog instrumenta. Prije mjerenja uzorak se predoptereti manjom silom da bi se uklonile površinske nepravilnosti, i tvrdća se određuje iz razlike dubine prodiranja nakon punog radnog opterećenja i one nakon predopterećenja. Pritom se mjeri plastična dubina prodiranja, tj. ona koja zaostaje pod manjom silom predopterećenja nakon uklanjanja radnog opterećenja. Određivanje tvrdće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka.

Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Mjera za žilavost materijala je udarni rad loma. Sposobnost materijala da se plastično deformira, prije nego što dođe do loma, zove se duktilnost. Katkad se to svojstvo naziva i deformabilnošću, plastičnošću, istezljivošću, a pri tlačnom opterećenju i gnječivošću. Nasuprot tome, (nezgodno) svojstvo materijala da se lomi bez prethodne plastične deformacije naziva se krhkost. Žilavost je, dakle, mjera za duktilnost. Prema tome, materijali niske žilavosti nisu duktilni, nego krhki.

Elastičnost je svojstvo materijala da nakon otklanjanja naprezanja u cijelosti vrati svoj prvotni oblik.

Čvrstoća je iznos naprezanja neposredno pred razaranje. Razlikuje se aksijalna čvrstoća (tlačna i vlačna) i posmična čvrstoća. Uobičajeno je da čvrstoća i krutost poroznih materijala u značajnoj mjeri ovise o njihovoj gustoći. Može se konstatirati da s povećanjem pravilnosti strukture raste krutost. Krutost snizuju nepravilnosti poput nehomogenosti.

Ciklička čvrstoća je granično cikličko naprezanje koje materijal može izdržati. Za uobičajene se keramičke materijale smatra da na vijek trajanja u uvjetima cikličkog opterećenja ne utječe učestalost ponavljanja opterećenja u normalnim uvjetima. Ako se sve to događa u korozivnom mediju, vijek je trajanja materijala znatno kraći. Mogu se pojaviti dva moguća mehanizma loma. Žilavo ponašanje; plastičnost u blizini provrta (dovoljna je da razgradi koncentraciju elastičnih naprezanja koja može dovesti do loma) ili krhko ponašanje kada do loma dolazi na rubu provrta. Ovo drugo je karakteristično za keramiku.

Gustoća je količina materije po jedinici volumena. Kod keramika ovisi o kemijskoj strukturi-odnosu staklene matrice i kristala. Ovisi kako se na višim temperaturama prostorno složeni kristali transformiraju. Kod blokova za računalno oblikovanje i izradu nadomjestka (CAD/CAM), dijelom sama proizvodnja determinira strukturu, a time i konačnu kristalnu rešetku u materijalu.

1.4. Korozija

Korozija dolazi iz latinske riječi *corrodere* što znači oglodati ili nagristi (52). Korozija predstavlja reakciju materijala sa svojom okolinom (plinovi, elektroliti itd.) i zbirni je naziv različitih elektrokemijskih procesa. Pojam korozije se primarno odnosi samo na metale i legure. Pored metala, korozivnom razaranju podliježu nemetali (beton i druge vrste građevinskog materijala, a također staklo i keramika) i tvari organskog podrijetla (drvo, plastične mase, premazi, tekstil i drugi materijali). Korozija kod metala i legura je elektrokemijski proces. Budući da keramika nije vodljivi materijal korozija kod keramike najčešće je posljedica različite topljivosti u različitim medijima. Za razliku od metala, keramički materijali se smatraju korozijski postojanim, zato što je brzina korozije znatno niža nego kod metala. Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla ovisi o njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu, poroznosti, strukturi, svojstvima i sastavu agresivnog medija, temperaturi, tlaku, i brzini kretanja agresivnog medija (53). Može se opisivati mehanizam, brzina, oblik i vrsta korozije. U literaturi je uvriježen naziv za koroziju keramika kemijska degradacija, što je puno logičniji i primjenjiviji naziv. Keramički materijali su stoga podložni kemijskoj degradaciji koja je nadalje povezana sa starenjem materijala (u literaturi engl. "*chemical degradation of ceramics and effects on aging*").

1.4.1. Kemijski mehanizmi korozije kristalnih materijala

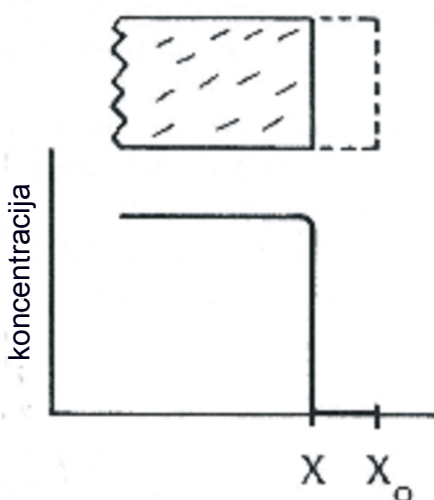
Između grupa materijala (silikatna, oksidna i neoksidna keramika), kao i između pojedinih materijala, postoje značajne razlike u ponašanju u različitim uvjetima korozije, kao i u korozijskoj postojanosti. Razlikuje se nekoliko kemijskih mehanizama korozije kristalnih materijala (54).

1. KONGRUENTNO OTAPANJE UZ JEDNOSTAVNU DISOCIJACIJU

"Kongruentno" (lat. *congruere* znači podudarati) znači da je odnos kemijskih elemenata konstituenata u otopini isti kao u čvrstoj tvari koja se otapa. Kao primjer može poslužiti vruće prešana monofazna keramika MgF_2 koja se koristi kao optički materijal u vidljivom i bližem infracrvenom području. MgF_2 otapa se u vodi uz jednostavnu reakciju disocijacije:



Reakcija ne ovisi o pH vrijednosti. Kako se kristal otapa, površina kristalnih zrna se povlači (otapanje ne mora biti ravnomjerno). Na površini se ne formira zaštitni sloj (Slika 18.).



Slika 18. Kongruentno otapanje uz ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa.

Preuzeto iz (55).

2. KONGRUENTNO OTAPANJE UZ KEMIJSKU REAKCIJU S OTAPALOM

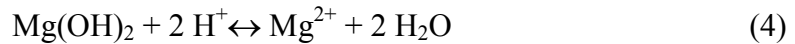
Otapanje je kiselo-bazna reakcija ili reakcija hidrolize. Produkti kemijske reakcije nisu čvrste tvari i povlačenje površine je bez formiranja površinskih slojeva (Slika 19.). Kao primjer može poslužiti otapanje vatrostalnog materijala MgO u kiselom mediju, otpornog na visoke temperature:



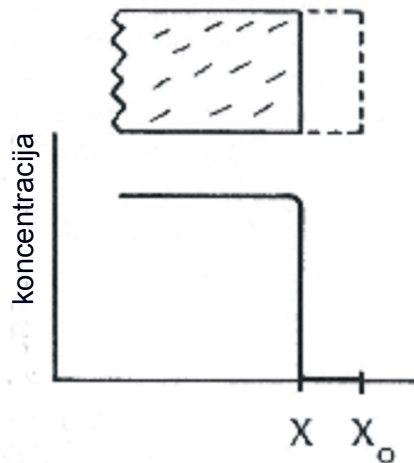
Međutim MgO je nestabilan u prisutnosti vode, zbog toga dolazi i do konkurentne reakcije:



Mg(OH)₂ se opet otapa u kiseloj otopini:



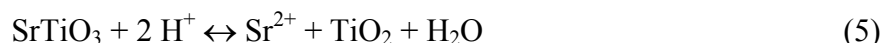
Kod niskih pH vrijednosti odvijat će se reakcija prema prvoj nevedenoj jednadžbi, a u neutralnom području (druga) reakcija hidrolize. Brzina i mehanizam kemijske reakcije ovisi o pH vrijednosti. Površina koja se otapa povlači se ravnomjerno (kao i za kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju).



Slika 19. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju s otapalom-ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa. Preuzeto iz (55).

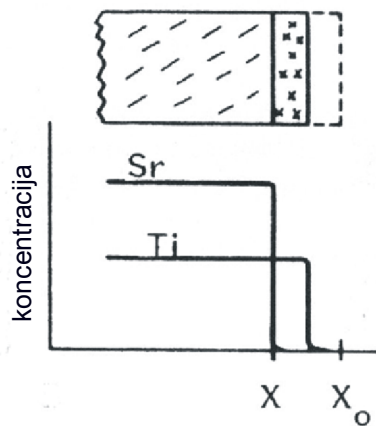
3. INKONGRUENTNO OTAPANJE UZ NASTAJANJE KRISTALNE FAZE KAO PRODUKTA REAKCIJE

Tijekom inkongruentnog otapanja dolazi do reakcije keramičkog materijala s otopinom uz formiranje nove čvrste faze različitog sastava. Koncentracija otopljene tvari ne javlja se u istoj količini kao u izvornoj čvrstoj tvari. U svim slučajevima nastaje manje topljiv produkt reakcije koji se može i ne mora akumulirati na otopljenoj površini formirajući sloj kao zaštitnu barijeru. Primjer inkongruentnog otapanja:



Dobro kristalizirani stroncijev titanat reagira s vodenom otopinom uz otpuštanje iona stroncija u otopinu a preostali titan pretvara se u teško topljivi TiO₂ (Slika 20.). Ako na površini nastaje

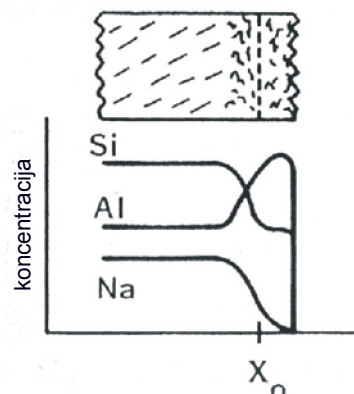
produkt reakcije, koncentracija Sr naglo pada na nulu na reakcijskoj površini a koncentracija Ti postaje veća u odnosu na originalnu površinu.



Slika 20. Inkongruentno otapanje uz pojavu produkata kemijske reakcije na površini. Preuzeto iz (55).

4. INKONGRUENTNO OTAPANJE UZ NASTAJANJE AMORFNIH SLOJEVA

Različite vrste reakcija javljaju se kod aluminosilikatnih materijala. Produkt reakcije razlikuje se po kemijskom sastavu od polaznog keramičkog materijala (Slika 21.). Na površini aluminosilikatnog materijala nastaju parcijalno hidrolizirani i polimerizirani spojevi silicija i aluminija. Produkt kemijske reakcije često je amorfna struktura i naziva se "gel sloj". Naglašena je promjena u kemijskom sastavu kroz sloj "gela" uz dodatne promjene u gustoći i teksturi. Kemijski modificirana površina može ostati netaknuta. Natrijev aluminosilikat je tipičan primjer:

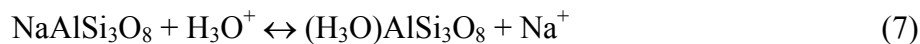


Slika 21. Korozija površine uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala.

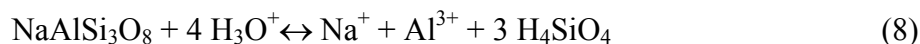
Preuzeto iz (55).

5. IONSKA IZMJENA

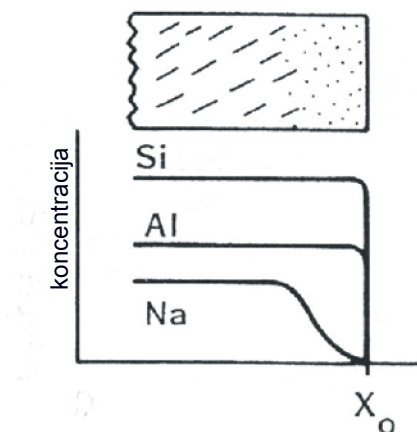
Reakcije ionske izmjene su one u kojima se pokretni ioni izlučuju iz jako otpornog keramičkog materijala ostavljajući osnovni materijal više manje netaknut (Slika 22.). Ponovno kao primjer može poslužiti natrijev aluminosilikat:



Nema oštre granice između otapanja površine uz kontinuirano formiranje gel sloja i reakcija ionske izmjene. Također je kao popratna reakcija prisutno i neznatno kongruentno otapanje. Za albit to može biti sljedeća reakcija:



Ukupna brzina korozije je zbroj brzina svih kemijskih reakcija. Važno je da li je ili nije čvrsta faza u ravnoteži s otopinom. Originalna površina je sačuvana (više ili manje) s istim omjerom Si/Al. Prisutan je kontinuirani gubitak natrija koji se izlučuje kroz površinski sloj.



Slika 22. Izlučivanje natrija iz aluminosilikatnog stakla. Preuzeto iz (55).

1.4.2. Brzina korozijske reakcije keramike s kristalnom strukturom

Modeli otapanja keramike i kristala temelje se na tradicionalnoj teoriji kinetike kemijske reakcije. Na površini između otopljenih kristala i vodene otopine dolazi do heterogenih reakcija. Reakcija teče slijedom: prijenos reaktanata na površinu materijala, adsorpcija reaktanata, kemijska reakcija između agresivnih adsorbiranih vrsta i nekih dijelova površine kristalne strukture, desorpcija produkata reakcije i prijenos produkata reakcije u otopinu. Najsporija faza određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije. Brzina reakcije je kontrolirana prijenosnim mehanizmom ili brzinom reakcije na površini.

1.4.3. Oblici korozije keramike

Za karakterizaciju korozijskih procesa kod anorganskih materijala treba uzeti u obzir slijedeće pojavne oblike korozije (55):

1. POVRŠINSKA KOROZIJA - korozija se odvija ravnomjerno po površini uzorka,
2. SELEKTIVNA KOROZIJA - iz materijala se izlučuju lakše topljivi sastojci,
3. TOČKASTA KOROZIJA - zbog nesavršenosti na površini (nečistoće, napukline, pore),
4. INTERKRISTALNA KOROZIJA - korozija napreduje duž granica zrna.

1.4.4. Vrste korozije

Ovisno o vrsti korozijskog medija u praksi se razlikuju tri tipa korozije keramike: korozija u kapljevitoj fazi, korozija u talinama i korozija uzrokovana vrućim plinovima.

1. KOROZIJA U KAPLJEVITOJ FAZI

Korozija u kapljevitoj fazi nastaje djelovanjem vode, kiselina, lužina. Za ispitivanje kemijske postojanosti (otpornosti na koroziju) keramičkih materijala nema propisanih normi. Za određivanje intenziteta korozije u kapljevitoj fazi primjenjuju se slijedeći postupci:

a) Ispitivanje penetrantima

Nakon izlaganja uzorak se pere i suši te uranja u obojenu otopinu. Veličina obojenja je mjera za veličinu korozije. Na uzorcima koji su odrezani okomito na površinu može se odrediti dubina prodiranja otopine. Metoda ispitivanja penetrantima nije potpuno pouzdana stoga ju je potrebno kombinirati s drugim metodama ispitivanja.

b) Promjene dimenzija

Određivanje promjena dimenzija npr. debljina stijenki, primjenjuje se u slučaju površinske korozije, ali se ne može primjeniti u slučaju interkristalne korozije.

c) Gubitak mase Δm

Jedna od metoda ispitivanja intenziteta korozije je određivanje gubitka mase (Δm) iskazane u gramima po cm^2 ispitnog uzorka.

d) Smanjenje savojne čvrstoće ΔR_s

Smanjenje savojne čvrstoće ukazuje na utjecaj procesa korozije na mehaničku otpornost, a time i na vijek trajanja keramičkih dijelova.

e) Smanjenje tvrdoće ΔHV

Posljedica korozije ispitnih uzoraka je primjetno smanjenje tvrdoće. Međutim, izmjerene vrijednosti tvrdoće jako osciliraju, te se iz njih ne mogu izvući pouzdani zaključci.

f) Otpornost na trošenje

Tribološka ispitivanja na korodiranim uzorcima omogućuju procjenjivanje trajnosti dijelova u korozivnim medijima.

g) Ispitivanje optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom

Ispitivanjem korodiranih uzoraka optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom može se pratiti proces i mehanizam korozije tijekom vremena.

2. KOROZIJA U TALINAMA

Mehanizmi korozije keramike su različiti pri djelovanju anorganskih nemetalnih talina (kao što su npr. rastaljene soli, oksidi) i metalnih talina.

3. KOROZIJA UZROKOVANA VRUĆIM PLINOVIMA

Načelno su svi oksidni materijali otporni na koroziju u zraku i oksidirajućoj atmosferi gotovo do temperature taljenja. Svi neoksidni materijali su osjetljivi na kisik pri temperaturama višim od 1200 °C. Mnogi neoksidni materijali, kao na primjer materijali na bazi SiC, stvaraju, kada su izloženi oksidaciji, gusti zaštitni sloj silicijevog oksida koji štiti od daljnje oksidacije. Korozivno ponašanje keramike pri izlaganju drugim plinovima (Cl₂, SO₂, NO_x itd.) nije dovoljno poznato. Ispitivanje korozije u vrućim plinovima obavlja se izlaganjem uzoraka poznatim koncentracijama plina pri određenoj temperaturi.

1.4.5. Biokorozija

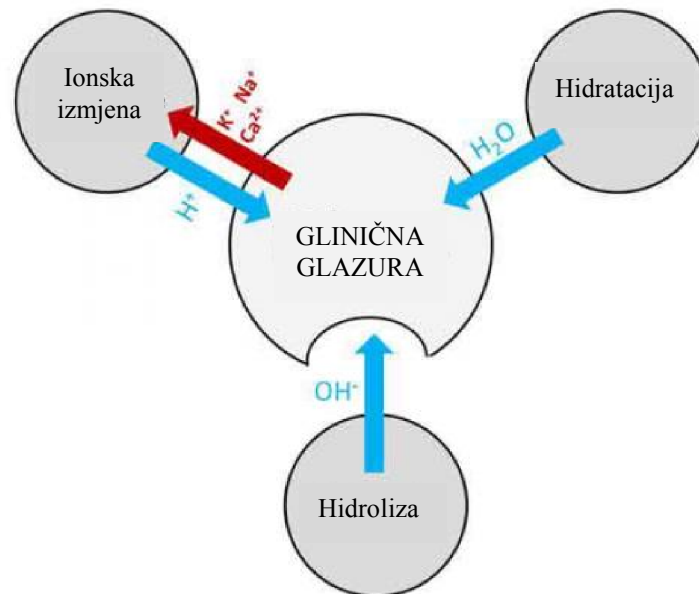
Korozivna postojanost u pravilu se određuje mikroskopskim ispitivanjima korodiranih uzoraka. Opisani su razni oblici poput: biološke korozije, koja je u osnovi elektro-kemijska, u biološkom okolišu (56). U gotovo svim slučajevima se na čvrstim površinama nadomjestka koloniziraju bakterije i oblikuju u biofilmove. Njihovi proizvodi metabolizma zatim aktiviraju različite vrste korozije. Mnogi su odnosi još uvijek neistraženi. Kemijska korozija je reakcija s otapalom, plinovima i drugim tvarima na čije površine prodire otapalo ("plastifikator"). Selektivna korozija se može dogoditi u materijalima čija se mikrostruktura sastoji od nehomogenih kristalita. Korozivno trošenje nastaje pri klizanju dviju površina u korozivnom okolišu, pa se trošenju pridodaje i kemijska degradacija svojstava materijala. Otpornost na

koroziju se mjeri prema DIN 13906-T2. Koroziju može ubrzati postojanje naprezanja u materijalu, bilo izvana narinutog ili unutarnjeg, mikrostrukturnog. U određenim uvjetima keramike sudjeluju u kemijskim reakcijama s okolišem, dakle oralnom sredinom. Poznata je kemijska reakcija silikata s vodom koja dovodi do pojave statičkog zamora materijala. Koroziju može ubrzati postojanje izvana narinutog ili unutarnjeg mikrostrukturnog naprezanja u materijalu. Tribokorozija nastaje pri klizanju dviju površina u korozivnom okolišu, pa se trošenju pridodaje i kemijska degradacija materijala. U skupinu kemijskih čimbenika koji uzrokuju koroziju u oralnoj sredini spadaju: vlaga, sadržaj soli, ravnoteža i topljivost karbonata i pH vrijednost. U skupinu fizikalnih čimbenika spadaju: mehanička djelovanja, temperatura i tlak. U skupinu bioloških čimbenika spada djelovanje mikroorganizama i njihova potrošnja i proizvodnja kisika i ugljičnog dioksida. Koncentracija vodikovih iona kao i kisika u elektrolitu snažno utječu na intenzitet razvoja procesa elektrokemijske korozije. Intenzitet procesa korozije naglo raste kad se ta koncentracija iona (kiselost) povećava do određene mjere. Uporaba keramika ukazuje na njihovu otpornost prema elektrokemijskoj koroziji. Bilo bi naravno, pogrešno zaključiti da su keramike potpuno inertni materijali. U određenim uvjetima keramike sudjeluju u kemijskim reakcijama s biološkom sredinom. Na primjer, poznata je kemijska reakcija silikata s vodom koja dovodi do pojave statičkog zamora materijala. Kemijska degradacija zubnih keramika je specifična kemijska reakcija koja omogućuje oslobađanje iona elementa iz keramike, oslabljuje konstrukciju, uzrokuje hrapavost površine nadomjestka i pospješuje nakupljanje plaka. Oslobađanje određenih elemenata uzrokuje promjene na mekim tkivima, subjektivne poteškoće te u nekih osoba alergijske reakcije. U literaturi su zabilježeni podaci sistemnih citotoksičnih promjena, ali znatno manjih nego kod metala (8). Kako oslobađanje iona prati i gubitak specifične mase, mijenjaju su svojstva oslabljenog materijala u funkciji. Utjecaj hrapavosti površine keramičkih nadomjestaka se odražava na trošenje antagonista, akumulaciju plaka pogotovo na rubnom dijelu gdje postoji potencijalni čimbenik stvaranja sekundarnog zubnog karijesa. Postojanje plaka također naknadno oslabljuje strukturu keramike uzrokujući nastavak kritične izmjene iona na površini i povećava osjetljivost keramike na buduće kemijske agense. Gledajući kemijsku degradaciju vremenski tijek zbivanja je slijedeći:

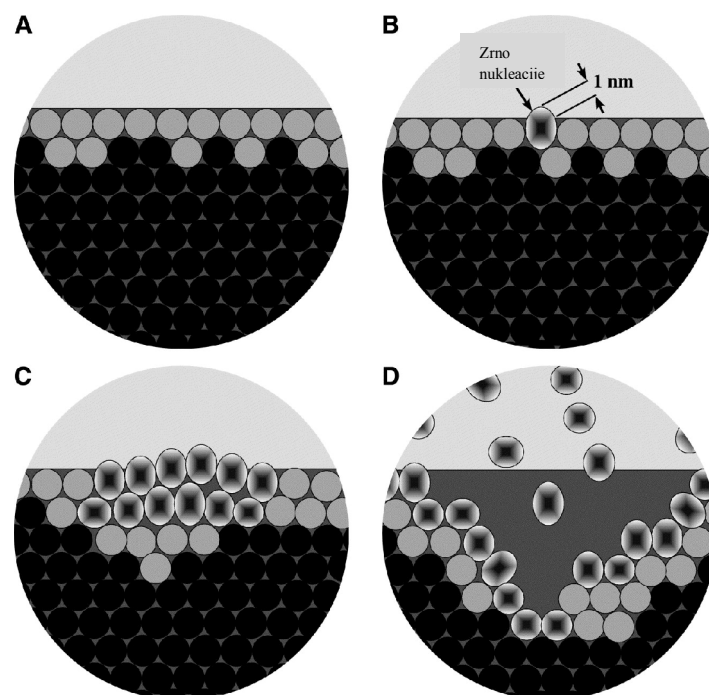
kemijska degradacija → hrapavost površine → akumulacija plaka → kemijska degradacija.

Kemijska degradacija

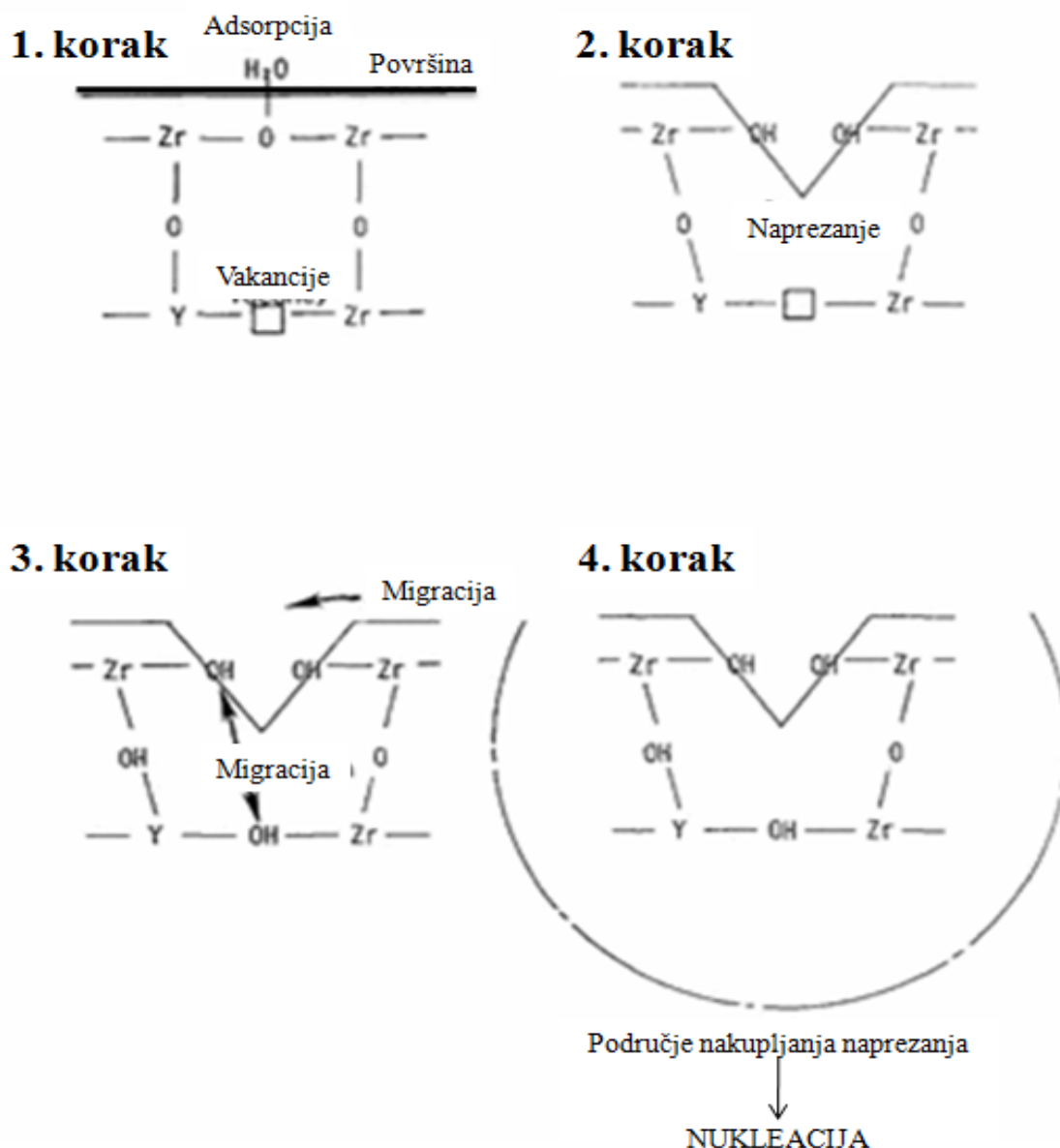
Zubne keramike mogu korodirati ako postoji razlika u koncentraciji elektrolita na njihovoj površini, tj. postoje li manja ili veća prisutnost zraka. Ovaj je proces osobito moguć na nedovoljno poliranim površinama nadomjestka. Reakcija je izraženija postoji li neadekvatna higijena. Tako nastaje "članak" u ustima uvjetovan prisustvom kisika iz zraka. Mjesta bogatija kisikom djeluju kao plemenitije mjesto, za razliku od područja na kojima je pristup kisika minimalan ili nikakav. Ta područja djeluju kao anoda i manje su postojana. Ovakav galvanski članak nastaje na nedovoljno ispoliranim mjestima krunica, mostovima, mjestima koja su naknadno ubrušavana radi usklađivanja okluzije, bruksofasetama protetskih radova ili na mjestima za retencije kvačice (56). U pore i u pukotine zrak teško prodire, jer su najčešće pokrivene plakom ili slinom. Do raspada organskih tvari i bakterija u slini dolazi pod djelovanjem kisika, čime se slina osiromašuje kisikom. Mehanizam ovog tipa korozije često je nazvan pukotinasta, rupičasta ili pitting korozija (57). Uzrokovan je činjenicom da se u porama odlaže plak koji smanjuje koncentraciju kisika na dnu pore u odnosu prema površini. Da bi se umanjila ovakva korozija važna je završna obradba nadomjestka. Do stvaranja članka može doći i do onog dijela nadomjestka izloženog u gingivalnom sulkusu. Mogući oblici korozije na protetskim radovima jesu: ravnomjerna korozija, djelomična (selektivna) korozija, interkristalna korozija i korozija zbog naprezanja. Može se zaključiti da rezultirajuća mikrostruktura ima najvažniju ulogu u biološkom ponašanju materijala. Izlučivanje iona iz materijala (Slike 23-25.) presudnije je nego njegovo prisustvo u materijalu jer uzročno posljedične promjene u strukturi materijala rezultiraju određenim promjenjivim svojstvima materijala.



Slika 23. Pregled različitih primarnih korozivskih procesa na površinskom dijelu glazure od glinične keramike. Preuzeto iz (58).



Slika 24. (A) Shematski prikaz tetragonalnih oblika, aktiviranih u faznoj transformaciji. (B) Prikaz tetragonalnih zrna u odnosu na volumen monoklinskog zrna. (C) Shematski prikaz nukleacija nekoliko monoklinskih zrna, u reakciji s vodenim medijom. (D) Shematski prikaz produbljivanja površinskih kratera nakon monoklinskog raspada. Preuzeto iz (59).



Slika 25. Pregled korozijskog procesa na površinskom dijelju Y-TZP zubne keramike.

Preuzeto iz (60).

Hrapavost površine

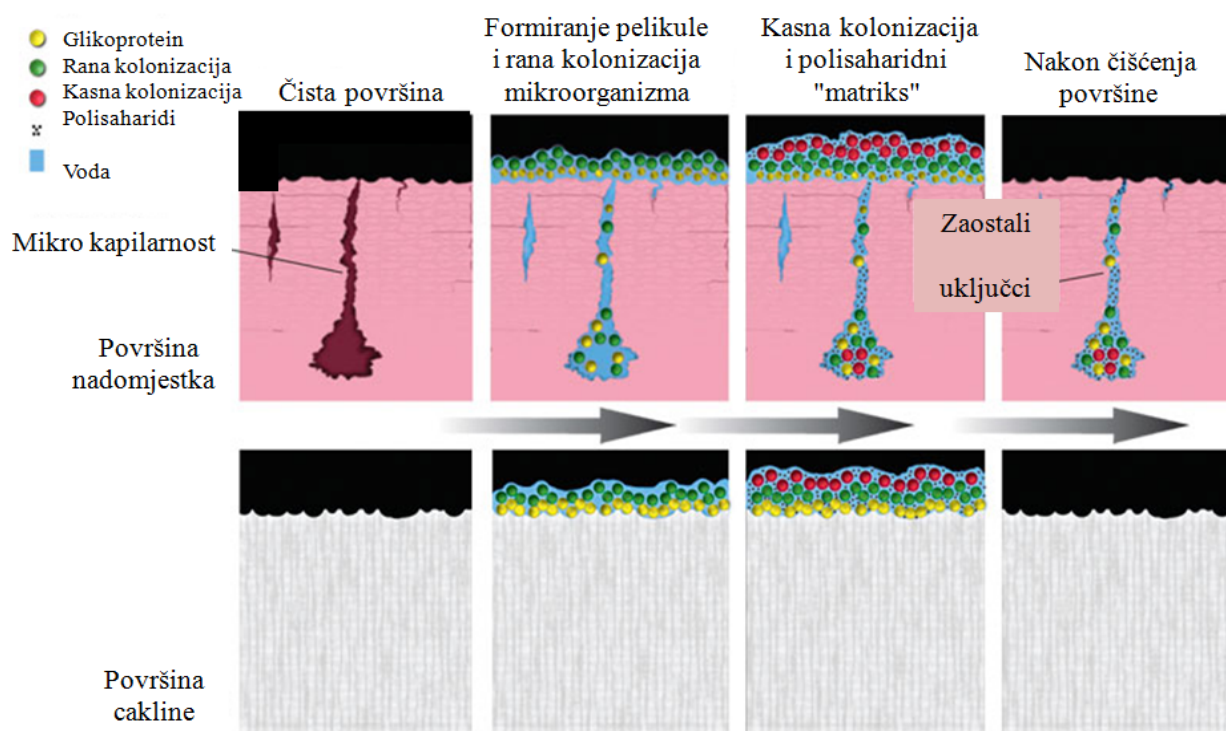
Hrapavost površine je u općem smislu mikrogeometrijska nepravilnost površine, koja nastaje tijekom postupaka obrade (jatrogeno), ili drugih utjecaja poput otapanja nakon izlaganja u aktivnom mediju. Hrapavost površine bitno utječe na svojstva materijala (61). Minimalne promjene mogu uzrokovati promjene u interakciji između keramičke otopine i biološke okoline. Na površini postoje mjesta gdje dolazi do međupovršinske adhezije zbog postojećeg biofilma, plaka, kojem predhodi postojanje pelikule. Kako postoji hrapavost površine na nadomjestku, počinje stvaranje reakcije koja za posljedicu ima daljnje otapanje dijelova

nadomjestka i narušavanje morfologije površine. Ukoliko je medij (još i) kiseli, reakcija je nepovoljnija. Hrapava površina protetskog rada, s druge strane, omogućuje nakupljanje plaka i povećava mogućnost nastanka cirkularnog karijesa i različitih oblika gingivitisa te rjeđe aftoznog stomatitisa prema podacima iz literature (62,63).

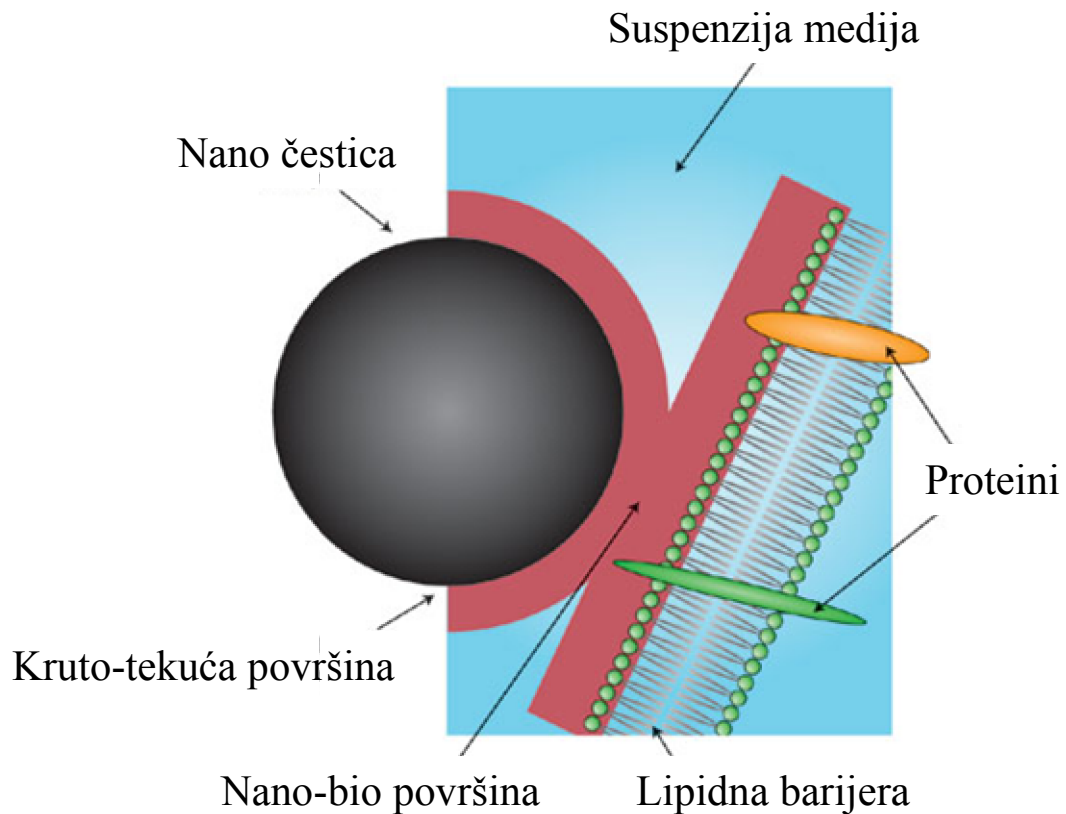
Postojanje pelikule i akumulacija plaka

Važni čimbenici koji uzrokuju karijes jesu hrana, bakterije i vrijeme. Izgled površine zubi (i protetskih nadomjestaka) i smještaj u zubnom luku utječe na zadržavanje plaka. Pretkutnjaci i kutnjaci su podložniji nastanku karijesa s obzirom na oblik njihovih griznih ploha koje su teže dostupne samočišćenju jezikom. Tako se stvaraju mjesta gdje se zadržava hrana. Uloga domaćina može utjecati na pojavu karijesa s obzirom na genetsku predispoziciju, socio-ekonomske probleme, kulturu i stil života. Hrana jednostavnim šećerima, čija razgradnja započinje već u usnoj šupljini, idealan je čimbenik rasta i razmnožavanja bakterija. Ugljikohidrati se razgrađuju u ustima, pomoću enzima sline (alfa-amilaza ili ptijalin). Enzimi sline razgrađuju škrob na maltozu. Da se zadrže dovoljno vremena u ustima, razgradili bi i maltozu u glukozu, što bi nadalje snizilo pH i dovelo do demineralizacije tvrdih zubnih tkiva. Ostatak djelomično razgrađenog škroba se razgrađuje u želucu. Prisutnost šećera nije ključna ako se konzumira najviše četiri zasebna obroka dnevno. Nagli pad pH se može vratiti na normalu pomoću puferskih sposobnosti sline. Sličan proces se događa u plaku, u kojem bakterije proizvode kiselinu koja dovodi do demineralizacije cakline. Bakterije biokemijskim aktivnostima vrše razlaganje ugljikohidrata do jednostavnih kiselina i sintetiziraju različite polisaharide (dekstran, levan i amilopektin). Dekstran s proteinima sline stvara netopljive precipitate koji adheriraju na zubnu caklinu (nadomjestak) stvarajući na taj način biofilm, plak. U biofilmu se prvenstveno nalaze mnogobrojne gram-pozitivne bakterije s niskim kapacitetom proizvodnje organskih i polisaharidnih vanstaničnih kiselina. Zbog anaerobnih uvjeta, u njegovim dubljim dijelovima, nalaze se pretežno gram-negativne bakterije i u tom dijelu dominira "kariogeni" plak koji uzrokuje karijes. Preduvjet je prisutnost primarne kolonije *Streptococcus sanguis* i *Streptococcus mutans*. *Lactobacillus acidophilus*, *Actinomyces naeslundii*, *Actinomyces viscosus* također su prisutni. Plak koji se stvara na zubima, ispunima i protetskim radovima nakon unosa hrane, nije sam po sebi dovoljan razlog nastanka karijesa, sve dok nije vremenski dugotrajno prisutan na zubima. Vremenski čimbenik je bitan u nastanku karijesa. Zub je sposoban izdržati 2 sata dnevne demineralizacije, a da ne dođe do lezije cakline. Slina sadrži mehanizam kojim kompenzira

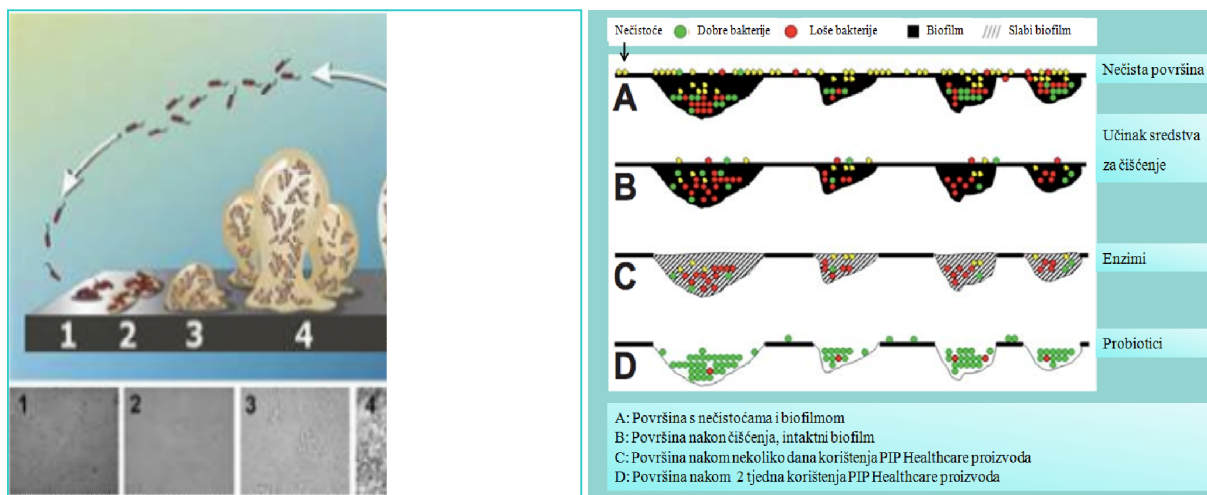
pojavu pojačane kiselosti u usnoj šupljini. Četkanjem zuba pomažemo slini u njenoj zaštitnoj ulozi. Barem pola sata nakon svakog obroka prisutan je niski pH i dolazi do promjena. Postoje različite metode suzbijanja biofilma. Jedna od njih je i fotodinamična terapija, koja putem nano raspršenih čestica i njihovim osvjetljivanjem, veže bakterije iz biofilma (Slike 26. i 27.) (64-66) i specifičnim mehanizmom veže proteinsku ovojnicu bakterija. Jedna od djelotvornijih je također korištenje oralnih probiotičkih sredstava (Slika 28.).



Slika 26. Biofilm na nadomjestku i na zubnoj caklini. Preuzeto iz (64).



Slika 27. Nano čestica veže proteine iz biofilma. Preuzeto iz (65).



Slika 28. a i b.

a. Stvaranje biofilma na aktivnim površinama, pet stadija,

b. Nakupine biofilma i plaka nakon korištenja probiotičkog sredstva za ispiranje usne šupljine.

Preuzeto iz (66).

Zaključno, kada je riječ o akumulaciji biofilma (64-70), odnosno plaka na površinu protetskog nadomjestka, treba uzeti u obzir morfologiju hrapavosti površine. Sekundarne pore imaju veliku važnost. Hrapavost ovisi o: načinu završne obrade, jatrogenim čimbenicima, pH vrijednostima usne šupljine ili oralnim parafunkcijama. Također treba uzeti u obzir kako su referentne veličine biofilma razmatrane na skali nano strukture. Digresiju stavljam na usporedbu nanostrukture i veličine bakterije. Veličina stanica pojedinih bakterijskih vrsta je različita i nije stalna (ovisi o djelovanju različitih činitelja). Duljina im se kreće od 0,3 do 20 μm , a promjer od 0,5 do 2,0 μm . Kao posljedica toga površina je osjetljiva na kolonizaciju bakterija, a što je površina veća, to je reaktivnija (71).

1.5. Keramografija

Keramografija je područje znanosti o keramici unutar kojeg se proučava struktura keramike, te razvoj i primjena tehnika i postupaka izrade uzoraka za analizu. Tako se dobiva bolji uvid u strukturu i svojstva keramičkih materijala (72). Pojam keramografije obuhvaća analizu mikrostrukture keramike reda veličine približno od 0,1 do 100 μm . Područje od približno 100 μm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Nivo stukture veći od 100 μm zove se makrostruktura i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom. Keramografija je dio širokog područja materijalografije koja uključuje sve mikroskopske tehnike analize materijala (optičkim mikroskopom ili pretražnim elektronskim mikroskopom). Mikrostrukturu keramike čine: kristalna zrna, granice zrna, sekundarne faze, pore i mikropukotine. Mnoga mehanička, optička, toplinska, električna i druga svojstva keramike odraz su mikrostrukture. Znanstveni radovi često pokušavaju korelirati svojstva i ponašanje materijala s karakteristikom mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Uzrok mnogih nedostataka, a kasnije i posljedica i pogrešaka u protetskoj terapiji je vidljiv u mikrostrukтури.

1.6. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

Pretražni elektronski mikroskopi (engl. *Scanning Electrone Microscope*, SEM) počeli su se pojavljivati u komercijalnoj upotrebi sredinom 60-ih godina 20. stoljeća. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških ispitivanja. Iako su proizvođači SEM-a nastavili poboljšavati tehnologiju i napravili značajne pomake u rezultatima i korištenju, u osnovi SEM je ostao nepromijenjen gotovo 20 godina. Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se

od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbijaju) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka se skupljaju i mjere specijalnim detektorima (mikroprocesor generira pseudotrodimenzijsku sliku valnih duljina elektrona, jedinstvenu za svaki element koji se nalazi u uzorku). SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija - sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja - sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u žarištu (fokusu), te mikroanaliza - sposobnost da se analizira sastav uzorka. Područja u rasponu od oko 1 cm do 5 μm širine mogu biti snimljena uporabom konvencionalne tehnike (SEM povećanje u rasponu od $20\times$ za oko $30.000\times$, prostorna rezolucija 50-100 nm). SEM je također sposoban za obavljanje analize odabranih točaka lokacija na uzorku, a to je osobito koristan pristup u kvalitativnom ili kvantitativnom određivanju polukemijskog sastava (pomoću EDS), kristalne strukture i određivanja smijera kristala (73,74).

1.7. Analiza mikroskopom atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM) predstavlja metodu izbora za analizu i karakterizaciju materijala u kemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, industriji plastike i poluvodiča. Primjena ove metode uključuje ispitivanje termičkih i mehaničkih svojstava te morfologije i sastava modernih polimernih materijala. Koristi se i u industriji boja i lakova za određivanje topografije i hrapavosti površina premaza. Kvaliteta površine (hrapavost i morfologija) dentalnih materijala, također se određuje ovom metodom. Koristi se i u elektronici, kristalografiji te prirodnim i medicinskim znanostima. Mikroskop atomskih sila mjeri interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti (0,1 do 10 nm) između šiljka senzora i površine uzorka. Senzor se sastoji od elastične poluge i šiljka. Otklon poluge mjeri se optičkom detekcijom (laserska zraka koja pada na diodu). Mogu se mjeriti inter- i intramolekularne sile, sile adhezije u rasponu od nN do pN, te elasticitet uzorka te tvrdoća površine. Korištenjem AFM metode može se dobiti 3D topografska slika površine. Pogodna je za ispitivanje makromolekula, polimera, vezikula, tekućih kristala, koloida, stanica i staničnih organela te abiotskih čestica u prirodnim uvjetima. AFM metoda pokazuje raznolikost veću od dosada korištenih mikroskopskih metoda. Privlačna je kako za fundamentalna tako i za rutinska ispitivanja materijala, budući da je lokalna, nerazarajuća i

primjenljiva kod krajnje različitih uvjeta. Važno je naglasiti kako nije potrebna nikakva prethodna priprema uzoraka i moguća su ispitivanja u ambijentalnom ili čak u tekućem okruženju, što je važno za proučavanje bioloških makromolekula (75).

1.8. Analiza spektrometrijom masa s ionizacijom u plazmi

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP MS) je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom. Kod ICP MS instrumenta koristi se maseni spektrometar visoke rezolucije, koji kombinacijom fizičkog ograničavanja snopa iona prolaskom kroz usku pukotinu različitih dimenzija (engl. slit), te specifične konstrukcije MS (dvostruko fokusiranje u elektrostatskom i magnetskom polju) omogućuju znatno preciznije fokusiranje izotopa i korištenje tri različite rezolucije (niske, srednje i visoke). Izborom odgovarajuće rezolucije za pojedini element postiže se maksimalno razdvajanje izotopa koji se želi mjeriti od mogućih interferencija. Instrument karakterizira visoka osjetljivost, velik linearni raspon i mogućnost paralelnog određivanja 50 elemenata (multielementna analiza). Instrument je opremljen "autosamplerom" tako da ima mogućnost automatizacije i mjerenja velikog broja uzoraka (76).

1.9. Atomska apsorpcijska spektroskopijska

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) je kvantitativna analitička metoda primjenjiva za analizu metala i nekih nemetala. AAS koristi apsorpciju svjetla za mjerenje koncentracije plinovitih atoma. To je metoda kod koje se dio upadne svjetlosti koja prolazi kroz uzorak apsorbira na određenoj vrsti atoma. Što ima više uzorka više svjetla se apsorbira. Iz tih rezultata dobiva se informacija o vrsti i količini atoma raspoređenog u uzorku. Izvor svjetlosti je žarulja čija je katoda načinjena od elementa koji se mjeri (pretpostavlja se da je u uzorku). Svaki element zahtijeva drugi izvor svjetlosti (drugu žarulju s drugom katodom). Kvantitativana analiza se izvodi mjerenjem apsorpcija niza uzoraka poznate koncentracije. Iz tih rezultata dobiva se kalibracijska krivulja. Usporedba rezultata nepoznatog uzorka s kalibracijskom krivuljom i jednadžbom pravca omogućuju nalaženje nepoznate koncentracije (77).

1.10. Analiza i principi mjerenja hrapavosti na pertometru

U mjerenju profila hrapavosti uzoraka zubnih keramika koristi se digitalni uređaj za mjerenje hrapavosti s ispisom (78,79). Ovakav primjer za testiranje završnog oblika kvalitete materijala je dokazao svoju vrijednost u praktičnoj primjeni. U ovom radu aparat služi za usporedbu profila hrapavosti zubnih keramika prije i poslije izlaganja korozivnom mediju. Time se kvalitativno i kvantitativno može ocijeniti mikrostruktura materijala. Važno je znati očitati ispis na kojemu su ispisani vršci. Na ovaj način mogu se opisati svi parametri pri očitavanju profila hrapavosti.

Osnovni parametri amplituda (prema ISO standardu): R_a , R_{max} , R_z

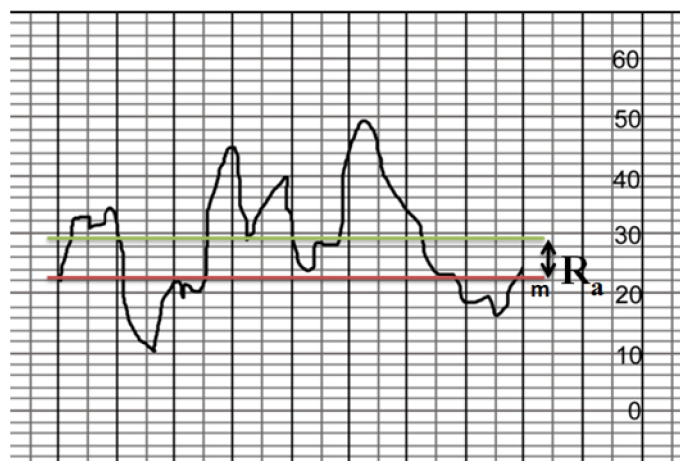
1. **Srednje odstupanje profila (R_a)** - srednja aritmetička vrijednost razmaka svih točaka efektivnog profila od srednje linije (Slika 29.).

$$R_a = Y \frac{1}{l} \int |Y| dx = \sum_1^n |Y_i| \cdot \frac{1}{n} \quad (9)$$

Gdje je:

Y_i - razmak pojedine točke efektivnog profila od srednje linije u apsolutnom iznosu,

n - ukupan broj mjerenih točaka efektivnog profila.



Slika 29. R_a - srednje odstupanje profila. Preuzeto iz (79).

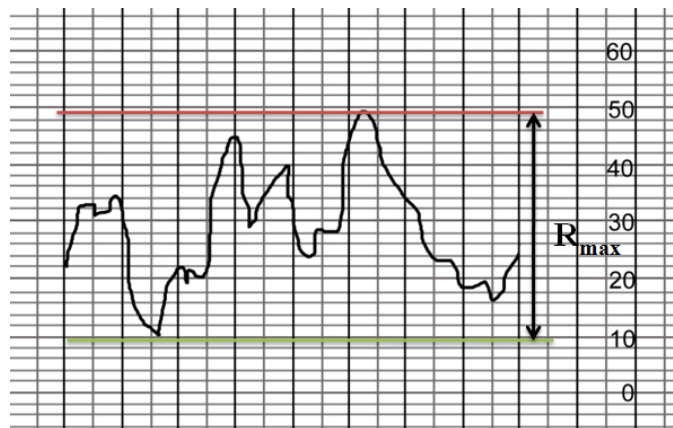
2. Maksimalna visina profila ili maksimalna dubina profila (R_{max}) - razmak između gornje i donje linije profila prikazana je na Slici 30.

$$R_{max} = Y_g - Y_d \quad (10)$$

Gdje je:

Y_g - gornja linija profila,

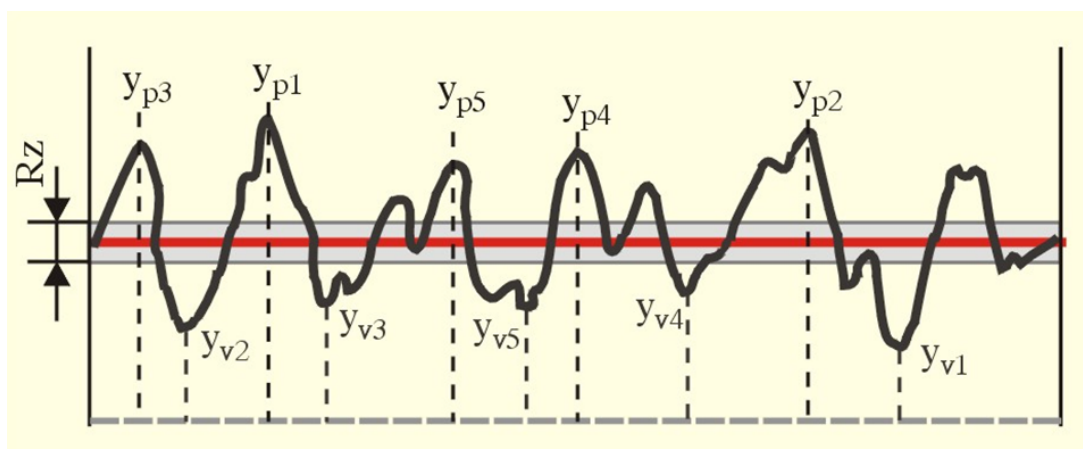
Y_d - donja linija profila.



Slika 30. Maksimalna visina profila ili maksimalna dubina profila (R_{max}). Preuzeto iz (79).

3. Srednja visina neravnina u 10 točaka (R_z po ISO)-razlika između aritmetičkih sredina pet najviših i pet najnižih točaka profila, u granicama referentne dužine (Slika 31.).

$$R_z(ISO) = \frac{(Y_{p1} + Y_{p2} + \dots + Y_{p5}) - (Y_{v1} + Y_{v2} + \dots + Y_{v5})}{5} = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 Y_{pi} - \sum_{i=1}^5 Y_{vi} \right) \quad (11)$$



Slika 31. Srednja visina neravnina u 10 točaka (R_z po ISO). Preuzeto iz (79).

Dopunski parametri amplituda (prema ISO standardu): $R_p, R_v, R_{pm}, R_t, R_{ti}, R_{tm}$:

1. Maksimalna visina profila iznad srednje linije (R_p) u granicama referentne dužine.
2. Maksimalna visina profila ispod srednje linije (R_v) u granicama referentne dužine.
3. Prosijek R_p vrijednosti (R_{pm}).
4. Maksimalna visina između najviše točke vrha (vrha) i najniže točke (podnožja) profila u granicama referentne dužine (R_t).
5. Maksimalna visina vrha u odnosu na podnožje profila u granicama referentne dužine (R_{ti}).
6. Prosijek R_{ti} vrijednosti u granicama referentne dužine (R_{tm}).

Distancioni parametri: S_{mi}, A_r i HSC :

1. Korak neravnina profila (S_{mi}) - dužina srednje linije profila koja sadrži uzastopno jedno udubljenje i jedno ispupčenje.
2. Srednji korak (širina) neravnina (A_r) - aritmetička sredina razmaka svih vrhova efektivnog profila u granicama referentne dužine.
3. Broj potpunih vrhova (HSC) - broj potpunih vrhova profila koji se nalaze iznad srednje linije ili linije koja je paralelna sa srednjom linijom, granicama referentne dužine.

Hibridni parametri t_p

1. Relativna noseća dužina profila ili postotak nošenja profila (t_p) - odnos noseće dužine i referentne dužine.

U radu su važnost imali osnovni parametri koji i su registrirani pomoću profilometra i AFM-a.

1.11. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala tj. kristalnu strukturu praha i tankih filmova (80). Rendgenska strukturalna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršenjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanog uzorka. Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja jest da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske (istog reda veličine ili višekratnik). To je zadovoljeno jer je valna duljina X-zračenja 10^{-9} - 10^{-11} m, što je istog reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (1-10 Å). Kada rendgenske

zrake padnu na kristal, atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do raspršenja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između raspršenih zraka dolazi do međudjelovanja, pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava. Ova pojava poznata je kao difrakcija. Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije: Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe.

1.12. Analiza elementarnog sastava PIXE spektroskopijom

PIXE spektroskopija (*engl. Particle Induced X-ray Emission - PIXE*: emisija rendgenski induciranih protona) je nedestruktivna metoda koja se bazira na ozračivanju uzoraka snopom protona (najčešće korištena energija protona je 2-3 MeV), odnosno na detekciji protonima pobuđenih karakterističnih X-zraka elemenata u uzorcima (81). Ukoliko se koristi Si (Li) detektor s Be prozorom, analiziraju se svi elementi teži od natrija ($Z > 11$). PIXE spektar se sastoji iz niza linija elemenata prisutnih u najvećim koncentracijama u ispitivanom uzorku. U najvećem broju uzoraka vidljive su linije K serije (u ovom slučaju Y i Zr), koje čine intenzivnija linija $K\alpha$ koju prati prema višoj energiji slabija linija $K\beta$. Za teže elemente spektar karakterizira multiplet L serije linija (u ovom slučaju Hf). Intenziteti linija nisu direktno ovisni o koncentraciji, jer treba uzeti u obzir efekte smanjenja vjerojatnosti pobude s povećanjem rednog broja elementa, odnosno efekata apsorpcije X-zraka koji se smanjuju sa povećanjem energije X-zraka. Zbog toga je moguće kvalitativno uspoređivanje visina linija (ili distribucija intenziteta X-zraka za mikroPIXE) samo u slučaju bliskih elementata.

1.13. Svrha istraživanja

Svrha ovog rada bila je ispitati kemijsku postojanost Y-TZP zubne keramike u 4 %-tnoj vodenoj otopini CH_3COOH pri 80 °C. Također, ispitan je i utjecaj vremena izloženosti zubne keramike u navedenom mediju u svrhu određivanja brzine korozije. Kemijska postojanost praćenaje je:

- mjerenjem količine eluiranih iona u korozivnom mediju,
- mjerenjem parametara hrapavosti površine uzoraka zubne keramike na mikro i nano skali (prije i poslije korozije),
- mjerenjem tvrdoće (prije i poslije korozije),
- analizom faznog sastava (prije i poslije korozije).

2. MATERIJALI I POSTUPCI

2.1. Opis ispitnih uzorak

Ispitivanja su provedena na uzorcima itrijem stabilizirane cirkonij-oksidge zubne keramike (Y-TZP) tvorničkog naziva "BruxZir". BruxZir je napravljen za kliničku uporabu i patentirani je proizvodni materijal Glidewell Laboratories-a. BruxZir je registrirani zaštitni znak Glidewell Laboratories © 2012. Na američkom tržištu je materijal prisutan od 2009. godine, a na europskom tržištu od 2011. godine. Američki stručni časopis "The Dental Advisor" je proglasio monolitički BruxZir najboljim dugotrajnim (engl. "Long Term Product") proizvodom u 2013. godini. Službena identifikacija materijala glasi: CE 850. Na hrvatskom tržištu materijal još nije registriran.

Za potrebe istraživanja u okviru ovog rada priređene su tri skupine uzoraka:

1. SKUPINA UZORAKA OZNAKE C:
sinterirani i polirani Y-TZP,
2. SKUPINA UZORAKA OZNAKE A3:
sinterirani i polirani Y-TZP, s dodatkom A3 pigmenta,
3. SKUPINA UZORAKA OZNAKE A3G:
sinterirani i polirani Y-TZP, s dodatkom A3 pigmenta, glazirani.

A3 pigment se odnosi na primjesu boje koja odgovara VITA classic ključu (82).

Glazura je standardna, glinične kemijske strukture. Iz svake skupine od navedenog materijala, strojnim postupkom glodanja, proizvođač je koristeći CAD/CAM tehnologiju napravio po dvadeset pločica dimenzija 10 mm × 10 mm × 2 mm. Postupak sinteriranja je proveden po standardima uobičajene proizvodnje keramičkih nadomjestka Glidewell Laboratories-a.

2.1.1. Kemijski sastav uzorka cirkonij-oksidge keramike

Prema deklaraciji proizvođača kemijski sastav uzorka Y-TZP prikazan je u Tablici 3. Za određivanje kemijskog sastava korištene su sljedeće metode:

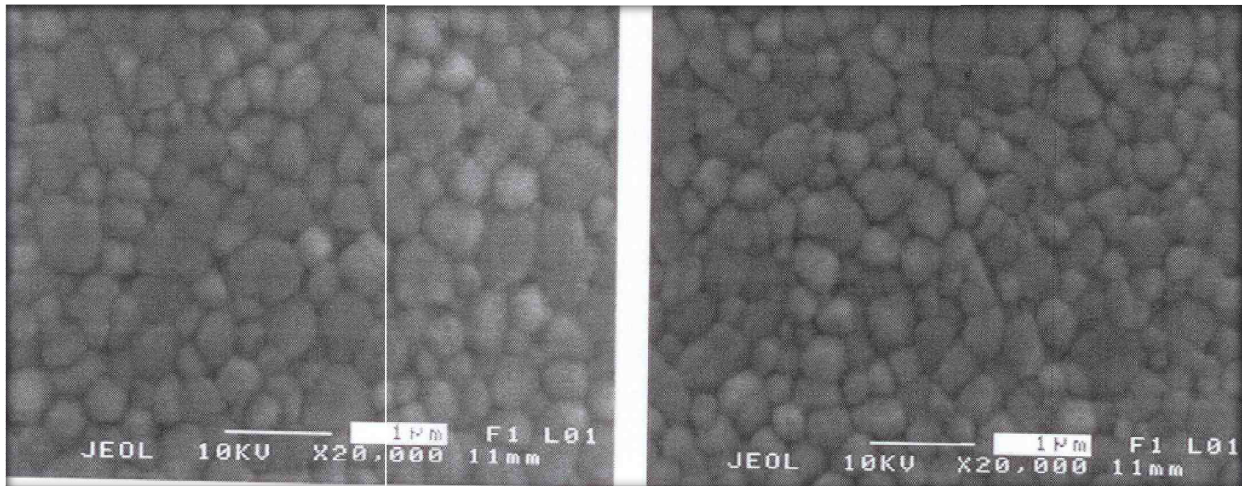
- rendgenska fluorescentcijska spektrometrija (XRF) i
- induktivno spregnuta plazma (ICP MS).

Tablica 3. Kemijski sastav uzorka Y-TZP i polazne sirovine - praha Y-TZP iskazan u masenim udjelima, %.

OKSIDI	uzorak Y-TZP	prah Y-TZP
$w(\text{ZrO}_2)$, %	92 (XRF) \pm (5-9)	91,50
$w(\text{Y}_2\text{O}_3)$, %	4,1 (XRF) \pm (0,2-0,4)	5,2 \pm (0,2)
$w(\text{HfO}_2)$, %	4,0 (XRF) \pm (0,2-0,4)	< 3
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$, %	0,34 (ICP)	0,3 \pm (0,1)
$w(\text{SiO}_2)$, %	< 0,01 (ICP)	\leq 0,02
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	< 0,01 (ICP)	\leq 0,01
$w(\text{Na}_2\text{O})$, %	< 0,01 (ICP)	\leq 0,04
$w(\text{ostali})$, %	< 0,01 (ICP)	< 0,03

2.1.2. SEM analiza uzorka Y-TZP

Mikrostruktura uzorka Y-TZP dobivena od strane proizvođača, promatrana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) prikazana je na Slici 32. Prosječna veličina zrna (prema deklaraciji proizvođača) je 440 nm izmjerena prema standardu ASTM Standard E112-96 (2004). U prilogu je pismena deklaracija proizvođača.



Slika 32. SEM snimka mikrostrukture cirkonij oksidne keramike stabilizirane itrijem (Y-TZP) nakon nagrizanja pri temperaturi 1480 °C, 12 min.
Prosječna veličina zrna je 440 nm.

2.2. Mjerenja

U okviru ovog rada provedena su sljedeća ispitivanja na uzorcima Y-TZP zubne keramike:

- određivanje kemijskog sastava,
- analiza faznog sastava,
- analiza mikrostrukture,
- ispitivanje kemijske postojanosti,
- mjerenje parametara hrapavosti i
- mjerenje tvrdoće te analiza utjecaja opterećenja na tvrdoću.

2.2.1. Određivanje kemijskog sastava

Određivanje kemijskog sastava provedeno je u Zavodu za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova.

Za određivanje kemijskog sastava Y-TZP zubne keramike korištena je metoda spektroskopske emisije rentgenskih zraka induciranim česticama PIXE (engl. *Particle Induced X-Ray Emission*). Nakon pobuđivanja snopom protona energije 2 MeV, mjeri se X-zračenje karakteristično za pojedine vrste atoma (Y, Zr i Hf) a čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji tog atoma u uzorku. PIXE spektroskopija je nedestruktivna metoda koja se bazira na ozračivanju uzoraka snopom protona (najčešće korištena energija protona je 2-3 MeV), odnosno na detekciji protonima pobuđenih karakterističnih X-zraka elemenata u uzorcima. Ukoliko se koristi Si (Li) detektor X-zraka s tankim Be prozorom (u ovom slučaju 12,5 μm debljine), analiziraju se svi elementi teži od natrija ($Z > 11$). U tipičnim uzorcima koji se ispituju PIXE metodama spektri dominiraju linijama K serije (u ovom slučaju Y i Zr), koje se sastoje iz intenzivnije linija $K\alpha$ koju prati prema višoj energiji slabija linija $K\beta$. Za teže elemente spektar karakterizira multiplet L serije linija (u ovom slučaju Hf). Intenziteti linija nisu ovisni samo o koncentraciji, jer treba uzeti u obzir i efekte smanjenja vjerojatnosti pobude s povećanjem rednog broja elementa, odnosno efekata apsorpcije x-zraka koji se smanjuju s povećanjem energije X-zraka. Zbog toga je moguće kvalitativno uspoređivanje visina linija (ili distribucija intenziteta X-zraka za mikroPIXE) samo u slučaju bliskih elementata. Kvantitativna analiza PIXE spektara rađena je pomoću metode fundamentalnih parametara računalnim programom GUPIX.

2.2.2. Analiza faznog sastava Y-TZP zubne keramike

Analiza je provedena u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Kristalni sastav uzorka utvrđen je pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD) na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem u području 25 do 65 ° 2 θ stupnjeva korakom od 0,02 ° 2 θ te vremenom zadržavanje od 0,6 sekundi.

2.2.3. Analiza mikrostrukture uzorka Y-TZP zubne keramike

Analiza pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa provedena je u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Mikrostruktura uzorka Y-TZP zubne keramike analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) na uređaju Tescan Vega TS5136. Prije SEM analize polirani uzorak zubne keramike je toplinski nagrižen pri temperaturi 1480 °C, u trajanju od 12 min, uz postepeno grijanje i hlađenje prema standardu ASTM Standard E112-96. Dobiveni rezultati prosječne veličine-kristalnog zrna uspoređeni su s deklaracijom proizvođača.

2.2.4. Ispitivanja kemijske postojanosti uzoraka Y-TZP zubne keramike

Ispitivanja kemijske postojanosti uzoraka Y-TZP zubne keramike provedena su u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje i Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Postupak ispitivanja:

- Uzorci dimenzija 10 mm × 10 mm × 2 mm su oprani destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji (Branson 220, Branson Cleaning Equipment, Kanada) po standardu ISO 3696 i sušeni pri sobnoj temperaturi te im je izračunata ukupna površina u cm^2 .
- Masa uzorka određena je na preciznoj analitičkoj vagi s točnošću mjerenja 10^{-5} g (Ohaus, Analytical plus, SAD).
- Za određivanje hrapavosti korišten je uređaj profilometar (Perthometer S&P, Njemačka). Snimljeni su profili hrapavosti prije i nakon 32 dana (768 h) izlaganja agresivnom mediju. Iz snimljenih profila određeni su sljedeći parametri: R_a -srednja hrapavost, R_{max} -maksimalna dubina hrapavosti i R_z -prosječna maksimalna visina profila.
- Svaki uzorak prenesen je u polipropilensku (PP) epruvetu, volumena 13 mL, te je uzorcima dodan 10 mL otopine korozivnog medija tako da je uzorak bio posve okružen korozivnim medijem.

- Ispitivanje kemijske postojanosti Y-TZP keramike provedeno je u vremenu od 16 sati, 8 dana (192 sata), 16 dana (384 sata) i 32 dana (768 sati) u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline (CH_3COOH), čija je pH vrijednost 2,49, pri 80 °C u termostatiranoj mućkalici (Innova 4080 incubator shaker, GMI, SAD).
- Nakon isteka navedenih vremenskih intervala otopine su odijeljene (eluat) od uzoraka keramike. Uzorci keramike su isprani destiliranom vodom te sušeni pri sobnoj temperaturi.
- Uzorcima je izmjerena masa, a u izdvojenim eluatima određena je masena koncentracija sljedećih iona: Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} i Zr^{4+} . Masena koncentracija iona Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ i Si^{4+} određena je atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom (AAS, AA-6800, Shimadzu). Masena koncentracija ostalih iona (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} i Zr^{4+}) je određena spektrometrijskom metodom induktivno spregnutom plazmom (ICP MS). Sva ispitivanja provedena su paralelno na 5 uzoraka radi reproducibilnosti i statističke signifikantnosti srednjih vrijednosti i standardnih odstupanja.
- Za određivanje brzine korozije uzoraka zubne keramike (uzorak C, A3 i A3G) u 4%-tnoj octenoj kiselini korišten je parabolni zakon, koji se često koristi u obradi rezultata korozijskog procesa (83):

$$\left(\sum \mu\text{gM}^{n+} / \text{cm}^2\right)^2 = K_p \cdot t \quad (12)$$

gdje je:

- K_p ($\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$) parabolna konstanta brzine korozije,
- t (h) vrijeme izlaganja djelovanju korozivne otopine,
- ΣM^{n+} ($\mu\text{g cm}^{-2}$) ukupna količina eluiranih iona po jedinici površine.

2.2.5. Ispitivanja hrapavosti površine uzoraka Y-TZP zubne keramike

Hrapavost površine određena je na mikro skali (profilometrom) i nano skali (AFM-om) (84).

1. Mjerenja hrapavosti površine profilometrom

Hrapavost površine uzoraka C, A3 i A3G za Y-TZP zubne keramike izmjerena je profilometrom (Perthometer S8P, Perthen Mahr, Göttingen, Njemačka), u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Kod uređaja za mjerenje hrapavosti površine (uređaji s ticalom) igla ticala pomiče se konstantnom brzinom po površini i vertikalni pomak igle pretvara u električni signal pomoću pretvornika. Električni je signal pojačan i obrađen pomoću računala. Pretraživanjem od točke do točke, dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na položaj igle ticala. Uređajima s ticalom ostvaruju se vrlo precizna mjerenja u laboratorijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s mikrometarskom rezolucijom te s mogućnošću uzdužnog skeniranja preko 100 mm. Na papirnoj traci se ispisuje linearna dvodimenzionalna informacija koja je izražena putem parametara hrapavosti. Izmjereni su slijedeći parametri hrapavosti površine:

- R_w , μm - srednja hrapavost,
- R_{max} , μm - maksimalna dubina hrapavosti,
- R_z , μm - srednja visina neravnina u 10 točaka.

Svi parametri hrapavosti izmjereni su na 5 uzastopnih mjerenja u svrhu određivanje srednje vrijedosti i standardnog odstupanja.

2. Mjerenja hrapavosti površine AFM-om

Mjerenja hrapavosti površine AFM-om provedena su u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Površine Y-TZP zubne keramike snimljene su i analizirane mikroskopom atomskih sila (Nanoscope III, uz kontrolni program Veeco Instruments, Santa Barbara, California, SAD) (AFM) u sobnim uvjetima.

Snimke dobivene mikroskopijom atomskih sila omogućuju trodimenzionalno promatranje površine keramike i određivanje parametara hrapavosti površine. Slike uzoraka površine Y-TZP uzoraka skupine C i A3 su snimljene multimodalnim AFM uređajem s Nanoscopom III-a kontrolerom (MultiMode Scanning Probe Microscope with a Nanoscope IIIa controller (Bruker, Billerica USA) pri sobnim uvjetima u kontaktnom režimu rada. Uzorci skupine A3G

nisu snimljeni AFM-om (njihova je površina izmjerena na Pertometru) jer su vrijednosti parametra hrapavosti mjerljive u mikro vrijednostima i premašuju vertikalni limit instrumenta (5 μm). Optička kamera (Sony highresolution CCD camera, Japan) omogućila je precizni odabir područja. Pod kontrolom kamere vršak poluge doveden je u bliski ("atomski") odnos s površinom pretraživanog, a položaj vrška poluge kontroliran je piezoelektričnim pretraživalom (JV). Laserska zraka, fokusirana na površinu poluge reflektira se na fotoosjetljivi detektor, i detektira izvijanja površine poluge. Za kontaktni režim rada korištene su poluge od silikonskih nitrida s vrškom u obliku piramide (NP-20, Veeco), čija je nominalna konstanta savijanja 0,32 N/m. Slike su snimljene u maksimalnoj mogućoj rezoluciji od 512×512 piksela. Dimenzije pretraživanih površina iznosile su: 1,2 μm × 1,2 μm , 3,0 μm × 3,0 μm i 10 μm × 10 μm . Sve AFM-snimke prikazane su kao sirovi podaci, osim dvodimenzijskog poravnavanja funkcijom prvog reda. Izmjereni su slijedeći parametri hrapavosti površine:

- R_a , nm - aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti odstupanja visine od prosječne ravnine,
- R_q , nm - korijen srednjeg kvadrata odstupanja visina od prosječne ravnine,
- Z_{range} , nm - maksimalna vertikalna udaljenost između najviše i najniže točke na površini.

Analiza presjeka snimke na područjima interesa, obavljene su programom NanoScope TM software-om (Digital Instruments, Version V5,12 r5, Veeco Instruments, Santa Barbara, SAD). Za statističku obradu uzete su aritmetičke sredine triju skeniranih površina na dimenziji od 10 μm × 10 μm za svaki uzorak. Statistička obrada podataka obavljena je statističkim paketom SPSS 12 for Windows (Chicago, SAD).

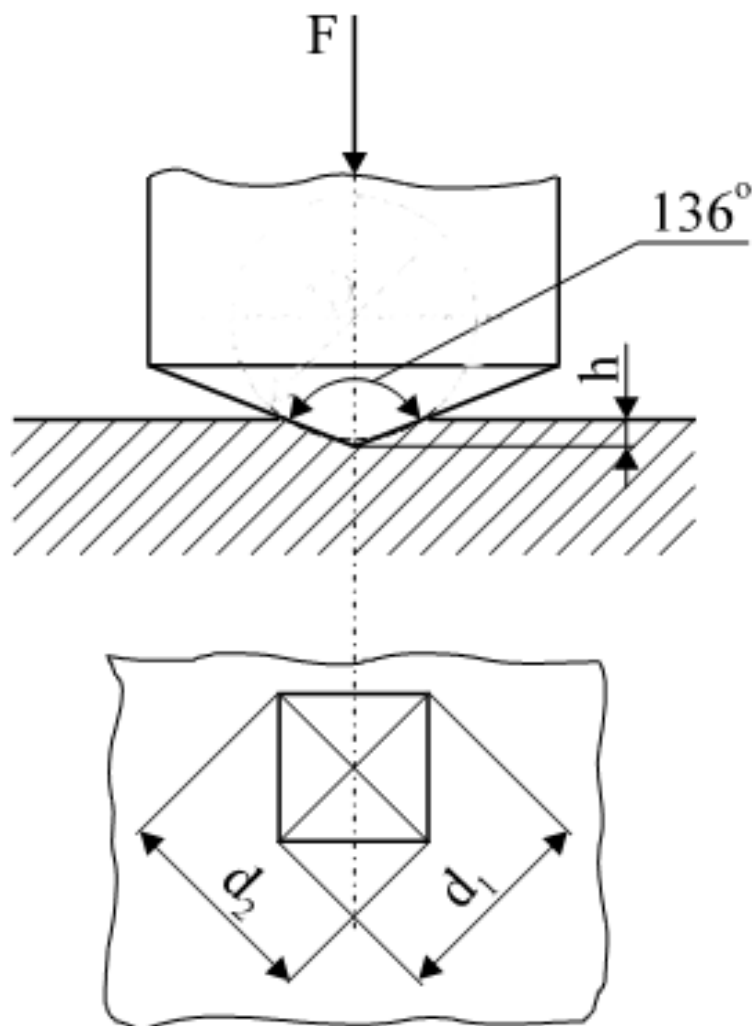
Deskriptivna statistika napravljena je za parametre koji opisuju hrapavost površine (R_a , R_q i Z_{range}) uključujući i intervale pouzdanosti kod 95% vjerojatnosti. Od podataka dobivenih analizom presjeka područja interesa, također su izračunane srednje vrijednosti i rasponi.

2.2.6. Mjerenje tvrdoće uzoraka Y-TZP zubne keramike

Ispitivanja tvrdoće uzoraka Y-TZP zubne keramike provedena su u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka (85-94). Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutem između stranica od 136°. Taj je vršni kut odabran prema čeličnoj kuglici promjera D (mm), koja se koristi kod ispitivanja tvrdoće po Brinellu, a ostavlja udubljenje promjera $d = 0,375 D$ (to

odgovara prosječnoj vrijednosti donje i gornje granice promjera udubljenja, koje se kreće od 0,25 do 0,5 promjera kuglice D , unutar kojih su upotrebljivi rezultati ispitivanja tvrdoće po Brinellu). Udubljenje piramide daje kvadrat na površini uzorka, ali zbog netočnosti rada, nesavršenosti uzorka i sličnog (često je kvadrat iskrivljen), mjere se obje dijagonale kvadrata (d_1 i d_2) i uzima se srednja vrijednost dijagonale d . Zbog toga se rezultati ispitivanja tvrdoće po Brinellu i tvrdoće po Vickersu dobro podudaraju do 4500 N/mm^2 . Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika piramide (Slika 33.).



Slika 33. Skica penetratora i otiska kod metode po Vickersu. Preuzeto iz (90).

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1 , d_2) baze piramide otisnute u materijalu, a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = F/S = \alpha F/d^2 \quad (13)$$

gdje je:

F - primijenjena sila u N

d - srednja vrijednost dijagonala baze piramide (mm), $d = (d_1 + d_2)/2$

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator

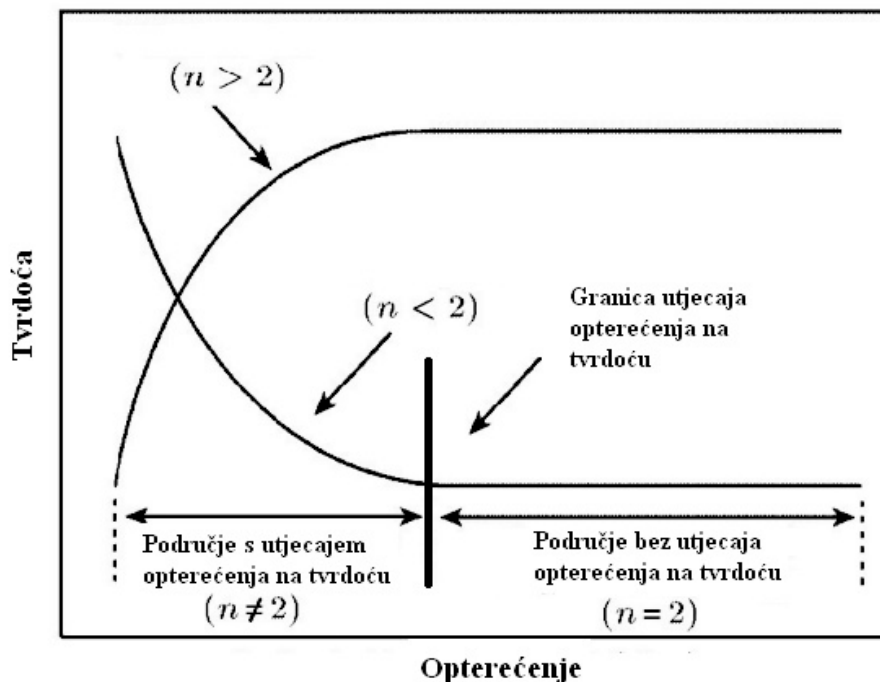
Unatoč svojoj generalnoj jednostavnosti, metoda po Vickersu ima i određena ograničenja, prvenstveno vezana uz mjernu nesigurnost. Izmjerene vrijednosti tvrdoće ovise o:

- ispitnom uzorku,
- uređaju za mjerenje tvrdoće,
- okolišu,
- mjeritelju.

Na rezultate mjerenja značajno utječe geometrija uzorka, stanje pripremljene površine, kao i primijenjeno opterećenje. Budući da se duljine dijagonala otiska očitavaju pomoću optičkog mikroskopa, i to može biti izvor pogreške, kako zbog neiskustva ispitivača, tako i zbog ograničenja samog uređaja. Isto tako, do pogrešnih rezultata može dovesti nepravilno pozicioniranje i učvršćenje uzorka te neki vanjski čimbenici, kao što su vibracije.

Utjecaj opterećenja na rezultate mjerenja tvrdoće

Brojna istraživanja potvrđuju da izmjerena tvrdoća obično ovisi o opterećenju, pa tako pri malim opterećenjima tvrdoća se smanjuje ili povećava s porastom opterećenja. Kod nekih materijala "prividna" se tvrdoća smanjuje porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću; eng. *indentation size effect*), dok se kod nekih materijala tvrdoća povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću; eng. *reverse indentation size effect*). Kod normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću, pri vrlo malim opterećenjima "prividna" je tvrdoća funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima tvrdoća ima konstantnu vrijednost (Slika 38.). To je područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću, a ta tvrdoća, neovisna o opterećenju, naziva se "stvarna" tvrdoća. Kod obrnutog utjecaja opterećenja na tvrdoću, "stvarna" je tvrdoća veća od "prividne".



Slika 34. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću. Preuzeto iz (88).

Postoji nekoliko objašnjenja o razlozima zbog kojih primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću. Najuobičajenije tumačenje ove pojave odnosi se na sljedeće uzroke:

- eksperimentalne pogreške (mjerna nesigurnost pri mjerenju duljine dijagonale i/ili primijenjenog opterećenja),
- otvrdnjavanje tijekom utiskivanja,
- elastični otpor uzorka,
- elastični povrat nakon rasterećenja,
- kočenje gibanja dislokacija, granica zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja,
- pojava zaostalih naprezanja na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja prije mjerenja tvrdoće.

U ovom radu tvrdoća je mjerena pri sljedećim opterećenjima: 0,49 N (*HV0,05*); 0,98 N (*HV0,1*); 1,96 N (*HV0,2*); 4,90 N (*HV0,5*); 9,81 N (*HV1*) te 29,42 N (*HV3*) u svrhu određivanja utjecaja opterećenja na vrijednosti tvrdoće po Vickersu. Da bi se dobili statistički relevantni podaci, napravljeno je dvadeset mjerenja pri svakom opterećenju. Upotrijebljen je tvrdomjer (Instron, Wilskon-WolpertTukon 2100B) dok su duljine dijagonala mjerene optičkim mikroskopom (Olympus BH), odmah po rasterećenju. U svrhu kvantitativnog

određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja o veličini otiska nakon rasterećenja, primijenjeni su sljedeći matematički modeli:

1. Meyerov zakon,
2. Model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
3. Modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

1. Meyerov zakon je empirijski model koji opisuje povezanost između primijenjenog opterećenja F i veličine dijagonale otiska d kojeg ostavi piramida nakon utiskivanja u materijal. Ako je vrijednost Meyerovog indeksa $n \neq 2$, tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju, a ako je $n=2$, primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću. Meyerov zakon izražen je sljedećom jednakošću:

$$F = K \cdot d^n \quad (14)$$

gdje je:

- F - primijenjeno opterećenje (N),
- K - konstanta materijala (N/mmⁿ),
- d - srednja vrijednost duljina dijagonala otiska (mm),
- n - Meyerov indeks.

Koeficijenti K i n ovisni su o veličini primijenjenog opterećenja. Ovi se parametri dobivaju linearnom regresijom iz grafičkog prikaza logaritamske ovisnosti primijenjenog opterećenja F o veličini dijagonale otiska d , pri čemu nagib pravca predstavlja vrijednost Meyerovog indeksa n , dok odsječak na ordinati predstavlja $\log K$. Iako se Meyerov zakon pokazao pogodnim za prikazivanje eksperimentalnih podataka, njegovo fizikalno značenje još uvijek nije na zadovoljavajući način objašnjeno.

2. Model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka (eng. *Proportional Specimen Resistance model-PSR*), predstavlja modifikaciju Meyerovog zakona. Ovaj model objašnjava odnos primijenjenog opterećenja i dijagonale otiska, razmatranjem energetske bilance te za rezultat daje sljedeći izraz:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (15)$$

gdje je:

a_1 - koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću, tj. elastičnu deformaciju ispitanog uzorka (N mm^{-1}),

a_2 - koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću, tj. plastičnu deformaciju ispitanog uzorka (N mm^{-2}).

3. Modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (eng. *Modified Proportional Specimen Resistance model* - MPSR), razvijen je nakon što je utvrđeno da prethodni model (PSR) ne daje dobra rješenja za analizu podataka dobivenih u užem rasponu primijenjenih opterećenja. Modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka sažet je u sljedećem izrazu:

$$F = a_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (16)$$

gdje je:

a_0 - koeficijent vezan uz svojstva materijala i pripremu površine ispitanog uzorka (N),

a_1 - koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću, tj. elastičnu deformaciju ispitanog uzorka (N mm^{-1}),

a_2 - koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću, tj. plastičnu deformaciju ispitanog uzorka (N mm^{-2}).

4. "Stvarna" tvrdoća

Otpornost uzorka W definirana je kao najmanji iznos primijenjenog opterećenja koji uzrokuje plastičnu deformaciju. Utvrđeno je da se otpornost uzorka linearno povećava s veličinom otiska, prema izrazu:

$$W = a_1 \cdot d \quad (17)$$

gdje je:

W - otpornost uzorka,

a_1 - koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću, tj. elastičnu deformaciju ispitanog uzorka (N mm^{-1}),

d - srednja vrijednost duljina dijagonala otiska (mm) $\left(d = \frac{d_1 + d_2}{2} \right)$

Efektivno opterećenje, F_{ef} , predstavlja silu koja uzrokuje plastičnu deformaciju, a definirana je kao razlika između primijenjenog opterećenja, F , i otpornosti uzorka, W :

$$F_{ef} = F - W \quad (18)$$

gdje je:

F_{ef} - efektivno opterećenje,
 F - primijenjeno opterećenje,
 W - otpornost uzorka.

Odnos između efektivnog opterećenja i srednje duljine dijagonale otiska može se izraziti uvrštavanjem izraza (19) i (18) u jednadžbu (17), što rezultira sljedećim izrazom:

$$F_{ef} = a_2 \cdot d^2 \quad (19)$$

gdje je:

F_{ef} - efektivno opterećenje,
 a_2 - koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću, tj. Plastičnu deformaciju ispitnog uzorka (N mm^{-2}),
 d - srednja vrijednost duljina dijagonala otiska (mm) $\left(d = \frac{d_1 + d_2}{2}\right)$.

Uvrštavanjem izraza (13) u $HV = \alpha \frac{F}{d^2}$, α - geometrijska konstanta indentora ($\alpha = 0,1891$ za Vickersovu metodu), može se uočiti da vrijednost koeficijenta a_2 ovisi samo o efektivnom opterećenju, što znači da je njegova vrijednost povezana sa "stvarnom" tvrdoćom, HV_T , na sljedeći način:

$$HV_T = \alpha \cdot a_2 \quad (20)$$

gdje je:

HV_T - "stvarna" tvrdoća
 a_2 - koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću tj. plastičnu deformaciju ispitnog uzorka (N mm^{-2}).

Koristeći izraz (19), izračunata je "stvarna" Vickersova tvrdoća HV_T za ispitane uzorke, prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka te modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Također, za uzorke C i A3 je izračunata HV3 prije i poslije korozije.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati analize kemijskog sastava PIXE spektroskopijom

Kemijski sastav određen je samo za uzorak C, budući da su ostali uzorci (A3 i A3G) istog kemijskog sastava. Razlika je samo u dodatku pigmenta u oba materijala i dodatku glazure na površinu uzorka A3G.

U radu je primijenjena PIXE spektroskopija uz pobudu protonima 2 MeV. Snop protona je bio fokusiran na veličinu od nekoliko mikrometara te skeniran preko površine uzorka veličine $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$.

S obzirom da je analiza rađena fokusiranim snopom protona, bilo je moguće provjeriti i homogenost elementnog sastava na mikroskopskoj razini.

Kao što je vidljivo iz Slike 35. gdje je prikazana prostorna distribucija Zr u skeniranom području veličine $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, ne zapaža se bilo kakva nehomogenost. Može se stoga zaključiti kako je elementni sastav uzorka C homogen (Slika 36.).

U prikazanom spektru (Slika 35.) vidljive su K linije Y i Zr, te L linije Hf. Kvantitativna analiza PIXE spektara rađena je pomoću programa GUPIX uz normalizaciju na 100% te pretpostavkom oksidne stehiometrije svih vidljivih elemenata u uzorku (Y, Zr i Hf). Rezultati dobivenih vrijednosti u masenim udjelima prikazani su u Tablici 5. Prednja gornja površinska strana površine $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (P) ima slične vrijednosti postraničnoj strani debljine $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (L).

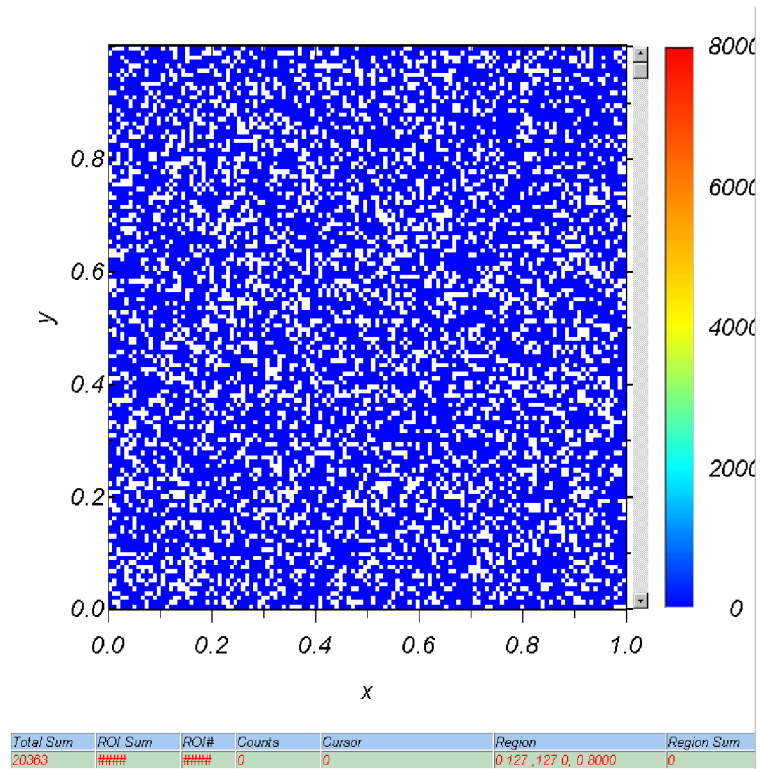
Tablica 5. Rezultati microPIXE analize površine $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ uzorka C iskazanim u masenim udjelima (%).

Strana uzorka	w (Y), %	w (Zr), %	w (Hf), %	w (O), %
P	4,006	68,208	1,816	25,97
L	4,349	67,909	1,772	25,97

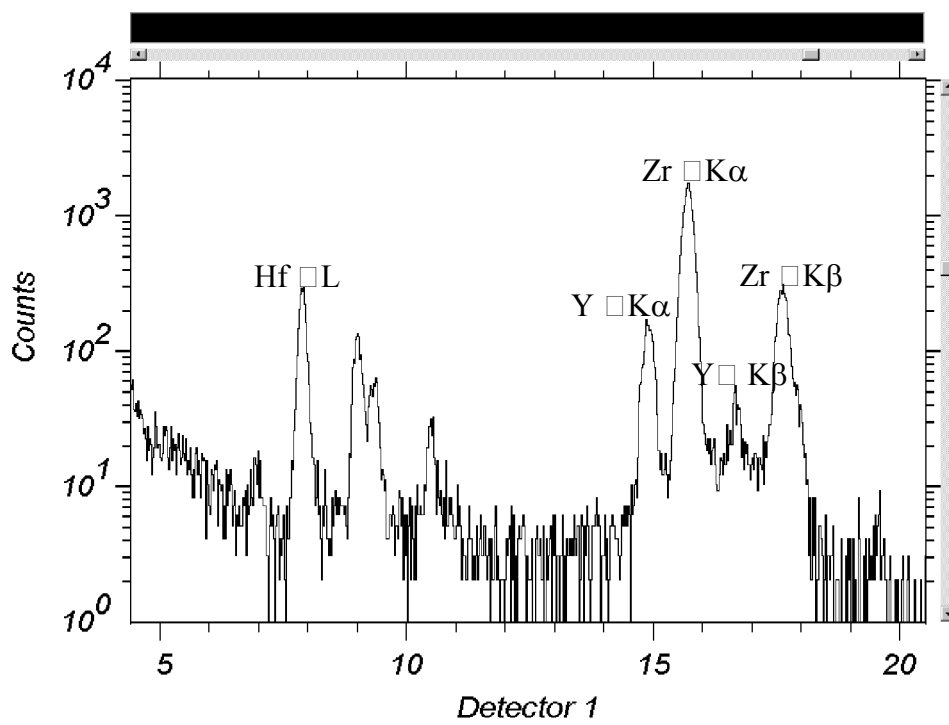
Legenda: **P**-prednja strana površine $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,

L-poprečna, bočna strana površine $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$.

Y (K); Zr (K); Hf (L): (K)-K linija, (L) - L linija navedenih elemenata.



Slika 35. Distribucija Zr K linije u skeniranom području od 300 μm × 300 μm uzorka C.



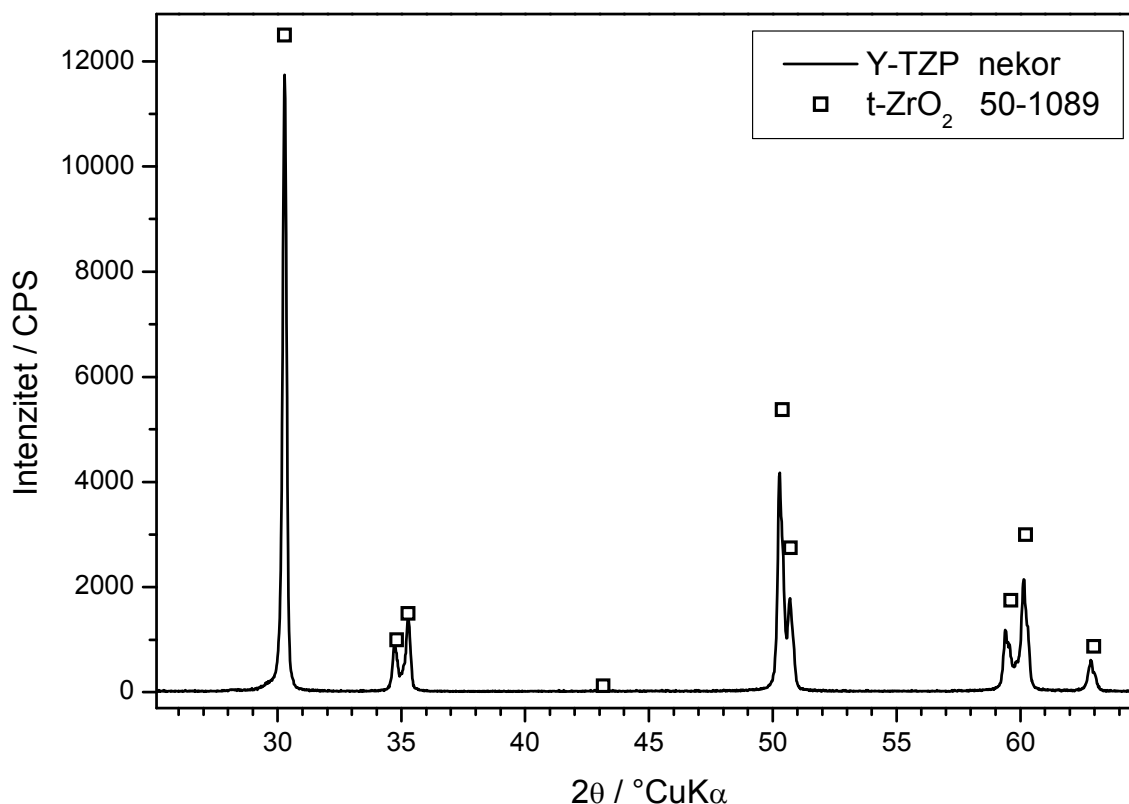
Sum	ROI Sum	ROI#	Counts	Cursor	Region	Region Sum
264	#####	#####	1	996 (20.5273)	200.996, 1.9934	36186

Slika 36. PIXE spektar (energije dane u keV) uzorka C.

3.2. Rezultati rendgenske difrakcije

Fazni sastav uzorka C određen je pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD) na difraktometru Shimadzu XRD 6000 sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem u području 25 do $65^\circ 2\theta$ stupnjeva korakom od $0,02^\circ 2\theta$ te vremenom zadržavanje od $0,6$ sekundi. Fazni sastav određen je samo za uzorak C, budući da su ostali uzorci (A3 i A3G) istog faznog sastava. Razlika je samo u dodatku pigmenta u oba materijala i dodatka glazure na površinu uzorka A3G.

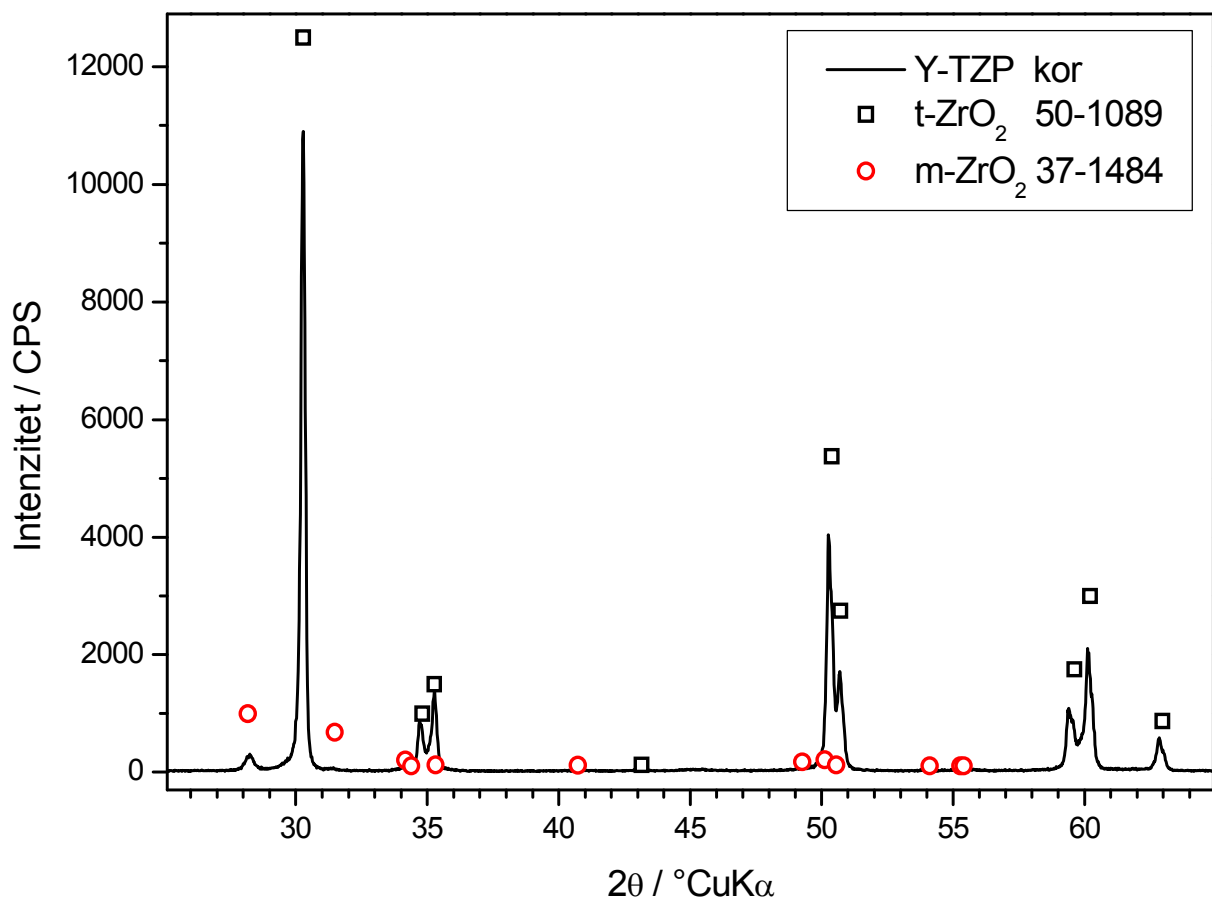
Difraktogram uzorka C prije korozije prikazan je na Slici 37. Na Slici 38. prikazan je difraktogram uzorka C nakon korozije u 4% -tnoj otopini octene kiseline tijekom 32 dana, pri temperaturi 80°C . Usporedba difraktograma uzorka C prije i poslje korozije prikazana je na Slici 39.



Slika 37. Difraktogram uzorka C prije korozije (Y-TZP nekor).

Legenda: Y-TZP nekor-uzorak C prije korozije,

t - ZrO_2 - tetragonalni oblik cirkonij-oksidsne keramike.

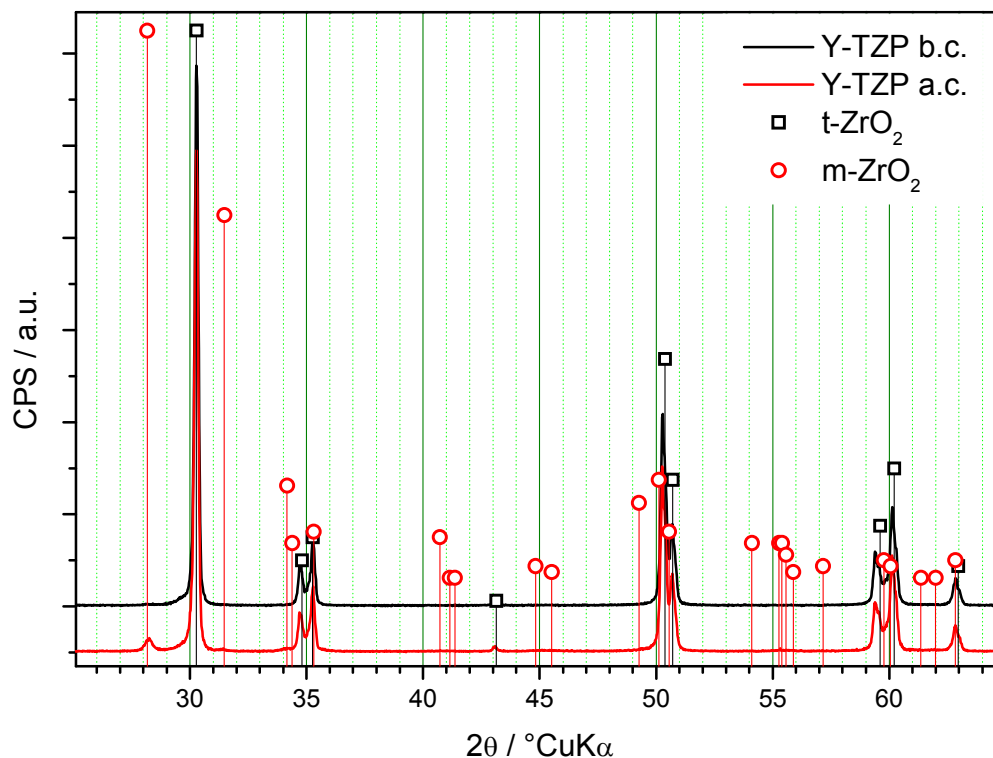


Slika 38. Difraktogram uzorka C poslije korozije (Y-TZP kor).

Legenda: Y - TZP kor - uzorak C poslije korozije

t - ZrO₂ - tetragonalni oblik cirkonij-oksidge keramike

m - ZrO₂ - monoklinski oblik cirkonij-oksidge keramike



Slika 39. Usporedba difraktograma uzorka C prije i poslije korozije.

Legenda: Y - TZP b.c. - uzorak C prije korozije

Y - TZP a.c. - uzorak C poslije korozije

t - ZrO₂ - tetragonalni oblik cirkonij-oksidge keramike

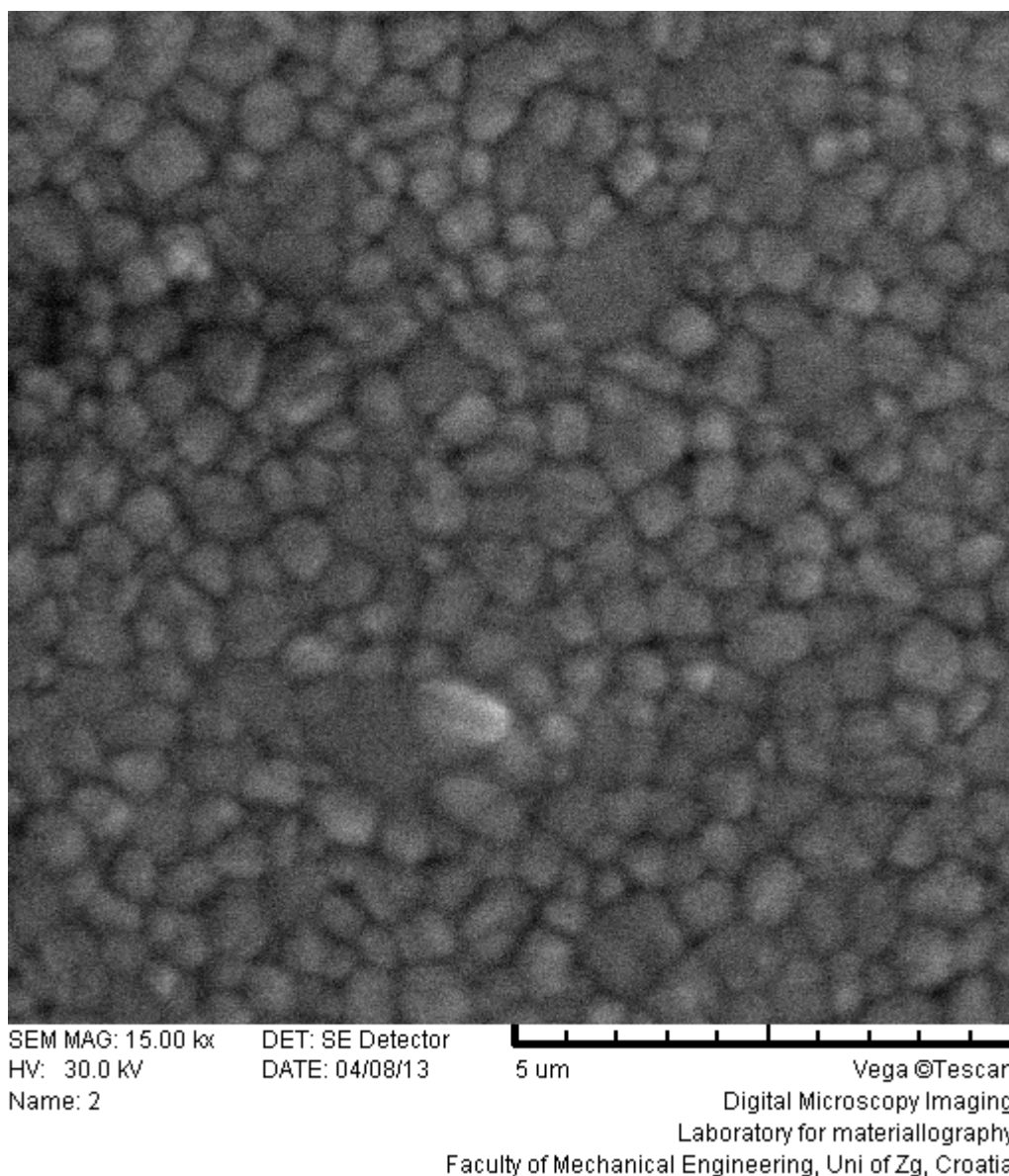
m - ZrO₂ - monoklinski oblik cirkonij-oksidge keramike

Kako bi bilo moguće povezati proces korozije ZrO₂ keramike s pojavnošću pojedinih kristalnih faza, uzorci su analizirani metodom rendgenske difrakcije (XRD). Rezultati XRD analize za netretirani - prije korozije uzorak (Y-TZP nekor) pokazuju tetragonski ZrO₂ (ICDD 20-1089) kao jedinu kristalnu fazu. U uzorku korodiranom pri 80 °C (Y-TZP kor) javlja se tetragonski ZrO₂ (t - ZrO₂) kao glavna kristalna faza, no primjećuje se i prisutnost manje količine monoklinskog ZrO₂ (m - ZrO₂) (ICDD 37-1484). Na osnovu XRD podataka može se zaključiti da tijekom procesa korozije dolazi do djelomične transformacije ZrO₂ faze iz tetragonske u monoklinsku, što je u skladu s literaturnim podacima.

3.3. Rezultati SEM analize

Mikrostruktura je određena samo za uzorak C, budući da se ostali uzorci razlikuju samo u dodatku pigmenta (A3 i A3G).

Mikrostruktura uzoraka C, Y-TZP zubne keramike, promatrane pretražnim elektronskim mikroskopom nakon toplinskog nagrizanja prikazana je na Slici 40.



Slika 40. SEM snimka mikrostrukture uzorka C nakon nagrizanja pri temperaturi 1480 °C, 12 min.

Srednja veličina kristalnog zrna uzorka C iznosi 425 ± 137 nm i izačunata je analizom slike.

3.3. Rezultati ispitivanja kemijske degradacije

Tijekom korozijskog ispitivanja masa uzoraka C i A3 je ostala nepromjenjena (mjerenjem mase analitičkom vagom s točnošću od 10^{-5} g). Nakon izlaganja uzorka A3G u 4%-tnoj otopini octenoj kiseline tijekom 768 sati izmjeren je gubitak mase u iznosu od $2,45 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,03$ (srednja vrijednost od 5 uzoraka i standardno odstupanje).

Mehanizmi odgovorni za korozijske procese promatrani su određivanjem količine izlučenih iona u korozijskoj otopini. Prema standardu ISO 6872 ispitivanje kemijske postojanosti zubne keramike provodi se u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline tijekom 16 sati pri temperaturi $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

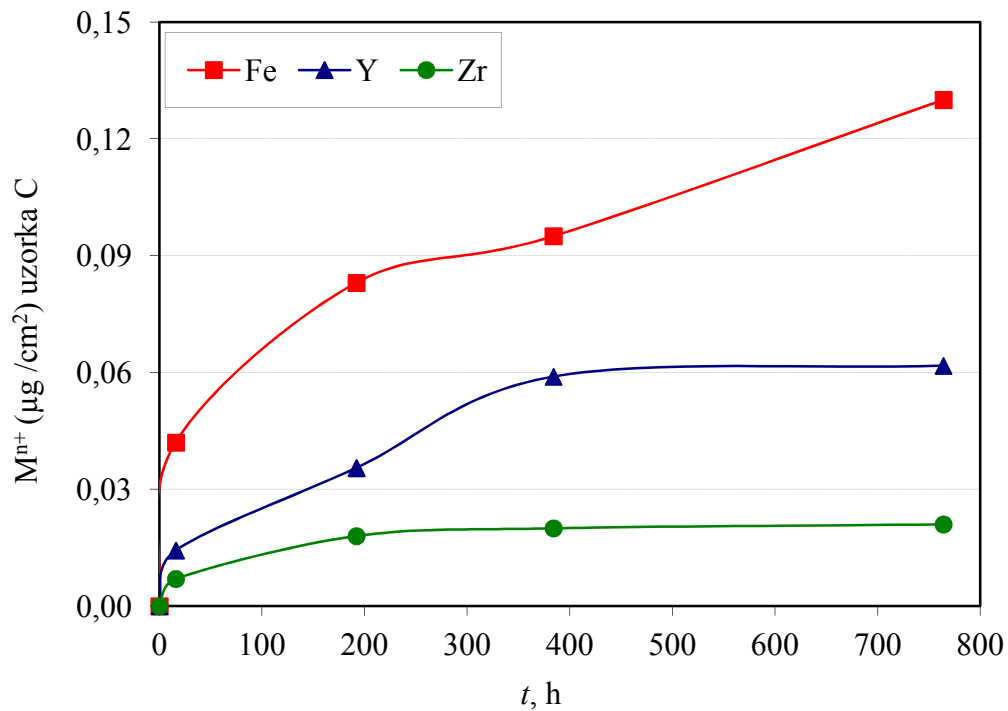
U ovom radu, u svrhu određivanje brzine korozije, modificirana je standardna metoda produženjem vremenskog izlaganja uzoraka u navedenom korozivnom mediju. Stoga su uzorci izloženi djelovanju korozivnog medija tijekom 16 sati, 192 sati (8 dana), 384 sati (16 dana), i 768 sati (32 dana). Nakon isteka navedenih vremenskih intervala u izdvojenim eluatima (za sve skupine uzoraka) određena je masena koncentracija iona Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} . Za skupinu uzoraka A3G u izdvojenim eluatima, osim navedenih iona, izmjerene su masene koncentracije i sljedećih iona: Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} .

Rezultati ispitivanja iskazani su $\mu\text{g/cm}^2 \text{ M}^{n+}$ prema standardu ISO 6872, gdje je M^{n+} : Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} .

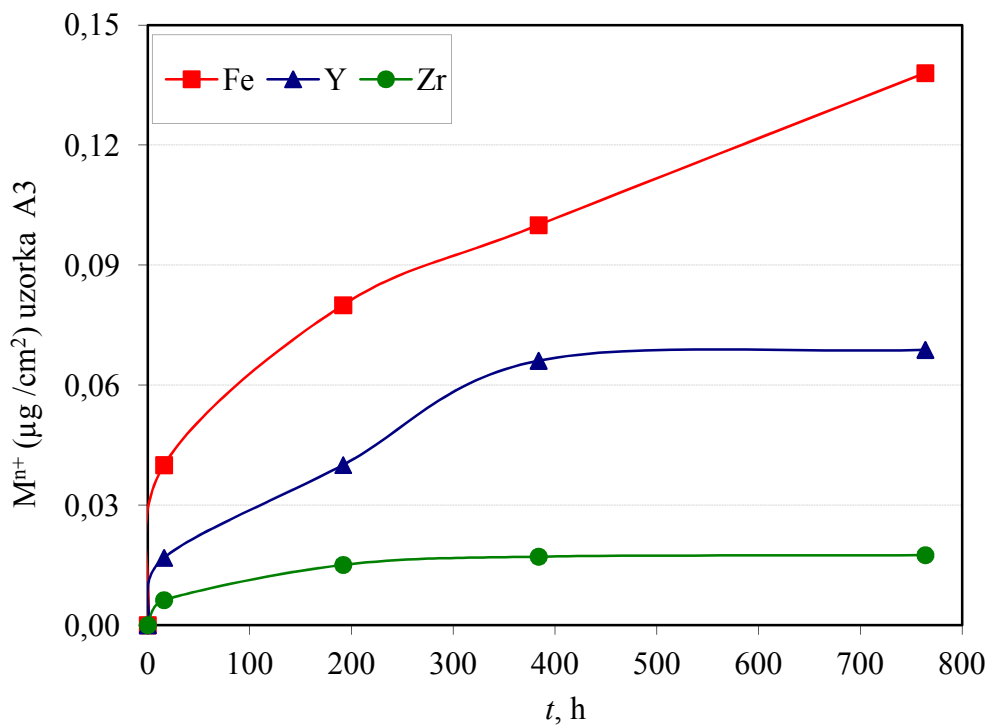
Na Slici 41. prikazana je količina eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} iz uzorka C ovisno o vremenu izloženosti u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Slici 42. prikazana je količina eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} iz uzorka A3 ovisno o vremenu izloženosti u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

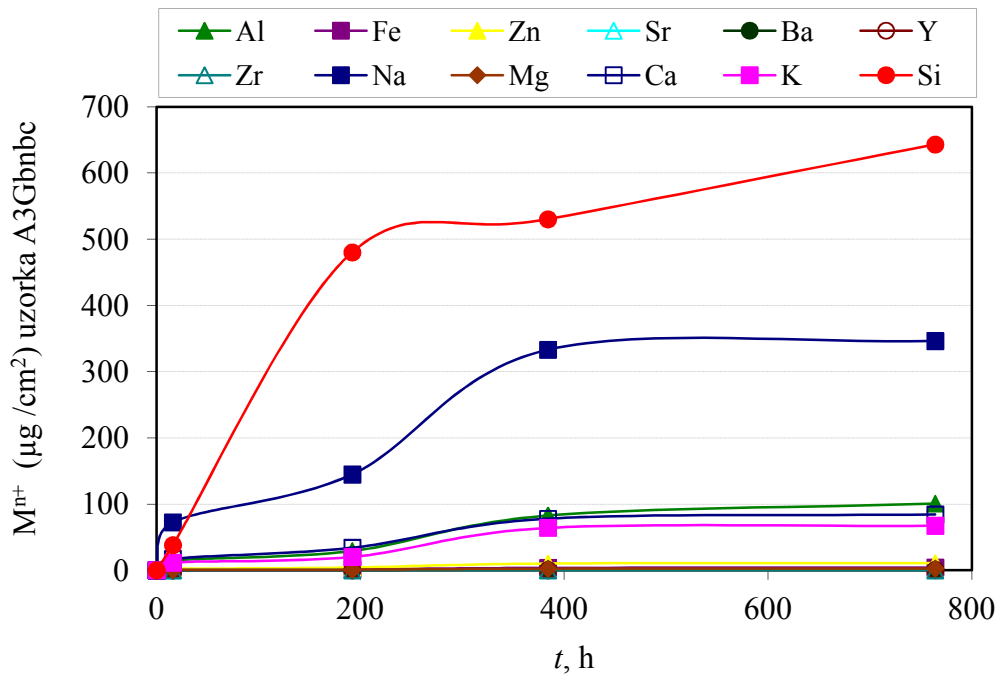
Na Slikama 43-46. prikazane su količine eluiranih iona Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} iz uzorka A3G ovisno o vremenu izloženosti u 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$.



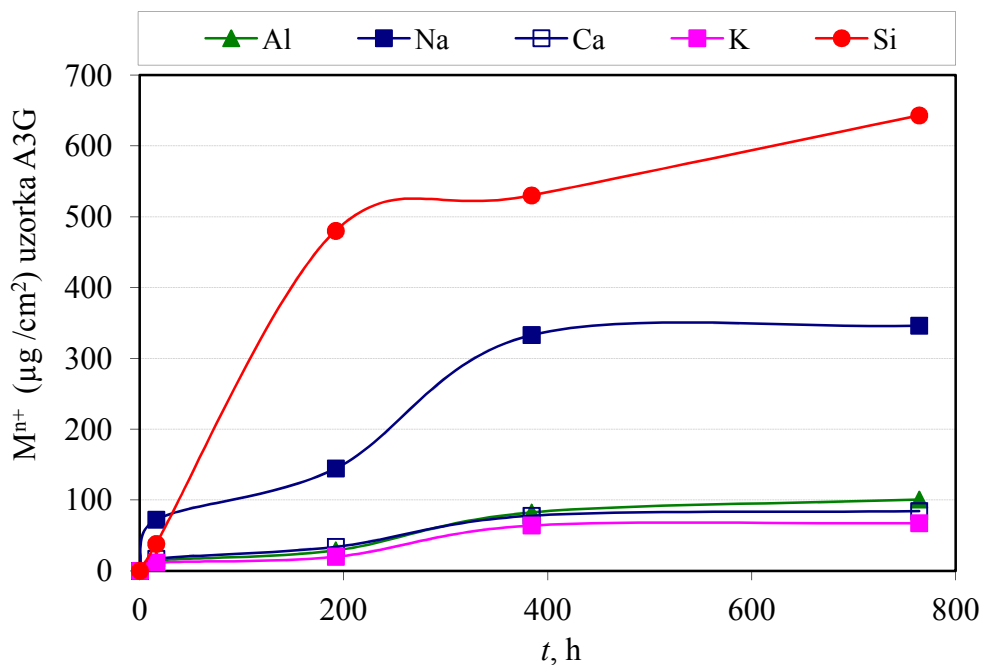
Slika 41. Ovisnost količina eluiranih iona Fe³⁺, Y⁴⁺ i Zr⁴⁺ iz zubne keramike (uzorak C) o vremenu izloženosti u 4 %-tnoj CH₃OOH otopini.



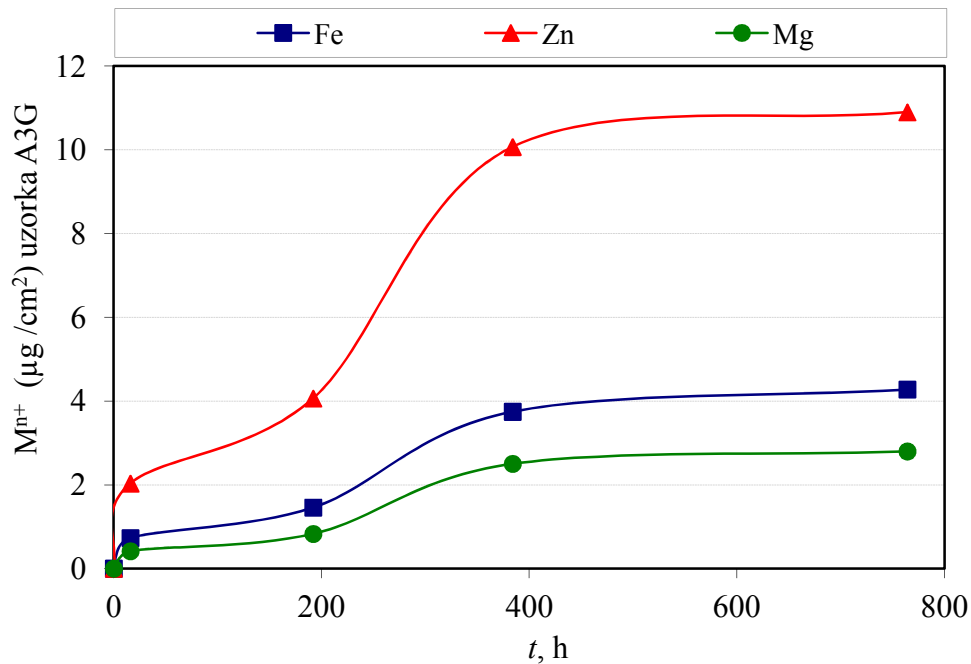
Slika 42. Ovisnost količina eluiranih iona Fe³⁺, Y⁴⁺ i Zr⁴⁺ iz zubne keramike (uzorak A3) o vremenu izloženosti u 4%-tnoj CH₃OOH otopini.



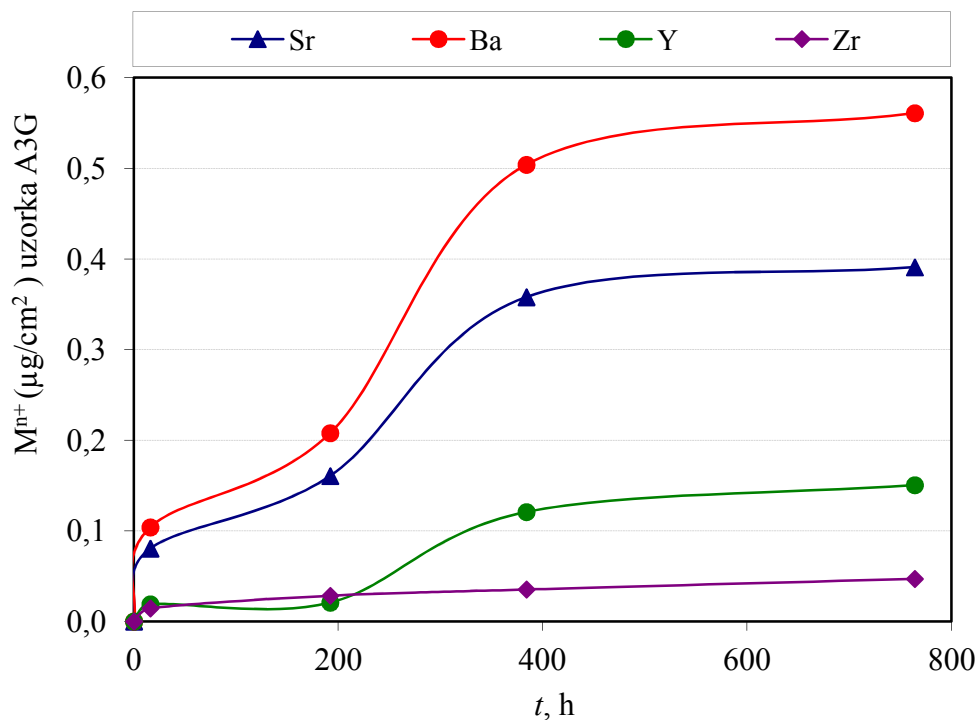
Slika 43. Ovisnost količine eluiranih iona iz zubne keramike (uzorak A3G) o vremenu izloženosti u 4%-tnoj CH_3OOH otopini.



Slika 44. Usporedba količine eluiranih iona Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ i Si^{4+} iz zubne keramike (uzorak A3G) u 4%-tnoj CH_3OOH otopini kao funkcija vremena izloženosti.

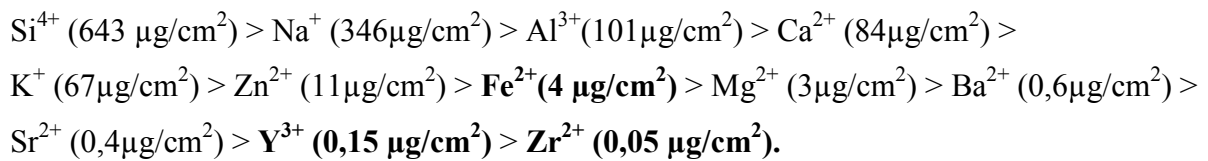


Slika 45. Usporedba količina eluiranih iona Fe^{3+} , Zn^{2+} i Mg^{2+} iz zubne keramike (uzorak A3G) u 4%-tnoj CH_3OOH otopini kao funkcija vremena izloženosti.

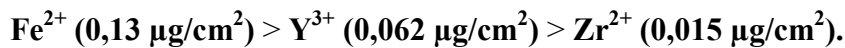


Slika 46. Usporedba količina Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} i Zr^{4+} eluiranih iona iz zubne keramike (uzorak A3G) u 4%-tnoj CH_3OOH otopini kao funkcija vremena izloženosti.

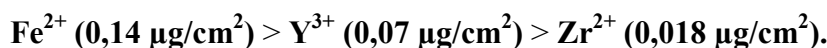
Količina eluiranih iona iz uzoraka A3G nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:



Količina eluiranih iona iz uzoraka A3 nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:



Količina eluiranih iona iz uzoraka C nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:



Određivanje konstante brzine korozije uzoraka Y-TZP zubne keramike

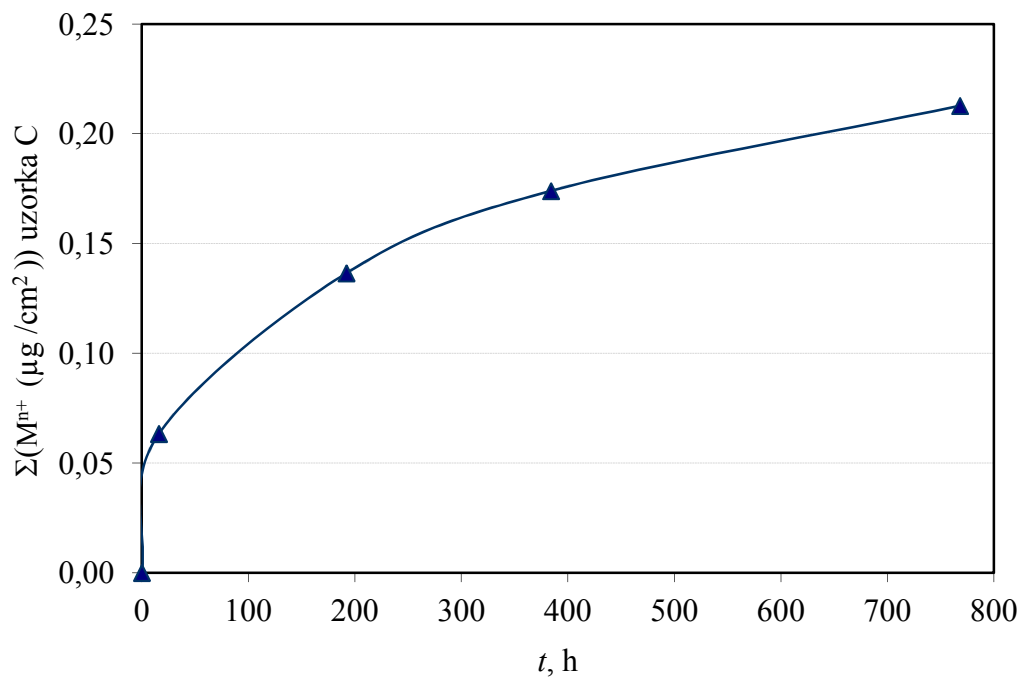
Prethodni dijagrami pokazali su da količina eluiranih iona raste u prvih 198 sati za sve skupine uzoraka, a nakon toga se proces usporava. Stoga se brzina korozije uzoraka Y-TZP zubne keramike u navedenom korozivnom mediju može se iskazati jednostavnim oblikom parabolnog zakona koji se često koristi u obradi rezultata korozijskog procesa:

$$\left(\sum M^{n+} \mu\text{g} / \text{cm}^2 \right)^2 = K_p \cdot t \quad (12)$$

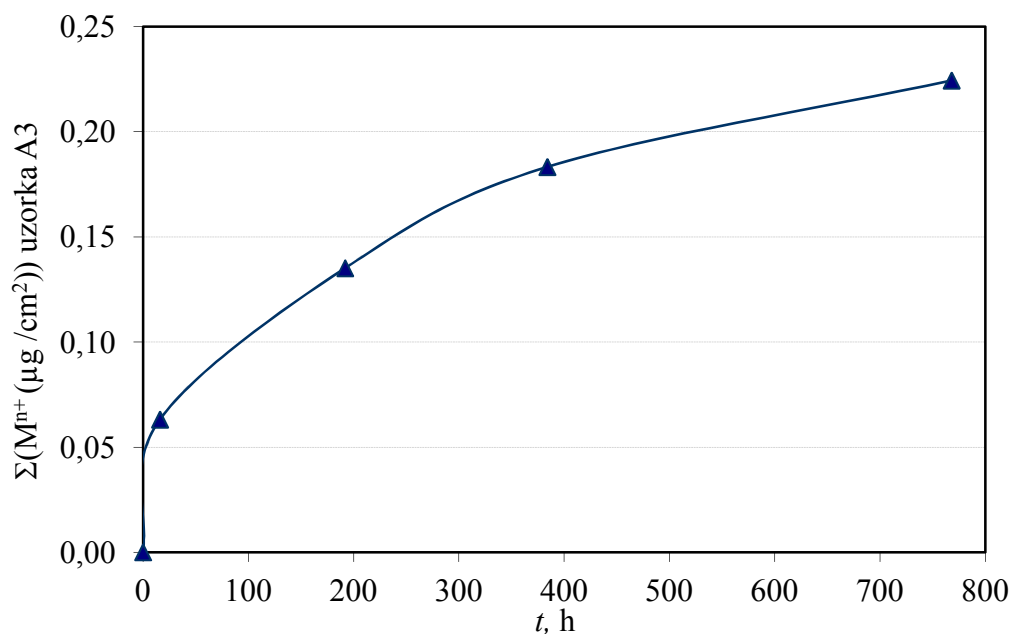
gdje je:

- K_p ($\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$) parabolna konstanta brzine korozije,
- t (h) vrijeme izlaganja djelovanju korozivne otopine,
- $\sum M^{n+} \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ukupna količina eluiranih iona po jedinici površine.

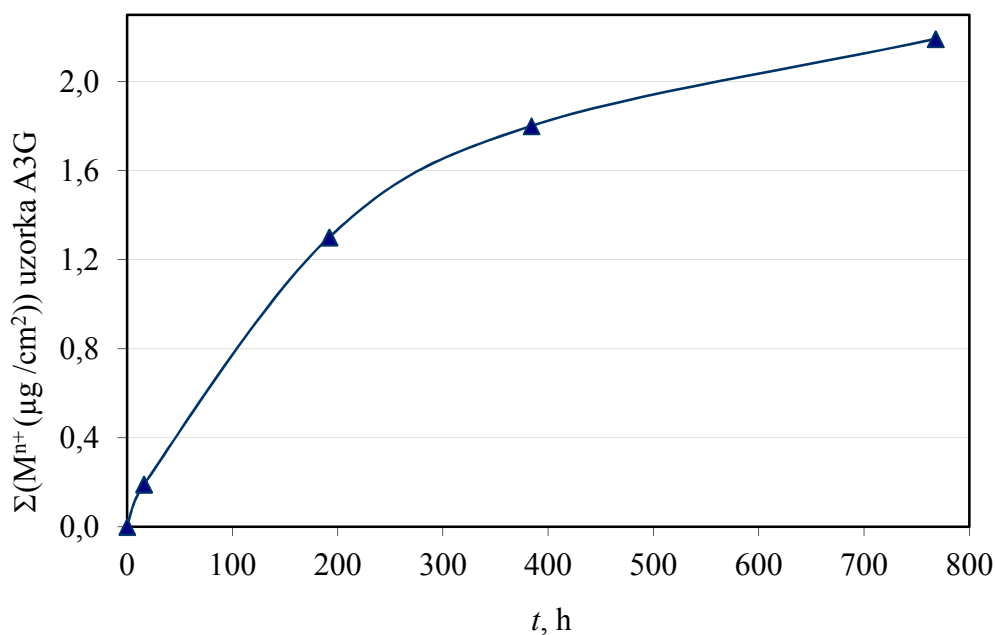
Na Slikama 47 - 49. prikazana je ukupna količina svih eluiranih iona iz uzoraka skupine C, A3 i A3G zubnih keramika.



Slika 47. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{4+} i Zr^{4+}) iz zubne keramike (uzorak C) o vremenu u 4%-tnoj CH_3OOH otopini.

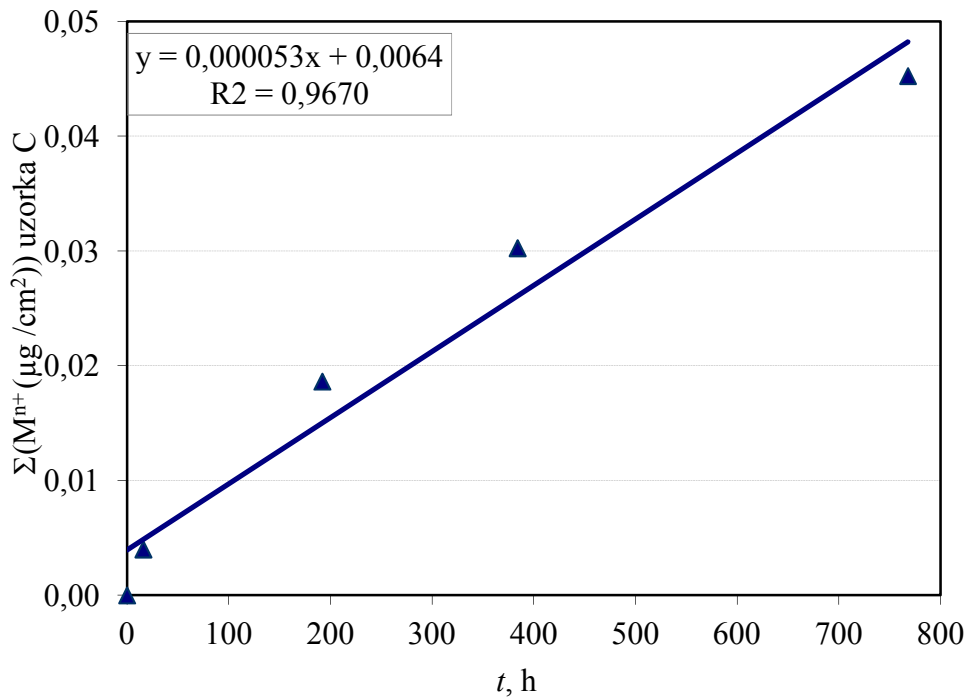


Slika 48. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{4+} i Zr^{4+}) iz zubne keramike (uzorak A3) o vremenu u 4%-tnoj CH_3OOH otopini.

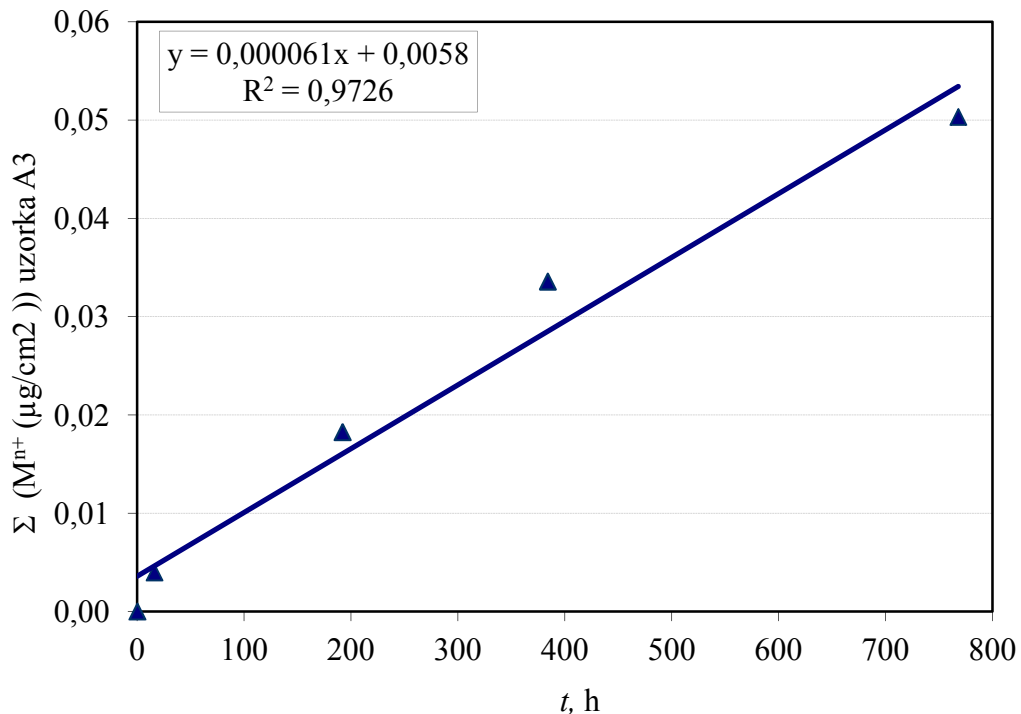


Slika 49. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+}) iz zubne keramike (uzorak A3G) o vremenu u 4%-tnoj CH_3OOH otopini.

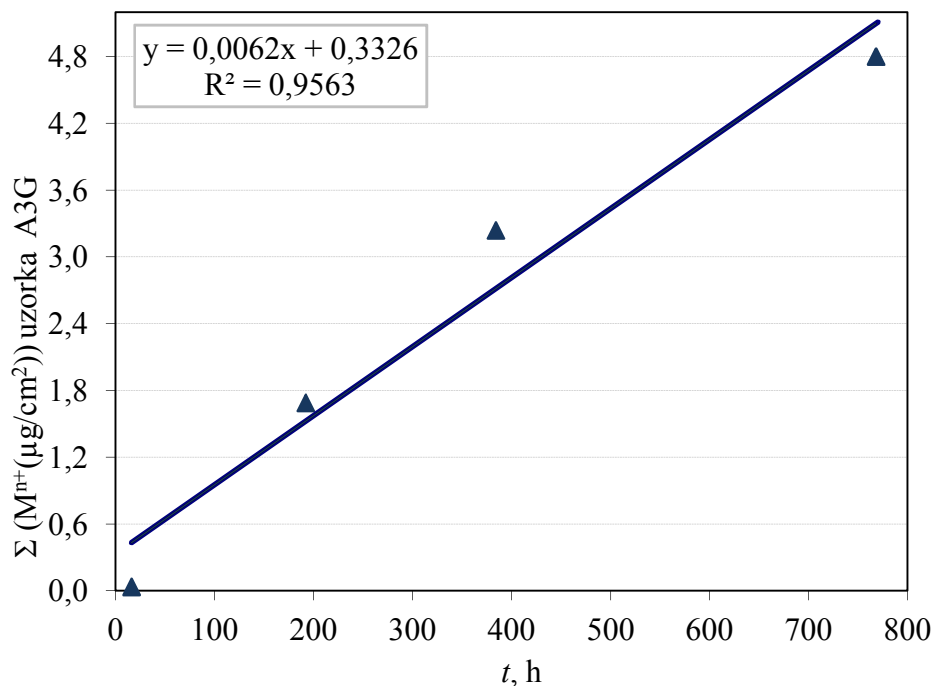
Prikaže li se grafički ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona o vremenu izloženosti dobiva se linearan odnos (pravac). Iz nagiba pravca dobivene su vrijednosti parabolne konstante brzine korozije (Slika 50-52.). Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije kao i pripadajući koeficijenti korelacije dani su u Tablici 6.



Slika 50. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona iz zubne keramike (uzorak C) o vremenu, u 4%-tnoj CH_3OOH otopini, za određivanje vrijednosti parabolne konstante brzine reakcije.



Slika 51. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona iz zubne keramike (uzorak A3) o vremenu, u 4%-tnoj CH_3OOH otopini, za određivanje vrijednosti parabolne konstante brzine reakcije.



Slika 52. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona iz zubne keramike (uzorak A3G) o vremenu, u 4%-tnoj CH₃OOH otopini, za određivanje vrijednosti parabolne konstante brzine reakcije.

Tablica 6. Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije (K_p) za uzorke zubne keramike u 4%-tnoj CH₃OOH otopini.

Uzorak	K_p	R^2
C	$5,3 \times 10^{-5} \mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$	0,967
A3	$6,1 \times 10^{-5} \mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$	0,973
A3G	$6,2 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$	0,956

Legenda: K_p - parabolna konstanta brzine korozije,
 R^2 - koeficijent determinacije.

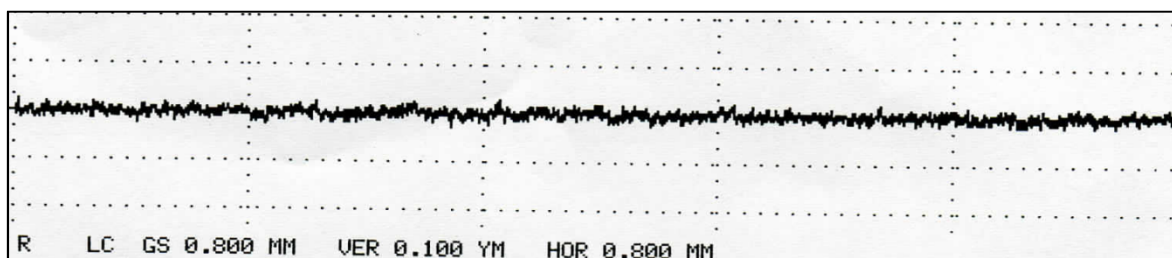
Konstanta brzine korozije za uzorak A3G iznosi $6,2 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$ i predstavlja značajno višu vrijednost konstante brzine korozije u odnosu za uzorke zubne keramike bez glazure (uzorak C i uzorak A3).

3.5. Rezultati mjerenja parametara hrapavost

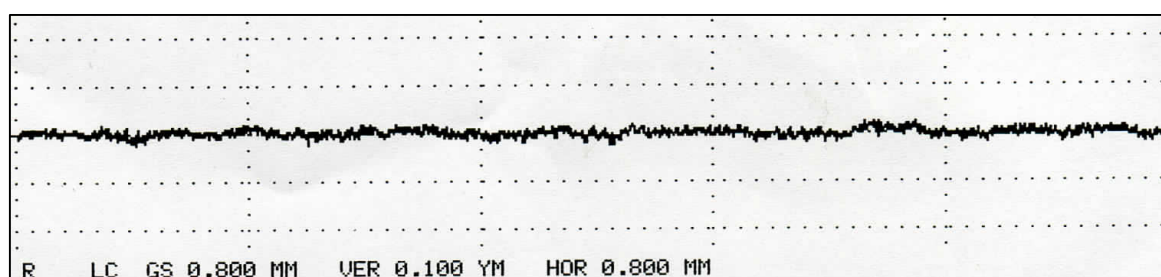
U svrhu ispitivanja morfologije površine uzoraka napravljena su mjerenja na mikro skali (profilometrom) i nano skali (AFM-om).

Mjerenje pertrometrom

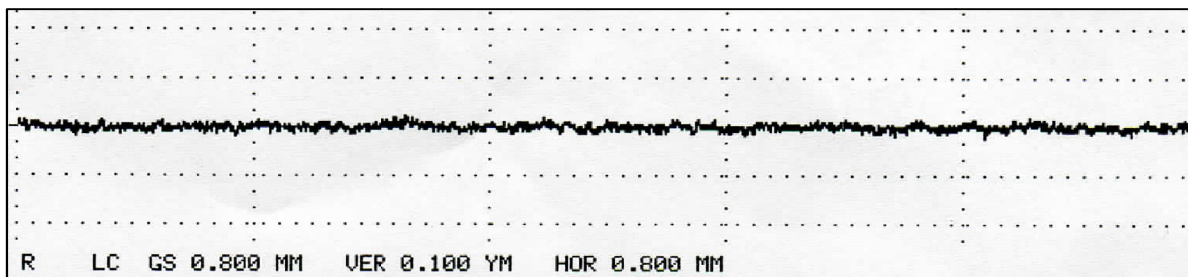
Za ocjenu korozijskog ponašanja uzoraka Y-TZP zubne keramike primijenjena je i metoda praćenja promjene hrapavosti površine kao posljedice djelovanja 4 %-tne otopine octene kiseline. Dijagrami profila hrapavosti uzorka C prije i nakon izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline prikazani su na Slikama 53. i 54. Dijagrami profila hrapavosti uzorka A3 prije i nakon izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline prikazani su na Slikama 55. i 56.



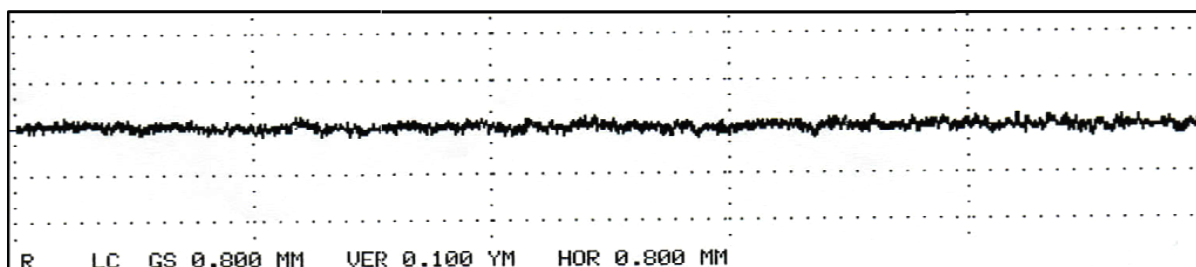
Slika 53. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka C prije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.



Slika 54. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka C poslije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.

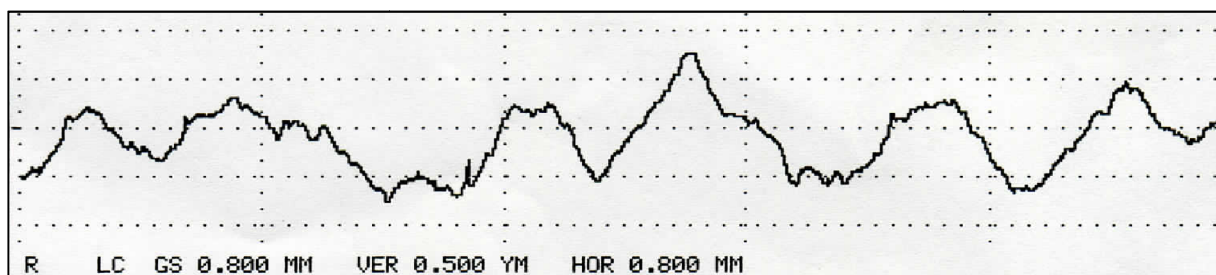


Slika 55. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka A3 prije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.

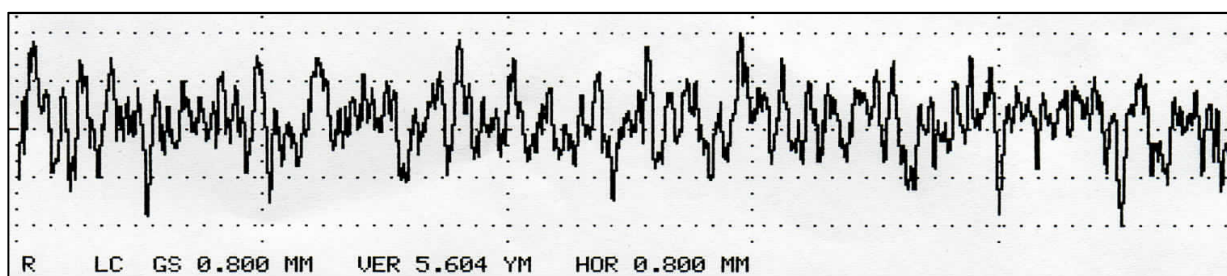


Slika 56. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka A3 poslije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.

Dijagrami profila hrapavosti uzorka A3G prije i nakon izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline prikazani su na Slikama 57. i 58.



Slika 57. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka A3G prije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.



Slika 58. Profil hrapavosti zubne keramike uzorka A3G poslije izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.

Dijagrami profila hrapavosti pokazuju značajnije dublje prodiranje korozivnog medija (maksimalna dubina hrapavosti) u određenim područjima kod uzorka A3G nakon korozije u odnosu na uzorke C i A3.

Na profilometru su izmjerensljedeći parametri:

- R_a , nm - srednja hrapavost,
- R_{max} , nm - maksimalna dubina hrapavosti,
- R_z , nm - srednja visina neravnina u 10 točaka.

Rezultati prosječnih parametara hrapavosti izmjerenih profilometromu u μm su navedeni u Tablici 7.

Tablica 7. Prosječna srednja vrijednost parametara hrapavosti za uzorke C, A3 i A3G prije i poslije izlaganja 4% otopine CH_3COOH .

Uzorak	R_a , μm		R_{max} , μm		R_z , μm	
	prije korozije	poslije korozije	prije korozije	poslije korozije	prije korozije	poslije korozije
C	0,06	0,005	0,046	0,053	0,043	0,047
A3	0,005	0,006	0,043	0,049	0,036	0,044
A3G	0,27	2,75	1,33	22,23	1,02	19,89

Legenda: R_a - srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosi,

R_{max} - maksimalna visina profila ili maksimalna dubina profila,

R_z - srednja visina neravnina u 10 točaka.

Iz Tablice 7. se može uočiti kako su za uzorke C i A3 vrijednosti parametri hrapavosti su vrlo slični i niskih vrijednosti (ispod $0,03 \mu\text{m}$) stoga su vrijednosti parametara hrapavosti navedenih uzoraka izmjereni AFM-om na nano skali.

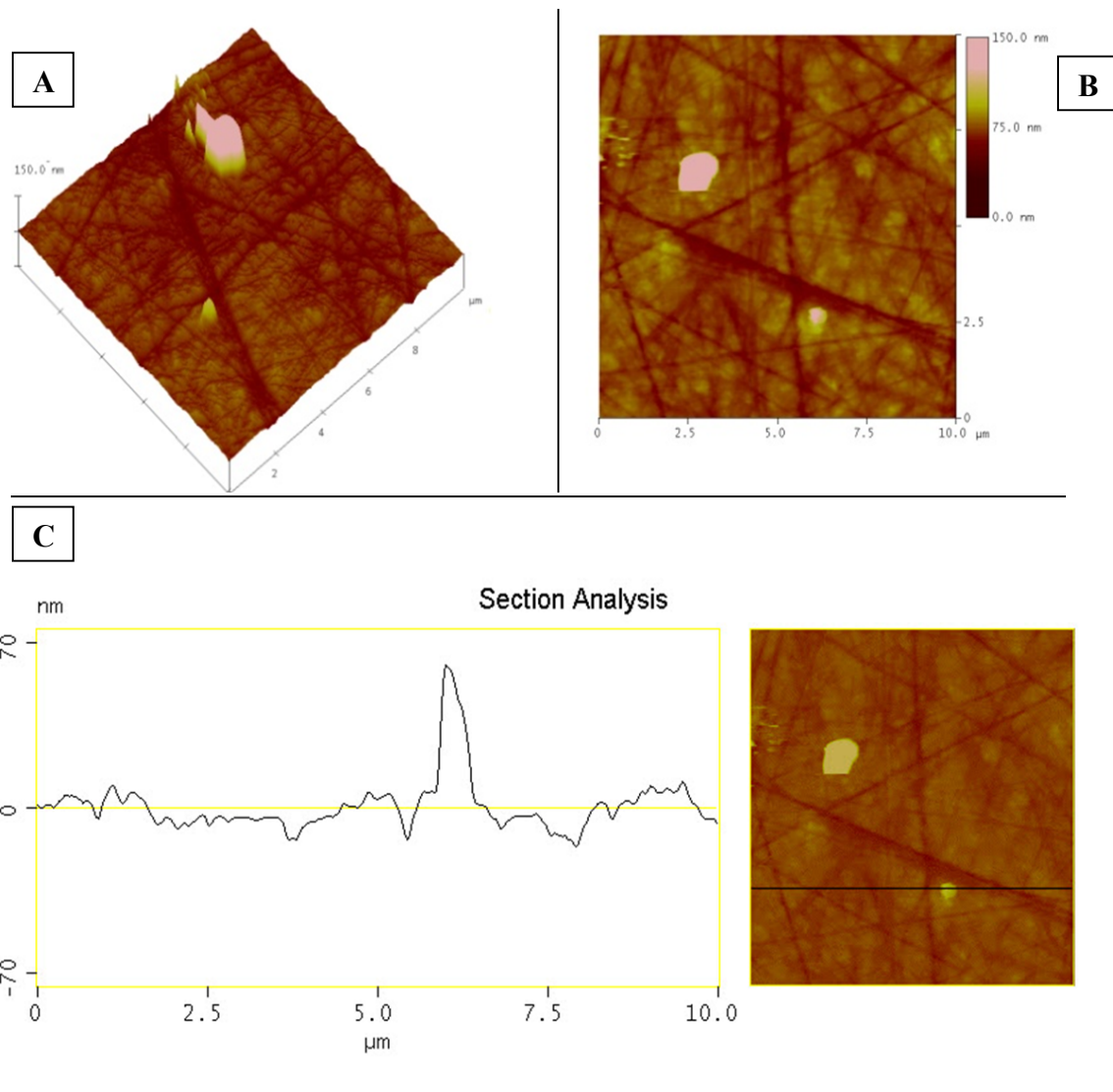
Dijagrami profila hrapavosti pokazuju značajnije veću dubinu prodiranja korozivnog medija (maksimalna dubina hrapavosti) površine uzorka A3G u određenim područjima nakon izlaganja korozivnom mediju (Slika 58.) u usporedbi sa početnim stanjem površine uzorka A3G (Slika 57.), što je vidljivo i u vrijednostima parametara hrapavosti (Tablica 7.). Iz dobivenih rezultata prikazanih u Tablici 7. može se uočiti da se vrijednosti svih parametara hrapavosti, na mikro skali, za uzorak A3G povećavaju nakon 768 h (32 dana) izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline.

Mjerenje AFM-om

Topografije površina Y-TZP uzoraka C i A3 zubnih keramika su dobivene kontaktnim režimom rada multimodalnog AFM-a pri sobnim uvjetima. Sve AFM snimke predstavljaju sirove podatke, osim dvodimenzijskog poravnavanja prvog reda, koji je pokazivao vidljivu nejasnoću topografije, odnosno defekta.

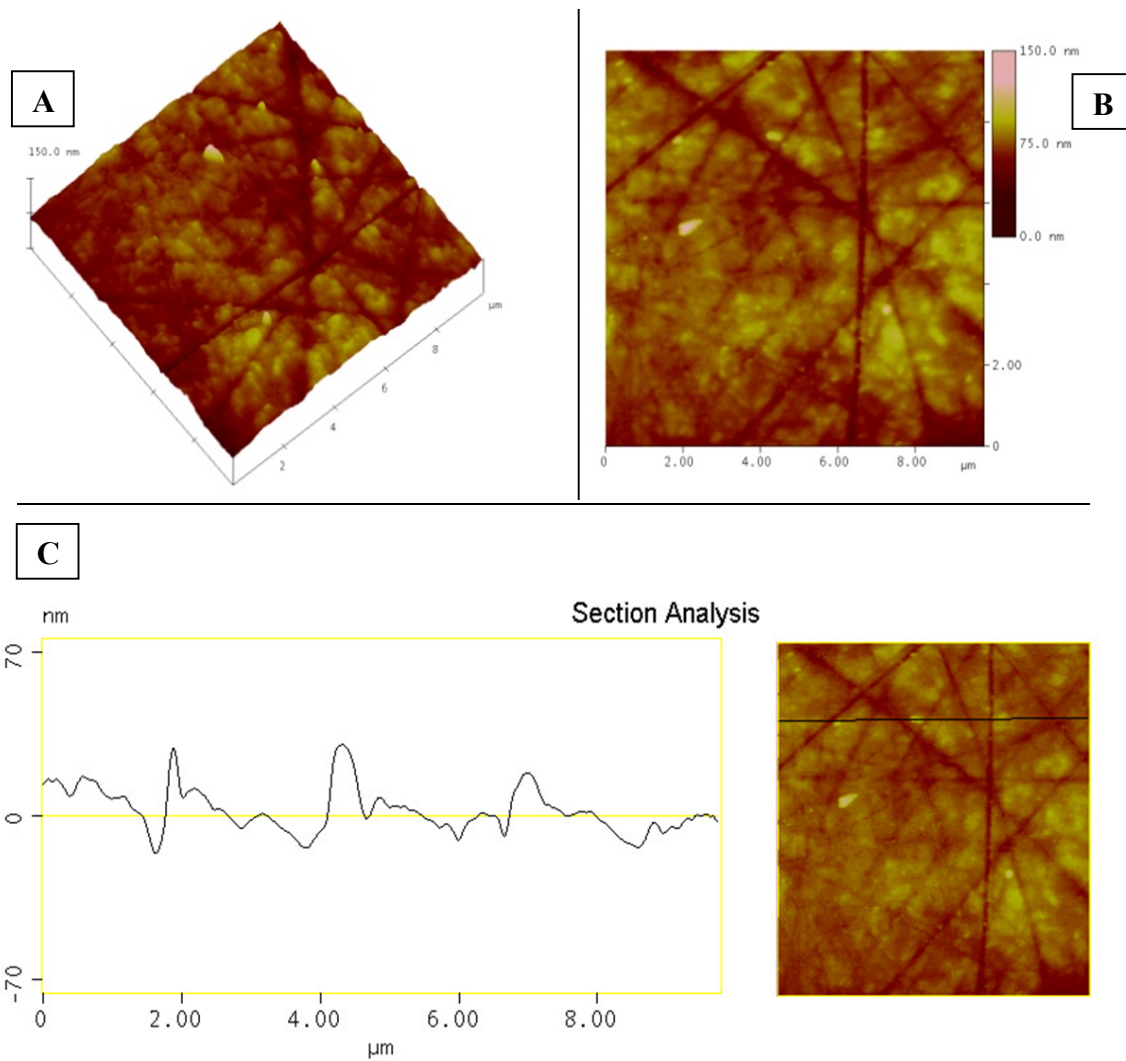
Na Slikama 59-62. prikazane su:

- (A) 3-D topografije površine $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ uzoraka,
- (B) 2-D topografije površine $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ uzoraka,
- (C) analiza profila visina prije i poslije izlaganja korozivnom mediju uzoraka.



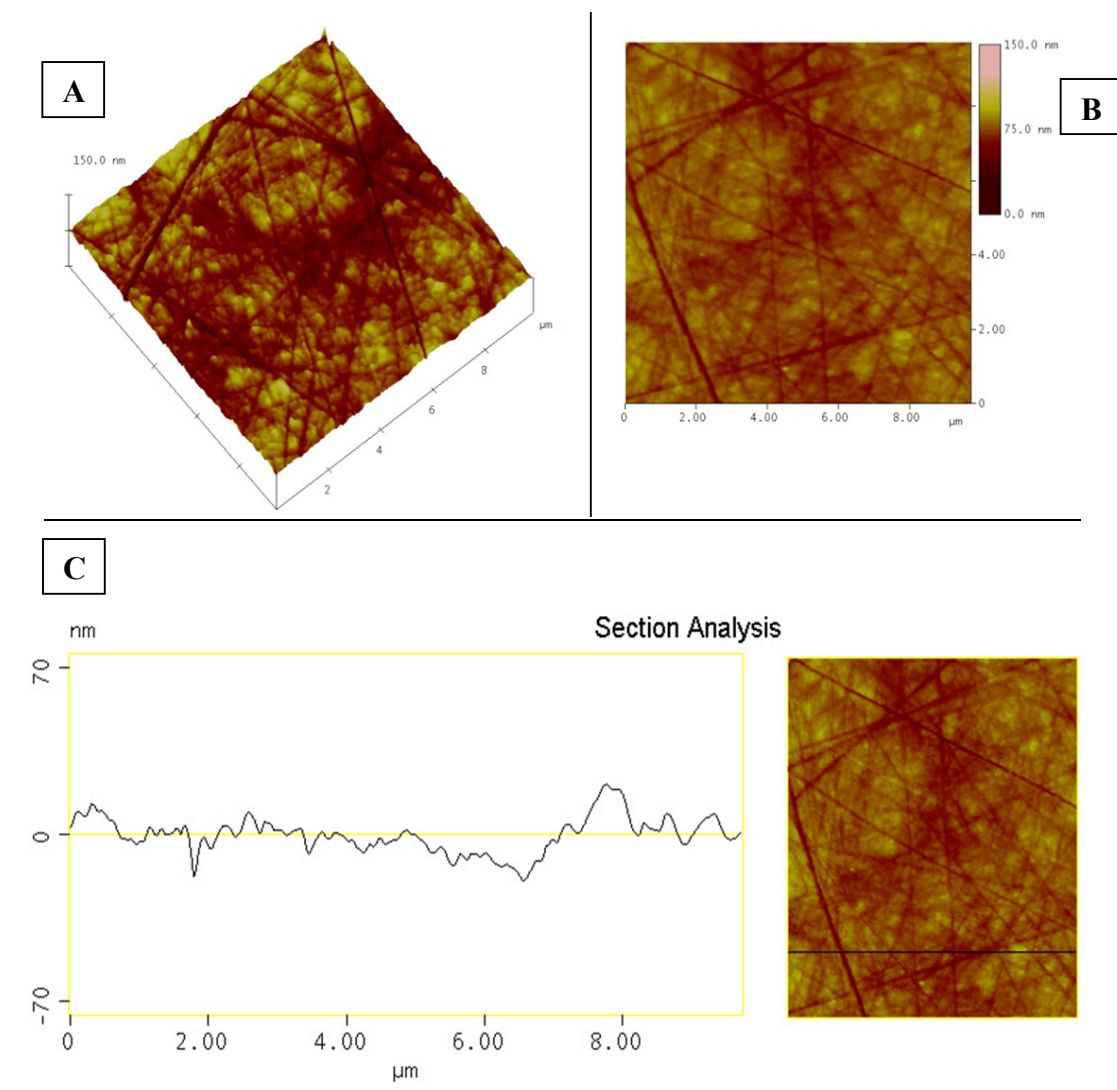
Slika 59. Površine uzorka C prije izlaganja u 4%-tnoj otopini CH_3COOH :

- (A) 3-D topografije površine ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$),
- (B) 2-D topografije iste površine,
- (C) analiza profila visina duž naznačene linije.



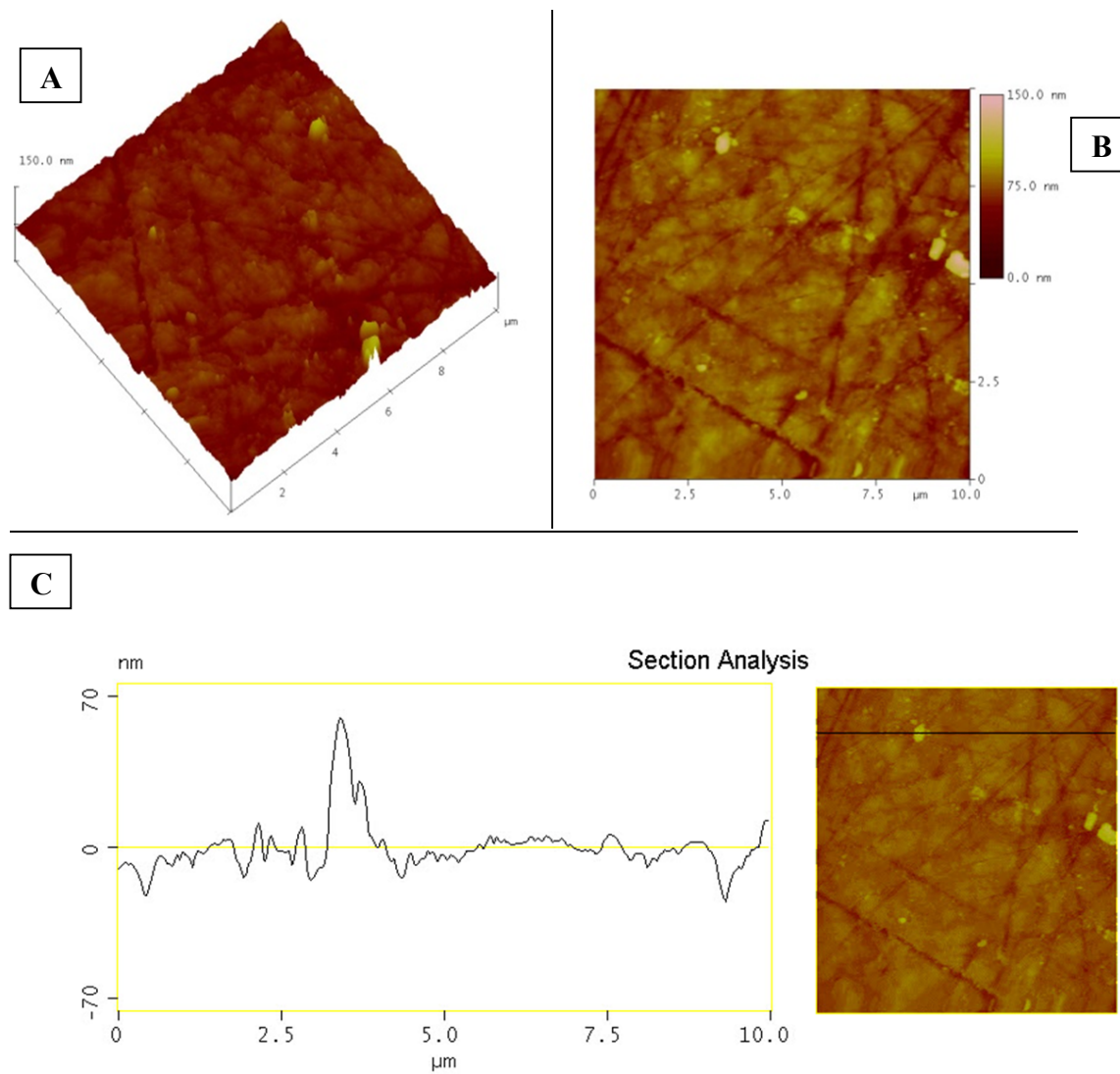
Slika 60. Površine uzorka C poslije izlaganja u 4%-tnoj otopini CH_3COOH :

- (A) 3-D topografije površine ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$),
- (B) 2-D topografije iste površine,
- (C) analiza profila visina duž naznačene linije.



Slika 61. Površine uzorka A3 prije izlaganja u 4%-tnoj otopini CH_3COOH :

- (A) 3-D topografije površine ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$),
- (B) 2-D topografije iste površine,
- (C) analiza profila visina duž naznačene linije.



Slika 62. Površine uzorka A3 poslije izlaganja u 4%-tnoj otopini CH_3COOH :

- (A) 3-D topografije površine ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$),
- (B) 2-D topografije iste površine,
- (C) analiza profila visina duž naznačene linije.

Rezultati izmjerenih parametara hrapavosti analizom površina na Slikama 58-61. prikazani su u Tablici 8.

Rezultati predstavljaju sljedeće parametre hrapavosti:

- R_a (nm) - srednja aritmetička vrijednost odstupanja od središnje ravnine,
- R_q (nm) - korijen srednjeg kvadratnog odstupanja od središnje ravnine,
- Z_{range} (nm) - maksimalna vertikalna udaljenost između najviše i najniže točke na analiziranoj površini.

Tablica 8. Parametari hrapavosti za uzorke C i A3 prije i poslije izlaganja 4%-tnoj otopini octene kiseline.

Uzorak	R_a , nm		R_q , nm		Z_{range} , nm	
	prije korozije	poslije korozije	prije korozije	poslije korozije	prije korozije	Poslije Korozije
C	4,4	6,6	5,6	8,5	49,9	91,65
A3	4,8	6,5	6,1	8,7	62,2	116,9

Iz dobivenih rezultata prikazanih u Tablici 8. može se uočiti male promjene vrijednosti parametara hrapavosti (R_a i R_q), na nano skali, za uzorake C i A3 nakon 768 h (32 dana) izlaganja 4 %-tnoj otopini octene kiseline. Najveći porast je parametra Z_{range} . Promjena parametara hrapavosti posljedica je korozije.

Na svim Slikama 59-62. mogu se uočiti risevi koji su posljedica obrade uzoraka (poliranje).

3.6. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

Na Slici 63. prikazana je ovisnost vrijednosti Vickersove tvrdoće o primijenjenom opterećenju za uzorak C, uzorak A3 i uzorak A3G.

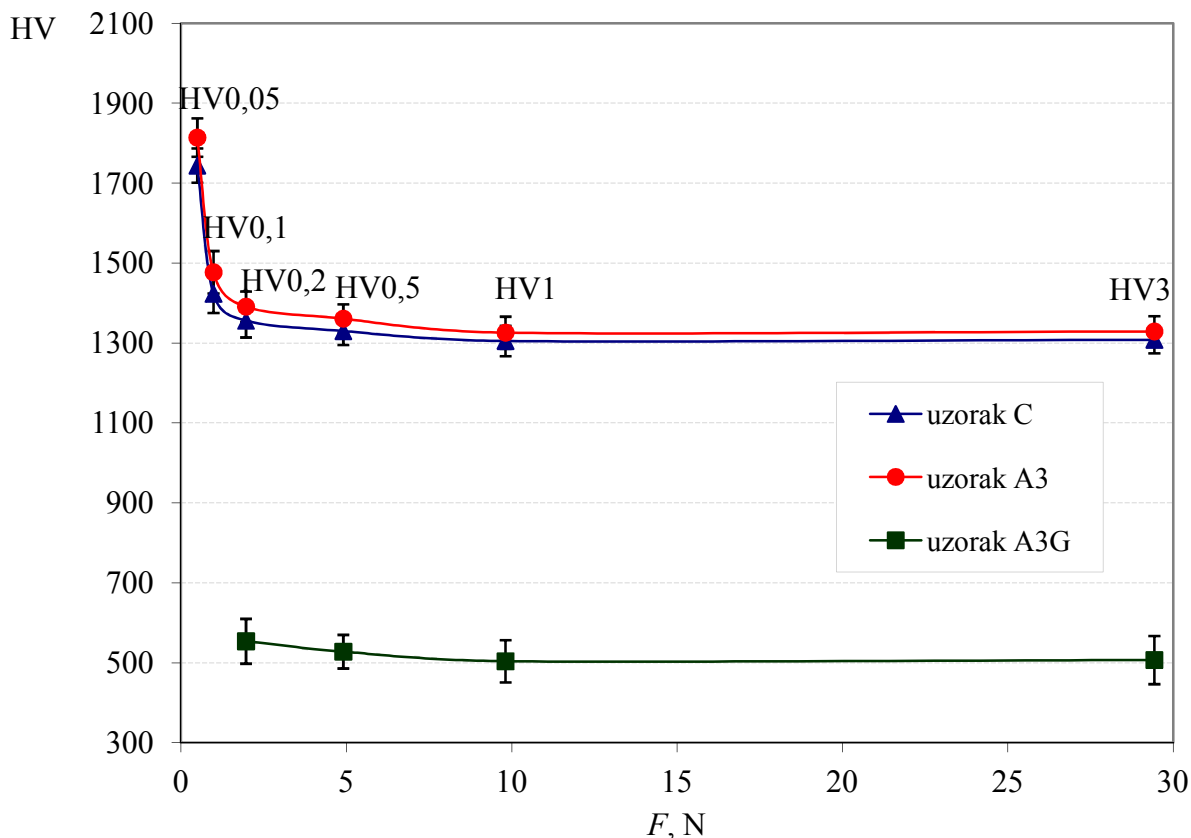
Tvrdoća po Vickersu uzorka C i uzorka A3 je izmjerena pri sljedećim opterećenjima:

0,49 N (**HV0,05**); 0,98 N (**HV0,1**); 1,96 N (**HV0,2**); 4,90 N (**HV0,5**); 9,81 N (**HV1**) te 29,42 N (**HV3**).

Tvrdoća uzorka A3G izmjerena je pri sljedećim opterećenjima:

1,96 N (**HV0,2**); 4,90 N (**HV0,5**); 9,81 N (**HV1**) te 29,42 N (**HV3**)

(zbog glazure vrijednosti dijagonala nisu se mogle očitati pri opterećenju od 0,49 N i 0,98 N).

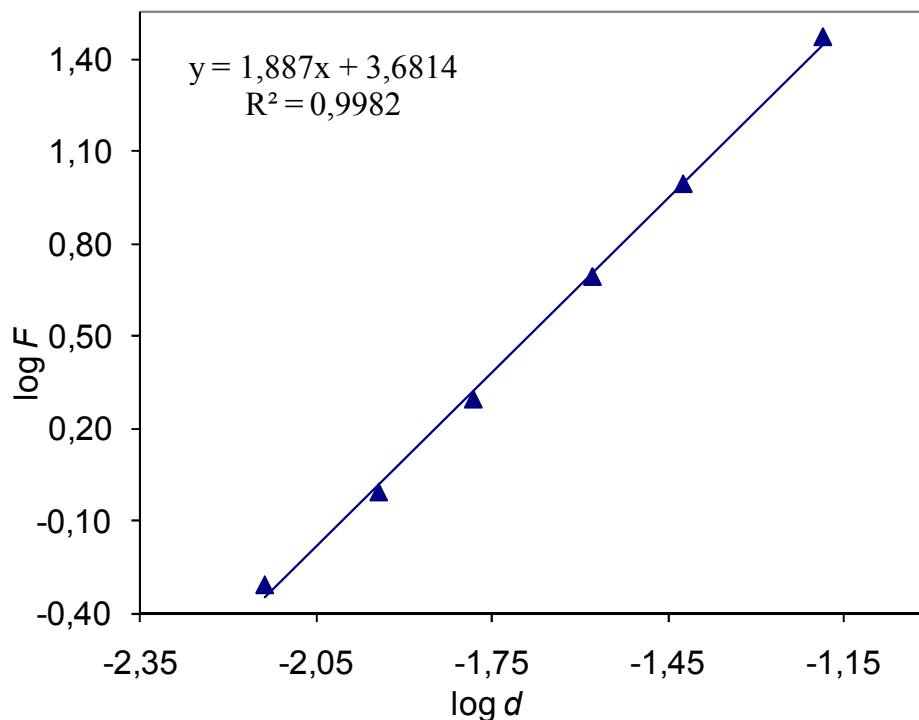


Slika 63. Vickersova tvrdoća triju vrsta uzorka zubnih keramika (C, A3 i A3G) kao funkcija primijenjenog opterećenja (srednje vrijednosti i standardno odstupanje).

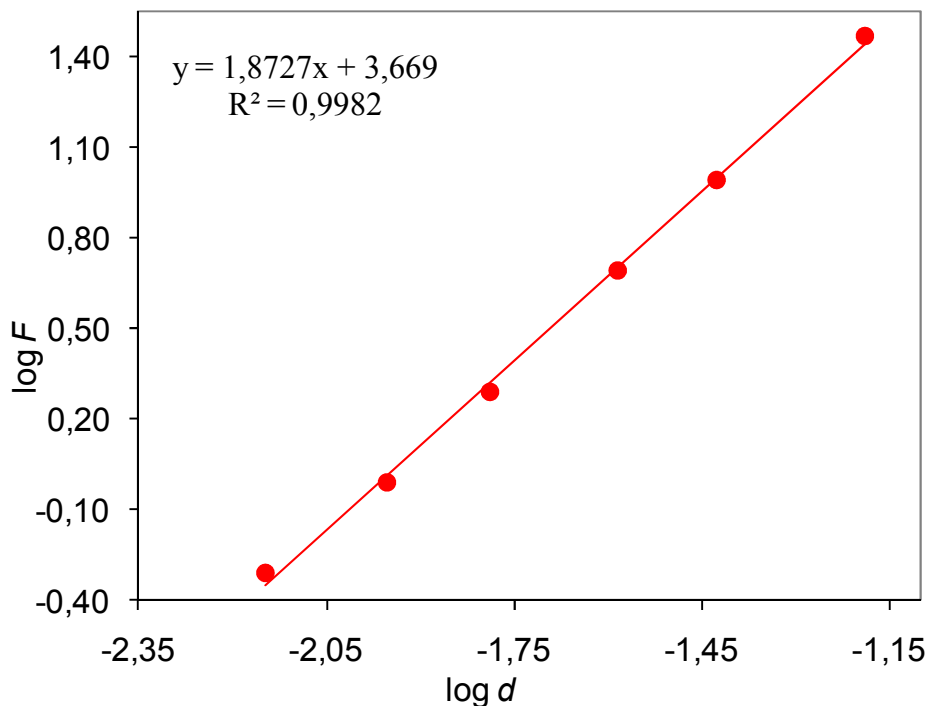
Za uzorak C i uzorak A3 u svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja o veličini otiska nakon rasterećenja, primijenjeni su sljedeći matematičkih modeli:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

1. Parametri vezani uz Meyerov model, određuju se linearnom regresijom iz dijagrama ovisnosti logaritamske vrijednosti primijenjenog opterećenja F o logaritamskoj vrijednosti duljine duže dijagonale otiska d , prikazanog (Slike 64. i 65.). Pri tome nagib pravca predstavlja vrijednost Meyerovog indeksa n , dok odsječak na ordinati predstavlja $\log K$.



Slika 64. Parametri Vickersove tvrdoće zubne keramike (uzorak C) analizirani Meyerovim zakonom, prema jednadžbi (14).



Slika 65. Parametri Vickersove tvrdoće zubne keramike (uzorak A3) analizirani Meyerovim zakonom, prema jednadžbi (14).

Rezultati linearne regresijske analize oba uzorka (Slika 64. i 65.) prikazani su u Tablici 9.

Tablica 9. Rezultati analize Vickersove tvrdoće zubne keramike prema Meyerovom zakonu.

Uzorak	n	log K	K (N mm ⁻ⁿ)	R^2
C	1,887	3,6814	4802	0,9982
A3	1,873	3,669	4667	0,9982

Legenda: n - vrijednost Meyerovog indeksa,

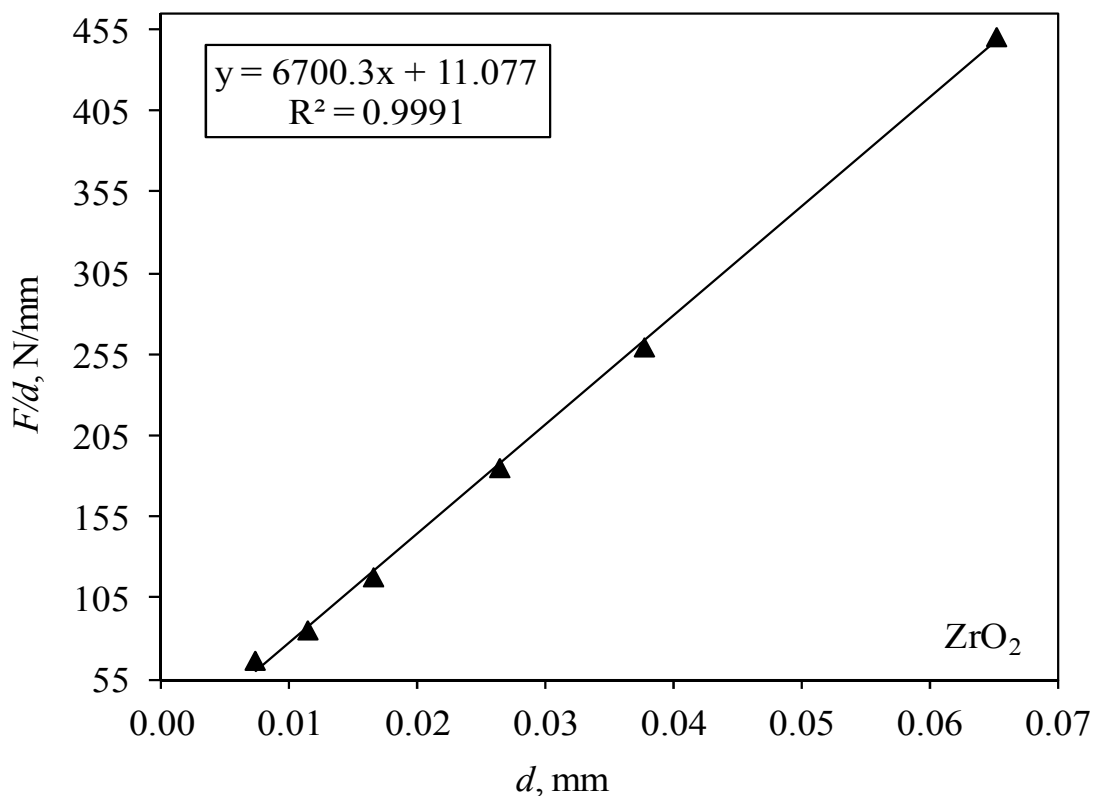
log K - odsječak na ordinati,

K - konstanta materijala,

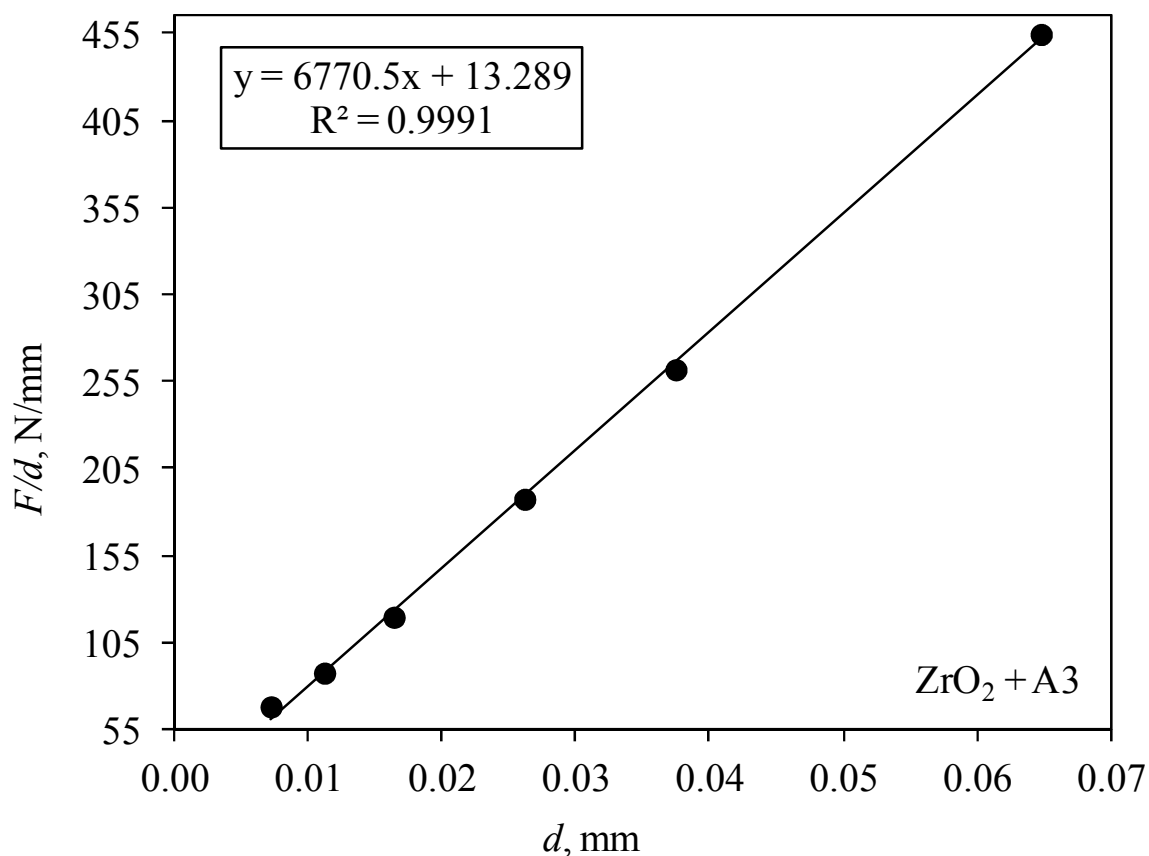
R^2 - koeficijent determinacije.

Rezultati linearne regresije (Tablica 9.) pokazali su da vrijednosti Meyerovog indeksa n poprimaju vrijednosti manje od 2 (1,887 za uzorak C te 1,873 za uzorak A3), čime je potvrđen normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću. Visok koeficijent determinacije R^2 koji iznosi 0,9982 za uzorak C i uzorak A3 također pokazuje da Meyerov zakon dobro matematički opisuje analizirani sustav.

2. Parametri modela otpornosti razmjerne svojstvima uzorka dobiveni su linearnom regresijom iz dijagrama ovisnosti F/d o d (Slika 66. i 67.), pri čemu nagib pravca predstavlja koeficijent a_2 , vezan uz plastičnu deformaciju, dok odsječak na ordinati predstavlja vrijednost koeficijenta a_1 , vezanog uz elastičnu deformaciju ispitanog uzorka.



Slika 66. Parametri Vickersove tvrdoće zubnih keramike uzorka C prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka, jednadžba (15).



Slika 67. Parametri Vickersove tvrdoće zubne keramike uzorka A3 prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka, jednadžba (15).

Rezultati linearne regresije za oba uzorka prikazani su u Tablici 10.

Tablica 10. Rezultati analize Vickersove tvrdoće zubne keramike prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

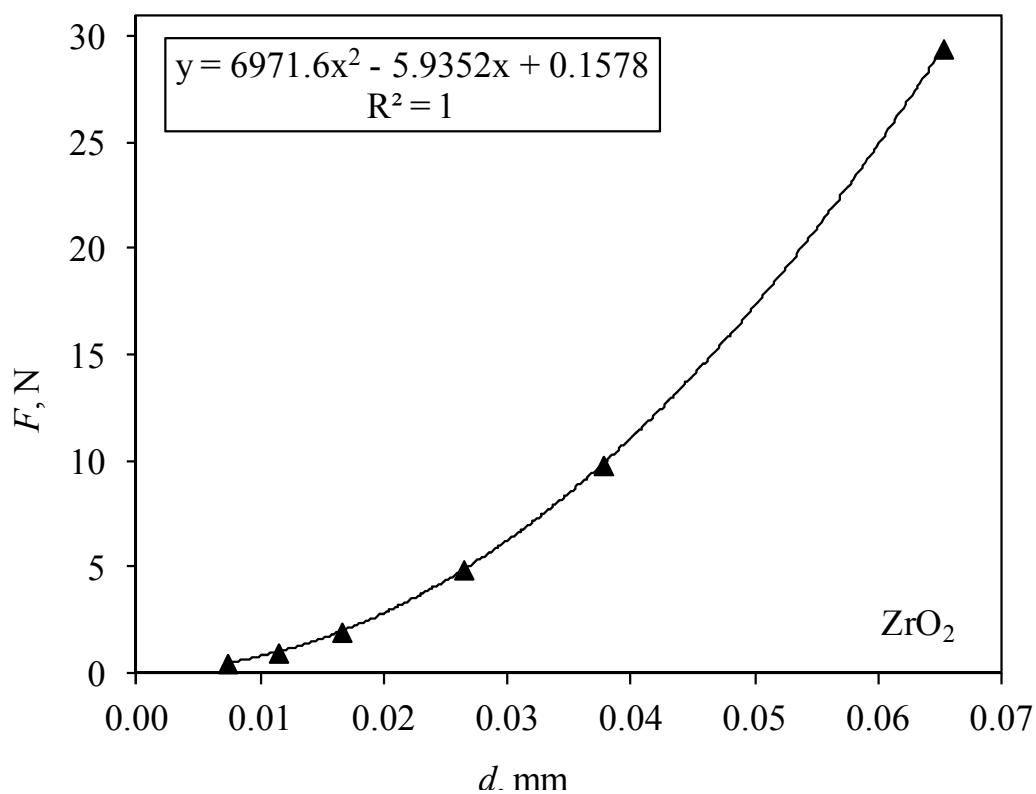
Uzorak	$a_1, N \text{ mm}^{-1}$	$a_2, N \text{ mm}^{-2}$	R^2
C	11,077	6700,3	0,9991
A3	13,289	6770,5	0,9991

Legenda: a_1 - vrijednost koeficijenta, odsječak na ordinati,

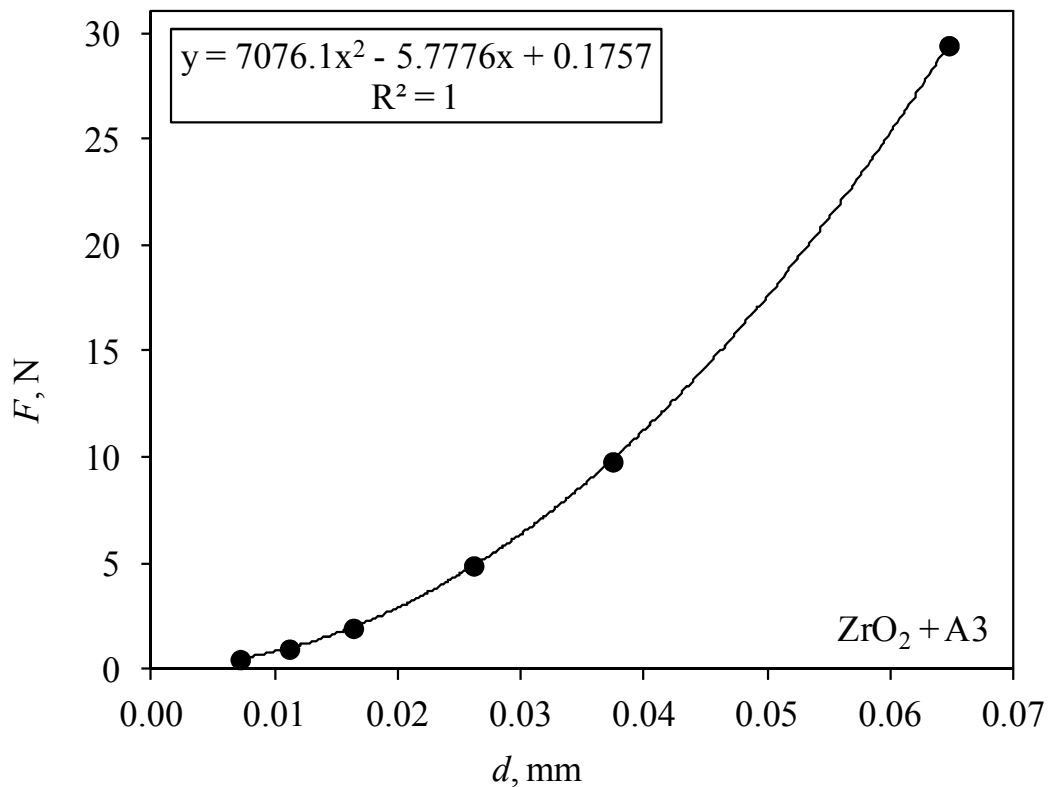
a_2 - koeficijent vezan uz plastičnu deformaciju predstavljen nagibom pravca,

R^2 - koeficijent determinacije.

3. Parametri vezani uz modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka dobiveni su polinomnom regresijom iz dijagrama ovisnosti primijenjenog opterećenja F o srednjoj dijagonali otiska d (Slika 68. i 69.). Koeficijenti dobivene krivulje daju vrijednosti a_2 , a_1 i a_0 , navedenim redoslijedom.



Slika 68. Parametri Vickersove tvrdoće zubne keramike uzorka C prema modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka, jednađžba (16).



Slika 69. Parametri Vickersove tvrdoće zubne keramike A3 prema modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka, jednadžba (16).

Rezultati polinomne regresije oba uzorka za modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka dati su u Tablici 11.

Tablica 11. Rezultati analize Vickersove tvrdoće zubne keramike prema modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Uzorak	a_0, N	$a_1, \text{N mm}^{-1}$	$a_2, \text{N mm}^{-2}$	R^2
C	0,158	-5,935	6971,6	1
A3	0,176	-5,778	7076,1	1

Legenda: Koeficijenti krivulje daju vrijednosti a_2 , a_1 , a_0 i R^2 .

4. Izračunana je "stvarna" Vickersova tvrdoća HV_T za uzorak C i uzorak A3, prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka te modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka. Dobivene vrijednosti uspoređene su u Tablici 12.

Tablica 12. "Stvarna" Vickersova tvrdoća zubne keramike prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (HV_{PSR}) te modificiranom modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (HV_{MPSR}).

Uzorak	HV_{PSR}	HV_{MPSR}
C	1267	1318
A3	1280	1338

Legenda: Vrijednosti tvrdoće prema različitim modelima:

PSR - model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka

MPSR - modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka

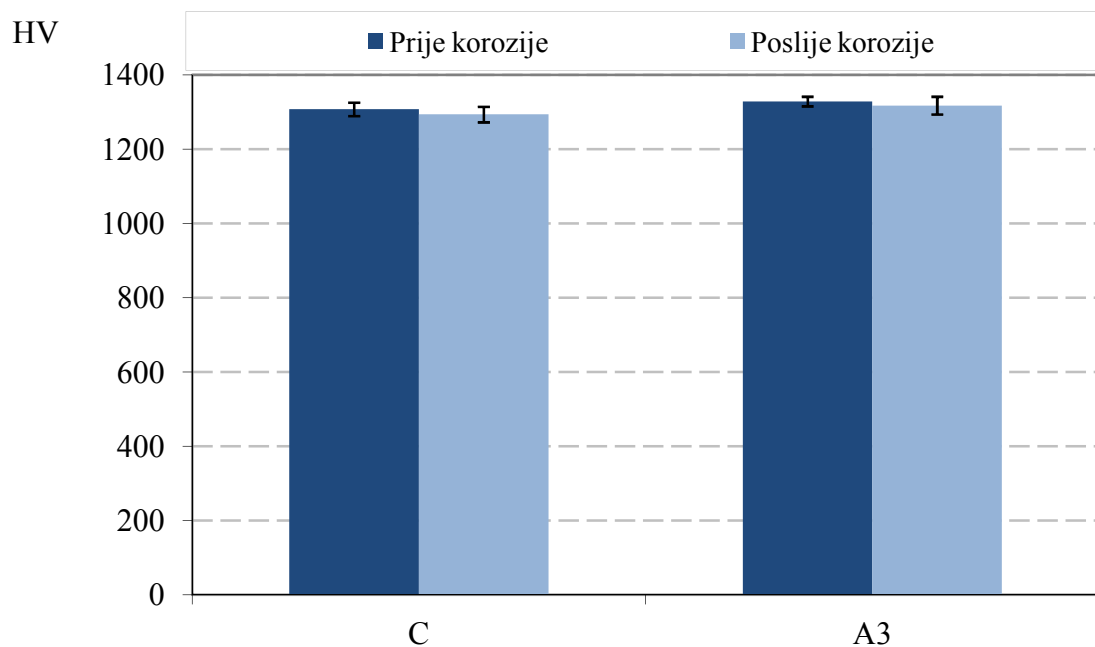
Na ispitivanim uzorcima C i A3 zubne keramike uočena je promjena izmjerene tvrdoće s primijenjenim opterećenjem. Točnije, uočen je pad "prividne" (izmjerene) tvrdoće s povećanjem ispitne sile, što je u literaturi poznato kao normalni utjecaj opterećenja na tvrdoću, *eng. Indentation Size Effect (ISE)*. Meyerov indeks n iznosi 1,887 za uzorak C te 1,873 za A3, što također potvrđuje prisutnost normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću.

Visoki koeficijenti determinacije, R^2 , pokazuju da se svi navedeni modeli mogu upotrijebiti za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću kod oba ispitivana uzorka.

Koristeći model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (**PSR**) te modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (**MPSR**), izračunana je i "stvarna" tvrdoća prema Vickersu, koja za uzorak C iznosi 1267 (HV_{PSR}), odnosno 1318 (HV_{MPSR}), dok za uzorak A3 iznosi 1280 (HV_{PSR}), odnosno 1338 (HV_{MPSR}) (Tablica 12.).

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su iznosi "stvarne" tvrdoće prema Vickersu za uzorak C i uzorka A3 sličnih vrijednosti.

Za uzorak C i A3 izmjerena je i tvrdoća po Vickersu pri opterećenju od 29,42 N (**HV3**) poslije korozije. Na Slici 70. prikazane su usporedne vrijednosti tvrdoće (**HV3**) prije i poslije korozije za oba uzorka.



Slika 70. Usporedba vrijednosti tvrdoće (**HV3**) zubne keramike uzoraka C i A3 prije i poslije ispitivanja kemijske postojanosti u 4%-tnoj vodenoj otopini octene kiseline (srednje vrijednosti i standardno odstupanje).

Iz rezultata prikazanih na Slici 70. može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće uzoraka C i A3 nisu značajno promijenili nakon izlaganja korozivnom mediju.

4. RASPRAVA

Degradacija materijala je promjena svojstava materijala, uvjetovana okolinom. Degradacija se također može sagledati kao proces starenja materijala, jer je uvjetovana vremenom. U tom vremenu različiti mehanizmi (kemijski i fizikalni) djeluju paralelno, manjim ili većim intenzitetom.

Ponekad je potrebno jatrogeno degradirati materijal primjenom standardnih metoda, kako bi se ispitala njegova svojstva. Posljednjih je nekoliko desetljeća u porastu potražnja za sigurnosnim procjenama i kontrolom dentalnih materijala koji se koriste u svakodnevnoj djelatnosti. Taj zadatak je težak. Gradivni materijali bi trebali biti inertni što znači da ne narušavaju zdravlje okolnih struktura u usnoj šupljini. Nuspojave, mada rijetke, mogu biti blage ili gotovo nezamjetne promjene koje se tek slučajnom anamnezom ili pregledom mogu detektirati (95). Pri izradi i obradi nadomjestaka u zubotehničkom laboratoriju, nesvjesno se rotirajućim instrumentima materijal može degradirati i na taj se način može loše utjecati na samu strukturu materijala, površinsku morfologiju i trajnost nadomjeska. Brojne *in vivo* i *in vitro* studije kao posljedicu pokazuju neizbježno starenje materijala, odnosno degradaciju. U *in vivo* uvjetima vladaju aktivni i pasivni čimbenici.

Glavni stalno prisutan sudionik u usnoj šupljini je slina. Dnevno se izluči oko litra i pol sline (96). Slina može varirati svojom količinom (kserostomija koja se ponekad, ukoliko nema kompleksniju kliničku pozadinu, liječi konzumacijom kiselih otopina ili hipersalivacija) i/ili pH vrijednostima od 5,5 do 6,4. Ostali "vanjski" pasivni čimbenici su jatrogeni poput konzumacije kiselih, lužnatih, vrućih napitka i sl. Cirkonijev oksid je nestabilan već pri 65°C (97).

Plak, kao posljedica loše higijene također može pridonijeti kemijskoj degradaciji gradivnih materijala. Aktivni sudionici su mišići. Stalnim radom uzrokuju cikličko naprezanje materijala preko posrednika, antagonista (prirodni zubi ili protetski nadomjesci) (98). Funkcija mišića može biti fiziološka, s napomenom kako se zubi dodirnu u danu oko 2000 puta i to oko 500 puta tijekom noći, kada se guta slina (99). Patološka funkcija se očituje pri stiskanju i škripanju zubi (bruksizam i bruksomanija).

U ovom radu ispitana je kemijska degradacija odnosno korozija Y-TZP zubnih keramika i utjecaj korozije na tvrdoću materijala (jedno od mehaničkih svojstava materijala), hrapavost površine, strukturne promjene, brzina korozije te mehanizam korozije. Zubna keramika koja se proučavala je iz skupine oksidnih modernih keramika i na američkom tržištu je od 2009. godine. Prema statističkim podacima svjetskog tržišta, proizvodi zubnih keramika imaju uzlaznu putanju prodaje s obzirom na ostale materijale istog kemijskog sastava (100).

U istraživanju nije uključeno ispitivanje optičkih svojstava tog materijala. Današnji, suvremeni HT keramički cirkonij-oksadni keramički materijali su riješili prvobitni optički nedostatak (101).

Polikristalinična Y-TZP oksidna keramika je homogena strukture što je potvrđeno rezultatima dobivenih PIXE analizom. Prema podacima iz literature, Gutiérrez-Mora i Fischer uspješno koriste istu analizu u svrhu kvantitativne analize sastava materijala (102,103).

Al Dohan, Mosharraf, Fischer, Choi i McLaren istraživali su degradaciju Y-TZP oksidnih keramika izlaganjem različitim čimbenicima usne šupljine kao što su vlaga i kontinuirano cikličko opterećenje. Smanjenje vrijednosti čvrstoće pripisuju rezultatu djelovanja tih čimbenika te se mogu jatrogeno simulirati u autoklavu pri temperaturi 130-150°C i tlaku vodene pare 10 bara. Proces starenja u stvarnosti nastaje puno sporije jer zubni nadomjesci zapravo nikada nisu izloženi tako ekstremnim uvjetima. Dodatak npr. 0,5% aluminijevog oksida cirkonijevom oksidnom prašku predstavlja stabilizator i značajno povećava otpornost na hidrotermalno starenje. Autori također zaključuju u svojim radovima kako se mora imati na umu činjenica da je kod potpuno keramičkih nadomjestaka osnovna jezgrena konstrukcija zaštićena obložnom silikatnom keramikom pri direktnom izlaganju u vodenom mediju. Takav sustav ima za posljedicu svoje specifične probleme, vezane uz veznu čvrstoću keramičkog materijala, ili pak vezane za degradaciju i hrapavost površine u vlažnom mediju (104-108).

Nadalje, Turp zaključuje kako kiselina i alkalna okolina negativno utječe na mehanička svojstva Y-TZP i rezultira degradacijom materijala, gubitkom stabilizatora (aditiva) i povećanjem transformacije tetragonalne u monoklinsku fazu ($t \rightarrow m$). Komercijalni Y-TZP blokovi su uglavnom osjetljivi na razgradnju kada su izloženi korozivnoj sredini (109).

Bez obzira na mehanizam degradacije Piconi, Sato i Yasuda navode slijedeće činjenice:

1. proces degradacije je najintenzivniji pri temperaturama 200-300 °C,
2. transformacija Y-TZP je popraćena pojavom mikro i makropukotine i formira se duž granice zrna,
3. transformacija Y-TZP proizlazi iz granica zrna do centra keramičkog zrna, od površine uzorka prema unutrašnjosti, s razgradnjom u dubini, proporcionalno vremenu starenja,
4. manja veličina zrna i veća količina stabilizatora usporava transformaciju (110-112).

Èstkova navodi tri osnovna mehanizma t-ZrO₂ transformacije u vodenom mediju (97); prvi je korozija između vode i Y-TZP koji i dovodi do stvaranja Zr-OH veza. Naprezanje koje se pojavljuje na mjestima tih veza doprinosi koroziji, istodobno s ugradnjom OH- iona u rešetke (zamjenom kisika s upražnjenim mjestima), stvarajući nukleacije monoklinskih faza i

stvarajući tako mikro- i makro-pukotine. Drugi je destabilizacijski mehanizam temeljen na izmjeni reakcije OH- iona i itrija, što dovodi do formiranja $Y(OH)_3$ ili $Y(O)OH$. Smanjenje sadržaja itrija vodi do destabilizacije $t-ZrO_2$ i formiranja monoklinske faze. Treći mehanizam je naprežanjem inducirana transformacija. Naprežanje uzrokovano vodenom parom djeluje na zrna na površini materijala i navodi se kao termalno ekspanzijsko anizotropno naprežanje. Prateća pojava je formiranje $Y(OH)_3$ (kao posljedica difuzije vode kroz materijal). Uslijed promjene volumena, transformirana zrna uzrokuju mikro pukotine što uzrokuje degradaciju materijala (113). Āstkova navodi također kako veličina zrna i količina stabilizatora utječe na proces degradacije. Na te čimbenike moguće je utjecati sa slobodnom energijom fazne transformacije ($\Delta G_{t \rightarrow m}$) i na taj način kontrolirati preobrazbu, koja mora biti veća od nule (97). Obično sve slobodne energijske komponente (kemijske, površinske i energijske komponente naprežanja) su negativne tijekom transformacije. Vrijednost slobodne energije mogu povećati stabilni oksidi. Nadalje, navodi kako se dodavanjem 5-10 % Al_2O_3 smanjuje volumen faznih promjena područja povezanih s faznom transformacijom. Druga mogućnost za povećanje $\Delta G_{t \rightarrow m}$ je smanjiti veličinu zrna, na primjer dodavanjem aditiva koji smanjuju temperaturu sinteriranja. Brojni radovi opisuju različite postupke za hidrotermalnu degradaciju u njezin posljedični učinak.

Primjerice, uzorci keramike Častkove i Junpooma (97,114) su bili degradirani pri slijedećim temperaturama: 136 °C tijekom 5 sati, 140 °C tijekom 5, 10, 15 i 20 sati, ili 180 °C, 220 °C i 260 °C tijekom 10 sati.

Rezultati Muñoz-Tabaresa pokazuju (nanoindentacijom i XRD-om) postojanost nelinearnog gradijenta, u distribuciji monoklinske faze, određen Ramanovom spektroskopijom, dok se pad modula elastičnosti i tvrdoće, zabilježen nanoindentacijom, pripisuje pojavi mikro pukotina proizvedenih tijekom velikih smičnih naprežanja (115). Muñoz-Tabaresa koristi nanoindentaciju za mjerenje tvrdoće. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka (85-94). Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutem između stranica 136°. Taj je vršni kut odabran prema čeličnoj kuglici promjera D (mm), koja se koristi kod ispitivanja tvrdoće po Brinellu, a ostavlja udubljenje promjera $d = 0,375 D$ (to odgovara prosječnoj vrijednosti donje i gornje granice promjera udubljenja, koje se kreće od 0,25 do 0,5 promjera kuglice D , unutar kojih su upotrebljivi rezultati ispitivanja tvrdoće po Brinellu). Udubljenje piramide daje kvadrat na površini uzorka, ali zbog netočnosti rada, nesavršenosti uzorka i sličnog (često je kvadrat iskrivljen),

mjere se obje dijagonale kvadrata (d_1 i d_2) i uzima se srednja vrijednost dijagonale d . Zbog toga se rezultati ispitivanja tvrdoće po Brinellu i tvrdoće po Vickersu dobro podudaraju do 4500 N/mm^2 . U ovom radu, na ispitivanim uzorcima zubne keramike C i A3, uočena je promjena izmjerene tvrdoće s primijenjenim opterećenjem. Točnije, uočen je pad "prividne" (izmjerene) tvrdoće s povećanjem ispitne sile, što je u literaturi poznato kao normalni utjecaj opterećenja na tvrdoću, engl. indentation size effect (ISE). Za opisivanje ove pojave upotrijebljena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka te modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka. Meyerov indeks n iznosi 1,887 za uzorak C te 1,873 za A3, što također potvrđuje prisutnost normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću. Visoki koeficijenti determinacije, R^2 , pokazuju da se svi navedeni modeli mogu upotrijebiti za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću kod oba ispitivana uzorka. Koristeći model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka te modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka, izračunana je i "stvarna" tvrdoća prema Vickersu, koja za uzorak C iznosi 1267, odnosno 1318, dok za uzorak A3 iznosi 1280, odnosno 1338. Uočeno je da uzorak A3 ima nešto veću, i "prividnu" i "stvarnu", tvrdoću prema Vickersu od uzorka bez dodatka boje. Ovakva ispitivanja (prema dostupnoj znanstvenoj literaturi) utjecaja opterećenja na tvrdoću do sada nisu provedena na uzorcima Y-TZP.

Marro i Ardlin smatraju kako postoji učinak hidrotermalnog starenja u pukotini napravljenoj intendorom, koji je utvrđen u 3Y-TZP mjerenjem savojne čvrstoće prije i poslije degradacije (116,117).

Korozija keramike razlikuje se od korozije metala već u samom mehanizmu gubitka materijala. Kod metala korozija se odvija elektrokemijskim procesom a kod keramike radi se o topljivosti materijala u agresivnoj sredini. Odnosno, dolazi do izmjene iona ili atoma između keramičkog materijala i agresivnog medija odnosno može doći do različitih procesa otapanja (118).

Perdigao navodi (kao i Estakova) kako se faza transformacije, unutar keramičkog materijala, između vode i Zr-O-Zr spojeva odvija na površini materijala. U osnovi korozijskog mehanizma, u reakciji između vode i Zr-O-Zr se stvaraju Zr-OH veze i tako započinje faza transformacije, tijekom hidritermalne degradacije (119).

Kemijski i fizikalni procesi djelujući dugotrajno narušavaju strukturu a samim time i svojstva materijala. Posljedice ovih degradacijskih procesa redovito su negativne. Degradaciju materijala uzrokuju kemijski ili fizikalni procesi u ustima. Trošenje materijala je još jedan

oblik degradacije materijala koji je u osnovi fizikalni procesi može se intenzivirati u prisutnosti korozivnog medija.

Zaključak Maniconea je, kako niti jedna oksidna keramika nije potpuno inertan materijal i stari s vremenom (120). Generalno opisujući sve navode može se zaključiti kako sve vrste zubnih keramika (silikatne i oksidne) pokazuju kemijsku reaktivnost u vodenom mediju tako da ne postoji inertan keramički materijal. Polikristalinične, oksidne, moderne, keramike, za razliku od tradicionalnih, konvencijalnih, silikatnih, keramika također otpuštaju ione, ali u puno manjoj količini. Silikatne keramike u svojoj strukturi sadrže metalne i nemetalne elemente i pri izlaganju u kiselom mediju prvi koji se otpuštaju jesu alkalijski elementi. Alkalijski elementi natrij i kalij su navedeni kao ioni koji prvi napuštaju kristalnu rešetku, zatim slijedi aluminij, kalcij, magnezij, stroncij, barij i ostali elementi sadržani u glazuri (121,122).

Tang zaključuje u svojem radu kako su se svi parametri površinske hrapavosti za ispitane cirkonij-oksidne keramike (Vintage ZR-ZR), Cerabien ZR-CZR), VitaVM9-VM9, Cercon ceram KISS-KISS i IPS e.max ceram-e.max) i obložne silikatne keramike Vintage MP (MP)) promijenili nakon ubrzanog starenja koje je provedeno u destiliranoj vodi u vremenu od 5 sati pri temperaturi 200 °C i tlaku 2 atm (123).

Boukis je zaključio kako pri koroziji raznih keramičkih materijala u simuliranom superkritičnom vodenom mediju pri temperaturi 465 °C i pod tlakom 25 MPa, najveći gubitak mase bilježe materijali na bazi SiC i Si₃N₄ od oko 90% gubitka mase (124). Materijali na bazi Al₂O₃ i ZrO₂ keramike nisu značajno korodirali. Ti materijali su bili najstabilniji dok su materijali na bazi HIP-BN, B₄C, TiB₂, Y₂O₃ i Y-TZP-a zabilježili homogenu površinsko otapanje.

Schacht (125) također bilježi promjene u mikrostrukturi i faznom sastavu Ce-TZP, Mg, Y-PSZ i Mg-PSZ u razrijeđenim vodenim otopinama HCl, H₂SO₄ ili H₃PO₄ pri temperaturi 390° C i pod tlakom 27 MPa. Ce-TZP je bio otporan na koroziju u HCl. Za sve ispitane cirkonijeve oksidne keramike zabilježen je veliki gubitak mase. Uočena je i pojava transformacije u monoklinsku fazu u prisutnosti jako korozivne H₂SO₄ kiseline.

Oksidni keramički materijali prolaze hidrotermalno starenje koje može smanjiti njihovu funkcijsku trajnost. Prilikom završne obrade nadomjestka odgovarajuća laboratorijska obrada igra važnu ulogu u sprječavanju fazne transformacije i tako osigurava optimalnu trajnost fiksnoprotetskog nadomjetka (126,127).

Laboratorijska obrada također uključuje završnu površinsku obradu nadomjeska i igra važnu ulogu u stupnju površinske hrapavosti nadomjestka. S obzirom na tribološke osobitosti važno je materijal uskladiti s prirodnim zubom (poroznost i tvrdoća materijala) (128,129).

Fang navodi kako je djelomično stabiliziran cirkonij (PSZ) specifičan zbog svoje visoke čvrstoće, visoke postojanosti na koroziju i eroziju i visokog otpora na udarac. Različiti fizikalni (hidrotermalni) i kemijski učinci mogu uzrokovati fazne transformacije cirkonijevog oksida. Iako je postignut napredak u posljednjih nekoliko godina, Fang navodi kako nema studije kojom se proučavala fazna transformacija iz $t\text{-ZrO}_2$ u $m\text{-ZrO}_2$ pri korozivnim promjenama pri sobnoj temperaturi. Fang nadalje ispituje otpornost na koroziju ZrO_2 keramike te fazne transformacije u otopini 1,5% HF i 5% HCl, koja se koristi u naftnoj industriji za čišćenje bušotinskih cijevi. Povećanjem vremena izloženosti korozivnom mediju povećava se udio monoklinske faze. Mikrostrukturalna i kemijska analiza pokazuje da je površina PSZ- ZrO_2 promijenjena i da postaje porozna tijekom procesa korozije (130).

Mayoral koristi Ramanovu spektroskopiju za analizu faznog sastava Y-TZP keramike. U radu je uočeno dublje prodiranje korozivnog medija za razliku od ostalih ispitanih uzoraka oksidne keramike (131).

Promjene na površini zubne keramike, koje su također značajne, vezane su za promjene na griznoj plohi zubnog nadomjestka. Velika pažnja se pridodaje završnoj obradi fiksnoprotetskog rada. Uloga glazure je dvojaka; osim što nadomjesku daje lijep izgled, glatkoću i sjaj ona popunjava mikropukotine završetaka kristala i time očvršćuje sam nadomjestak. Primarni porozitet unutar zubne keramike nastaje zbog nasavršenosti postupka kondenzacije keramičkih čestica prilikom sinteriranja. S druge strane, sekundarna poroznost, se nalazi na površini nadomjestka i rezultat je posljedičnog trošenja i kemijskih reakcija površine nadomjeska s vodenim medijem pri određenoj pH vrijednosti oralne sredine. Glazura je po kemijskom sastavu silikatna i sadrži ostale alkalijske elemente koji su osjetljivi u vodenom mediju i kemijski su aktivni. U slučaju s monolitičkim Y-TZP nadomjescima prisutna je kemijska veza između glazure i Y-TZP. U ovom radu se u potpunosti otopila glazura što je rezultiralo povećanjem parametara površinske hrapavosti, izraženih u mikrometrima. Promjena parametara hrapavosti površine uzoraka C i A3 je izmjerena u nanometrima primjenom AFM-a.

Kukuattakoon je napravio slično istraživanje ali u upola kraćem vremenu i na silikatnim keramikama (8). Primjerice: neke kontraverzne studije navode kako je aluminij uključen u patogenezu Alzheimerove bolesti. Natrij je netoksičan, osim njegovog pridruženog aniona

koji može biti otrovan. Oblici natrija uključeni u silikatne keramike se smatraju bezopasnim. Kalcijev oksid u prahu može mehanički napraviti oštećenja pluća i promicati nastanak bolesti pluća. Kalijev ion sam po sebi nije otrovan, iako su anioni nekih soli otrovni. Rizik od toksičnosti ne postoji. Silicij je netoksičan kao element kao i svi njegovi prirodni oblici. Silicij dioksid može uzrokovati kronične dišne probleme. Silicijev dioksid je "hazarder" pri plućnim oboljenjima. Doza cinka veća od 25 mg može uzrokovati anemiju i nedostatak bakra u organizmu. Magnezij će biti eventualno toksičan samo kod renalne insuficijencije. Veće doze barija utječu na živčani sustav i mogu uzrokovati nepravilnosti u radu srca, drhtanje, slabost, anksioznost, dispneju i paralizu. U pokusima na životinjama, itrij i njegovi spojevi su izazvali oštećenje pluća i oštećenje jetre, iako toksičnost varira s različitim spojevima itrija. Itrijski spojevi u ljudskom organizmu mogu uzrokovati bolesti pluća. Sve su to podaci o toksičnosti iona izlučenih iz keramičkih materijala u ljudskom organizmu. Kako se premalo zna o djelovanju izlučenih iona iz keramičkih zubnih nadomjestaka Pierce i Goodkind 1998. godine (132) upozoravaju na tu činjenicu ali vezanu za metalne slitine koje sadrže nikel, berilij i krom na ljudski organizam. Ti autori preporučuju studije na životinjama i ljudima u smislu biokorozivskih ispitivanja kako bi se okarakterizirao akutni ili kronični toksični učinak neplemenitih slitina na ljudski organizam. Messer i Lockwood 2003. utvrđuju smanjenje mitohondrijalne aktivnosti kod silikatnih, gliničnih keramika u odnosu na litij-disilikatne zubne keramike (133).

Brackett i Lockwood 2008. zaključuju kako litij-disilikatne keramike, bez obzira na način izrade imaju citotoksičnu aktivnost na razini mitohondrijalne aktivnosti u mišjim fibroblastima (134).

U ovom radu su dobiveni slijedeći rezultati: iz uzoraka C su izmjereni izlučeni ioni Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} . Najviše se izlučilo Fe^{3+} i Y^{3+} a najmanje Zr^{4+} . Količina eluiranih iona kontinuirano raste s porastom vremena izloženosti u prvih 384 sata (16 dana). Nakon toga se porast količine eluiranih iona usporava sve do 768 sati (32 dana).

Slični rezultati su dobiveni za uzorak A3 skupine. Najviše se izlučilo Fe^{3+} i Y^{3+} a najmanje Zr^{4+} . Uzorak C i uzorak A3 se razlikuju samo po dodatku pigmenta u uzorak A3. Što ukazuje da dodatak pigmenta ne utječe na kemijsku postojanost Y-TZP zubne keramike.

Iz uzoraka A3G skupine su izmjereni izlučeni ioni Al^{3+} , Na^{+} , Ca^{2+} , K^{+} , Si^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} .

Količina eluiranih iona iz uzoraka A3G nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:

Si^{4+} ($643 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Na^{+} ($346 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Al^{3+} ($101 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Ca^{2+} ($84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) >

K^+ ($67 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Zn^{2+} ($11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Fe^{3+} ($4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Mg^{2+} ($3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Ba^{2+} ($0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Sr^{2+} ($0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Y^{3+} ($0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Zr^{4+} ($0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Količina eluiranih iona iz uzoraka A3 nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:

Fe^{3+} ($0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Y^{3+} ($0,062 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Zr^{4+} ($0,015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Količina eluiranih iona iz uzoraka C nakon 768 sati (32 dana) opada u sljedećem nizu:

Fe^{3+} ($0,14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Y^{3+} ($0,07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Zr^{4+} ($0,018 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da koroziji najviše podlježe glazura, kao posljedica jednostavnog kongruentnog otapanja. Dok je osnovni materijal Y-TZP najmanje podložan koroziji, čak nakon 768 sati (32 dana) izloženosti 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri 80°C , količina eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} je vrlo niska.

Izračunana konstanta brzine korozije za uzorak A3G iznosi $6,2 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ i predstavlja značajno višu vrijednost konstante brzine korozije u odnosu za uzorke zubne keramike bez glazure (uzorak C i uzorak A3). Konstanta brzine korozije za uzorak C iznosi $5,3 \times 10^{-5} \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, a za uzorak A3 iznosi $6,1 \times 10^{-5} \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da su dobivene približno iste konstatne brzine korozije za uzorak C i A3.

Jakovac i suradnici (135) proučavali su brzinu korozije zubne silikatne keramike. Ispitivanje je obavljeno mjerenjem količine izlučenih iona Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Si^{4+} i Al^{3+} iz zubnih gliničnih keramika (kalijev aluminijev silikat, $KAlSi_3O_8$) i staklokeramičkih materijala (apatita i litij-disilikatne keramike) nakon 16 sati izloženosti otopini octene kiseline. Promatrano je izlučivanje iona atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) i UV/VIS spektrofotometrijom. Slična ispitivanja kemijske postojanosti provedena su na gliničnoj keramici (IPS-Classic) (136) i hidrotermalnoj keramici (Duceragold) (137) tijekom 6 mjeseci u razrijeđenoj kloridnoj kiselini. Veća količina izlučenih iona određena je kod glinične keramike a manja kod staklokeramike. Količina izlučenih iona nije bila proporcionalna njihovoj količini u uzorcima.

Važno je proučavati kemijsku degradaciju i korozijske produkte zubne keramike s obzirom na mnoge toksične utjecaje nekih elemenata. Ako se promatraju mogući toksični učinci biokompatibilnost staklokeramike na bazi litija može biti upitna upravo onako kako je već navedeno (8). Istraživanja kemijske stabilnosti staklokeramike na bazi litija pokazuju velik gubitak mase (138-140).

Primjenom neuronske mreže predviđeno je trošenje uzoraka dentalne keramike u kiselom mediju (141).

Osim kiselog medija, Yoshimura opisuje jednako važnu i ulogu molekula vode u reakciji s površinskim dijelovima oksidnih keramika (142).

Kimel promatra reakcije na površini Y-TZP i utvrđuje mehanizam degradacije Y-TZP praha u vodenim suspenzijama (143).

Kimura (144) smatra Y-TZP keramiku najboljim biološkim materijalom.

Medvedovski navodi rezultate intergranularne korozije i destrukciju staklene faze aluminij-oksidne keramike (Al_2O_3), dok za cirkonij-oksidnu keramiku (ZrO_2) navodi utjecaj korozivnog medija na faznu transformaciju (145). Sve te strukture bi se mogle na površini istraživati i anomalna i neanomalna površinska rendgenska difrakcija, koju Vonk koristi za istraživanje atomske strukture i sastava površine YSZ keramike (146).

Sve opisane značajke kemijske degradacije odnosno korozije imaju za posljedicu površinsku hrapavost. Minimalne promjene mogu uzrokovati promjene u interakciji između keramičkog nadomjestka i oralne sredine. Na površini postoje mjesta gdje dolazi do međupovršinske adhezije zbog postojećeg biofilma, plaka, kojem predhodi postojanje pelikule. Kako postoji hrapavost površine na nadomjesku, počinje stvaranje reakcije koja za posljedicu ima daljnje otapanje dijelova nadomjeska i narušavanje morfologije površine. Što je medij kiseliji reakcija je nepovoljnija. Hrapava površina protetskog rada s druge strane omogućuje također nakupljanje plaka i povećava mogućnost nastanka cirkularnog karijesa i različitih oblika gingivitisa (56,57).

U ovom radu, za ocjenu korozijskog ponašanja cirkonij-oksidne keramike primijenjena je i metoda praćenja promjene hrapavosti površine kao posljedice djelovanja agresivnog medija. Dijagrami profila hrapavosti su pokazali značajnije veću dubinu prodiranja korozije (R_z) kod uzorka A3G nakon korozije u odnosu na početno stanje (prije izlaganja korozivnom mediju). Za uzorak A3G parametar hrapavosti R_a prije korozije iznosi $0,27 \mu\text{m}$, a nakon korozije $2,75 \mu\text{m}$, dakle promjena je veća 10 puta. Parametar hrapavosti R_{max} poslije korozije je 17 puta veći u odnosu na početno stanje (prije korozije iznosi $1,33 \mu\text{m}$, a poslije korozije $22,23 \mu\text{m}$). Najveći porast parametra hrapavosti je izmjeren za parametar R_z , i to 20 puta (prije korozije iznosi $1,02 \mu\text{m}$, a poslije korozije $19,89 \mu\text{m}$).

Za uzorke C i A3 prije i poslije korozije promjene parametara hrapavosti iskazane su u nanometrima. Parametri hrapavosti R_a i R_q za uzorke C i A3 prije i poslije korozije se nisu značajno promijenili. Parametar hrapavosti Z_{range} za uzorak C se povećao oko 2 puta (prije korozije iznosi $49,9 \text{ nm}$, a poslije korozije $91,65 \text{ nm}$). Također je izmjereno dvostruko

povećanje parametra hrapavosti Z_{range} za uzorak A3 (prije korozije iznosi 62,2 nm, a poslije korozije 116,9 nm).

Asai je zaključio da nema značajne razlike u mjerenju savojne čvrstoće i poliranih i glaziranih skupina uzoraka različitih silikatnih keramika. Ovi se rezultati podudaraju s prijašnjim studijama gdje glazura nadomjestka nije poboljšala čvrstoću keramičkih materijala (147).

Anusavice navodi da je gubitak mase, kod tri različita staklokeramička sustava izmjeren pri pH vrijednostima 1, 9 i 11, bio najviši pri pH vrijednosti 11 (148).

Mehulić navodi značajnu promjenu hrapavosti površine na glaziranim silikatnim keramikama poslije korozije, parametri hrapavosti određeni su uporabom AFM-a. Rezultati su pokazali da su vrijednosti površinske hrapavosti keramike visoke i variraju značajno za različite načine obrade površine. Glazirana površina glinične keramike je znatno manje hrapava nego neglazirana. U usporedbi s glaziranjem, poliranje neglazirane površine nije dovelo do smanjenja hrapavosti do zadovoljavajuće razine. Nakon uranjanja u korozivni medij prosječna površinska hrapavost (R_a) se smanjila za sve uzorke, a polirani neglazirani uzorak je i dalje imao najviše vrijednosti R_a . Unutar ograničenja ovog istraživanja se zaključilo da se poliranje zubne glinične keramike u usporedbi s glaziranjem nije pokazalo dovoljno učinkovito u postizanju prihvatljive razine površinske hrapavosti (149,150).

U svakom slučaju, hrapavost površine fiksnoprotetskih radova je izuzetno važan podatak jer predstavlja polazište za istraživanje mnogih promjena koje se zbivaju na njoj.

5. ZAKLJUČCI

1. Ispitivanja su obavljena na polikristaliničnoj itrijem stabiliziranoj cirkonij-oksidoj keramici (Y-TZP) homogene strukture (što je potvrđeno PIXE analizom).
2. XRD analizom, prije korozije, utvrđeno je da u uzorku Y-TZP prisutna samo jedna kristalna faza: tetragonalna.
3. Prosječna veličina kristalnog zrna Y-TZP 425 ± 137 nm.
4. Y-TZP pokazuje dobru kemijsku postojanost u ispitivanom korozivnom mediju (uzorci C i A3).
5. Kemijska postojanosti uzoraka Y-TZP provedena je u 4%-tnoj otopini octene kiseline (pH=2,49) pri temperaturi otopine 80°C u vremenu od 16 sati, 192 sati (8 dana), 384 sati (16 dana) i 768 sati (32 dana).
6. U izdvojenim eluatima nakon isteka navedenih vremenskih intervala izmjerena je količina slijedećih iona:
 Si^{4+} , Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} i Zr^{4+} .
7. Iz uzoraka C i A3 skupine su izmjereni izlučeni ioni Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} .
Najviše se izlučilo Fe^{3+} a najmanje Zr^{4+} .
8. Iz uzoraka A3G skupine su izmjereni izlučeni ioni:
 Si^{4+} , Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} i Zr^{4+} .
Najviše se izlučilo Si^{4+} a najmanje Zr^{4+} .
9. Količina eluiranih iona iz uzoraka **A3G** nakon 768 sati (32 dana) opada u slijedećem nizu:
 Si^{4+} ($643 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Na^+ ($346 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Al^{3+} ($101 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Ca^{2+} ($84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) >
 K^+ ($67 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Zn^{2+} ($11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > **Fe^{3+} ($4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)** > Mg^{2+} ($3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) >
 Ba^{2+} ($0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > Sr^{2+} ($0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > **Y^{3+} ($0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)** > **Zr^{4+} ($0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)**.
10. Količina eluiranih iona iz uzoraka **A3** nakon 768 sati (32 dana) opada u slijedećem nizu:
 Fe^{3+} ($0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > **Y^{3+} ($0,062 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)** > **Zr^{4+} ($0,015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)**.
11. Količina eluiranih iona iz uzoraka **C** nakon 768 sati (32 dana) opada u slijedećem nizu:
 Fe^{3+} ($0,14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) > **Y^{3+} ($0,07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)** > **Zr^{4+} ($0,018 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)**.
12. Nakon izlaganja u 4%-tnoj vodenoj otopini octene kiseline masa uzoraka C i A3 je ostala nepromijenjena (mjerenjem mase analitičkom vagom s točnošću od 10^{-5} g), a za uzorak A3G izmjeren je gubitak mase od $2,45 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 0,03$.

13. Najveća brzina korozije i promjena parametara hrapavosti na mikro skali određena je za uzorak A3G što se može pripisati otapanju glazure.
14. Mehanizam odgovoran za korozijske procese izlučivanja iona je kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju.
15. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da koroziji najviše podliježe glazura (amorfne tj. staklaste strukture), kao posljedica kongruentnog otapanja. Uzorci zubne keramike Y-TZP bez glazure najmanje podliježu koroziji, čak nakon 768 sati (32 dana) izloženosti 4 %-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri 80 °C, količina eluiranih iona Fe^{3+} , Y^{3+} i Zr^{4+} je vrlo niska.
16. Promjena parametara hrapavosti (prije i poslije korozije) za uzorke C i A3 izmjerena je na nano skali.
17. Promjena parametara hrapavosti (prije i poslije korozije) za uzorke A3G izmjerena je na mikro skali.
18. Vrijednosti parametara hrapavosti (na mikro skali) pokazuju značajnije veću dubinu prodiranja korozivnog medija (R_{max}) na površini uzorka A3G u određenim područjima nakon izlaganja, u usporedbi s početnim stanjem površine uzorka.
19. Vrijednosti parametara hrapavosti (na nano skali) daleko su manji kod uzoraka C i A3 i time ukazuju na dobru kemijsku postojanost Y-TZP zubne keramike u ispitivanim uvjetima.
20. Vrijednosti tvrdoće ($HV3$) uzoraka C i A3 prije i poslije korozije nisu se značajno promijenile.
21. Na ispitivanim uzorcima C i A3 zubne keramike uočena je promjena izmjerene tvrdoće s primijenjenim opterećenjem.
22. Uočen je pad "prividne" (izmjerene) tvrdoće s povećanjem primijenjene sile.
23. Meyerov indeks n iznosio je 1,887 za uzorak C te 1,873 za A3, što također potvrđuje prisutnost normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću.
24. Uočeno je da uzorak zubne keramike s dodatkom boje A3 ima nešto veću i "prividnu" i "stvarnu" tvrdoću prema Vickersu od uzorka bez dodatka boje.
25. XRD analizom je utvrđeno da tijekom procesa korozije dolazi do djelomične transformacije ZrO_2 faze iz tetragonalne u monoklinsku.

6. LITERATURA

1. King A. Ceramic Technology and Processing. Delhi: William Andrew Pu; 2005.
2. Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika. Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; 2005.
3. Reed J. Principles of Ceramics Processing. New York: John Wiley & Sons Inc; 1995.
4. Brune D. Metal release from dental biomaterials. Biomater. 1986;7(3):163-75.
5. Kelly J, Nishimura I, Campbell S. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent. 1996;75(1):18-32.
6. Krishna J, Kumar V, Savadi R. Evolution of metal-free ceramics. J Indian Prosthodont Soc. 2009;9:70-5.
7. http://edoc.ub.unimuenchen.de/5500/1/Pammersperger_Ralf.pdf
8. Kukiattrakoon B, Hengtrakool C, Kedjarune-Leggat U. Elemental release and surface changes off fluorapatite leucite porcelain upon immersion in acidic agents. J Dent Sci. 2010;5:189-200.
9. Cheung K, Darvell B. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. Dent Mater. 2002;18:163-73.
10. Jones D, Wilson H. Porosity in dental ceramics. Br Dent J. 1975;138(1):16-21.
11. Cheung K, Darvell B. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. Dent Mater. 2002;18:163-73.
12. Mehulić K. Keramički materijali u stomatološkoj protetici. Zagreb: Školska knjiga; 2010.
13. Suvin M. Totalna proteza. 7th ed. Zagreb: Školska knjiga; 1988.
14. Foser H. Philosophie und Entwicklung moderner Konfektionszähne. Dental Spectrum. 1999;15:185-95.
15. Taylor J. History of Dentistry: A Practical Treatise for the Use of Dental Students and Practitioners. Philadelphia: PA: Lea & Febiger; 1922:142-56.
16. Asgar K. Casting metals in dentistry: past-present-future. Adv Dent Res. 1998;2(1):33-43.
17. Kelly J, Nishimura I, Campbell S. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent. 1996;75:18-32.
18. Powers J, Sakaguchi R. Craig's Restorative Dental Materials. St. Louis: MO: Mosby Elsevier; 2006:444.
19. Wagner W, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. J Prosthet Dent. 1996;76(2):140-4.

20. Ariko K. Evaluation of marginal fitness of tetragonal zirconia polycrystal all-ceramic restorations. *Kokubyo Gakkai Zasshi*. 2003;70(2):114-23.
21. Marquardt P, Strub J. Survival rates of IPS Empress 2 all-ceramic crowns and fixed partial dentures: results of a 5-year prospective clinical study. *Quintt*. 2006;37(4):253-9.
22. <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/06Keramike.pdf>.
23. Rahaman M. *Ceramic Processing and Sintering* (2ed), New York:M. Becker; ISBN 9780824795733,1995.
24. Anusavice K. *Phillip's Science of Dental Materials*. 11th ed. St. Louis: Elsevier Science; 2003.
25. Kunzelmann K, Kern M, Pospiech P, Raigrodski A, Strassler H, Mehl A. et. al. All-Ceramic at a Glance. Introduction to indications, material selection, preparation and insertion of all-ceramic restorations. *Ettlingen: Soc Dent Cer*; 2006;32:45-93.
26. <http://sr.scribd.com/doc/52902741/06-Keramike>
27. Binns D. The chemical and physical properties of dental porcelain. *Dental Ceramics, Proc. 1st Int. Symp. on Ceramics, held in New Orleans, April 1982*.
28. Bernardo E, Doyle J, Hampshire S. Sintered feldspar glass–ceramics and glass–ceramic matrix composites. *Ceram Internat*.2008;34(8):2037–42.
29. <http://www.denticsd.com/zahnersatz/materialien/>. [Accessed 26 March 2011].
30. <http://www.medunigraz.at/zahnklinik/Download/AdhaesivskriptEndfassung.pdf>.
31. <http://www.vita-vip.com/en/dentaltechnicians/materials/products/veneering-ceramics>.
32. http://www.vita-zahnfabrik.com/resourcesvita/shop/cs/cs_3055569.pdf.
33. http://www.vitazahnfabrik.co/resourcesvita/shop/en/en_3052150.pdf.
VITAProductsforCEREC®/inLab@[online].Availablefrom: [Accessed 26 April 2011].
34. <http://www.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/9808/IPS+emax+Press>.
35. <http://www.zirkonzahn.com/assets/files/anleitungen-informationen-studien/EN-The-Steger-Method-for-dental-abrasive-measurements-web.pdf>
36. <http://www.glidewell dental.com/lab/services/bruxzir.aspx>
37. <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv>
38. http://www.fraestechnik.info/DCS_NAV.HTM
39. Filser F, Knocher P, Gauckler L, Lüthy H, Schärer P. Vollkeramischer Zahnersatz in Seitenzahnbereich. *Quint Zahntech*. 2002;28(2):48-60.

40. Boukis N, Claussen N, Ebert K, Janssen R, Schacht M. Corrosion screening tests of high-performance ceramics in supercritical water containing oxygen and hydrochloric acid. *J Europ Cer Soc.* 1997;17(1):71-6.
41. Clarke I at. Current Status of Zirconia Used in Total Hip Implants. *J Bone Joint Surg Am.* 2003;85(4):73-84.
42. Swab J. Low temperature degradation of Y-TZP materials. *J Mater Sci.* 1991;26:6706–14.)
43. Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010; 26: 807–20.
44. Lawson S, Gill C, Dransfield G. The effects of copper and iron oxide additions on the sintering and properties of Y-TZP. *J Mater Sci.* 1995;30(12):3057-60.
45. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=alumina_ceramics.
46. <http://www.mestomladih.si/povezujemo-z-gospodarstvom/institut-jozef-stefan/1752>
47. <http://www.vita-vip.com/en/dental-technicians/materials/history/>.
Vita In-Ceram® Professionals - Dental Technicians - Materials-History:
48. http://www.vitazahnfabrik.com/resourcesvita/shop/en/en_3051504.pdf.
Dentics Dental Clinic. <http://www.denticsd.com/zahnersatz/materialien/>.
49. http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika_korema92.pdf
50. Požar H. Tehnička enciklopedija. Zagreb: Grafički zavod Hrvatske; 1987.
51. https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:4dShVHoyyPIJ:www.pfst.hr/~ivujovic/stare_stranice/ppt/pred14.ppt+korozija,+keramika&hl=hr&gl=hr&pid=bl&srcid=ADGEESjT1vEdnCGolxeInPK3jR9OyjPu1ynRjB1J6jPYPLj1B9PH9d4Shfzumq2q7hjXVWt0dCLxAcDyfuJV6mlYqRNfVdRPINI8BTZsn_exqWxqV-bO7jOr4IrqNjNWaTHzt8yuSOJX&sig=AHIEtbTWgl0hU4rqmffdkKEWB656ETrFBg
52. Alfirević i sur. *Praktičar 2-Strojarstvo*. Zagreb:Školska knjiga; 1971.
53. Ćurković L, Fudurić M, Jelača M, Kurajica S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Sci.* 2008;50(2):872-8.
54. Clark D, Zaitos K. *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*. NY:Noyes Publications;1992.
55. http://www2.hawaii.edu/~mcooney/oest740/Biocorrosion_ppt.pdf
56. http://www.argentumsolutions.com/wiki/en/Pitting_Corrosion
57. <http://ceroart.revues.org/1561>
58. Clarke IC. Metastable nature of zirconia femoral heads from a 20-year perspective of clinical and simulator wear studies. In *Seminars in Arthroplasty*. 2006;(17) 3:165-78.

59. Medvedovski E. Influence of corrosion and mechanical loads on advanced ceramic components. *Ceram Internat*. 2013;39(3):2723–41.
60. Fischer H, Schäfer M, Marx R. Effect of surface roughness on flexural strength of veneer ceramics. *J Dental Research*. 2003;82(12):972-5.
61. De Jager N, Feilzer A, Davidson C. The influence of surface roughness on porcelain strength. *Dental Mater*. 2000;16(6):381-8.
62. Wright M, Masri R, Driscoll C, Romberg E, Thompson G, Runyan D. Comparison of three systems for the polishing of an ultra-low fusing dental porcelain. *J Prosthet Dent*. 2004;92(5):486-90.
63. <http://www.guani360.com/product-391.html>
64. Nel A, Mädler L, Velegol D, Xia T, Hoek E, Somasundaran P, Klaessig F, Castranova V, Thompson M. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. *Nat Mater*. 2009;8(7):543-57.
65. Onisei D, Feier I, Rusu I, Stratul S. The Biofilm: Formation and Removal. *Timisoara Medical J*. 2008;58(1):111-7.
66. Bremer F, Grade S, Kohorst P, Stiesch M. In vivo biofilm formation on different dental ceramics. *Quintessence Int*. 2011;42(7):565-74.
67. Rekow E, Silva N, Coelho P, Zhang Y, Guess P, Thompson V. Performance of dental ceramics: challenges for improvements. *J Dent Res*. 2011;90(8):937-52.
68. von Fraunhofer J, Loewy Z. Factors involved in microbial colonization of oral prostheses. *Gen Dent*. 2009;57(2):136-43.
69. Allaker R. The Use of Nanoparticles to Control Oral Biofilm Formation. *J Dent Res*, 2010;89(11):1175-86.
70. <http://www.cdeworld.com/courses/4565>.
71. Chinn R. *Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic. Microstructures*, ASM Internat Am Cer Soc. 2002.
72. http://www.mup.hr/UserDocsImages/PA/onkd/3_4_2007/mrsic_zugaj.pdf
73. Sachdeva V, Singh V, Jha S, Gupta A. Scanning electron microscopy (SEM). *J Innovat Trends In Pharmaceutical Scienc*. Article in press.
74. [http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:32D5AMQf3QMJ:scholar.google.com/+Scanning+Electron+Microscopy+\(SEM&hl=hr&as_sdt=0&as_vis=1](http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:32D5AMQf3QMJ:scholar.google.com/+Scanning+Electron+Microscopy+(SEM&hl=hr&as_sdt=0&as_vis=1).
75. <http://baltazar.irb.hr/hr/usluge/mikroskop-atomskih-sila-nanoskop-173>
76. http://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=50

77. <http://www.alu.unizg.hr/dokumenti/PDF/Instrumentalna%20analiza%20-%20Desnica.pdf>
78. <http://www.worldoftest.com/tr200.htm>
79. http://data.sfb.rs/sftp/povrsinskaobrada/vezbe/zadatak_1.pptx
80. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/X-ray%204%20godina.pdf>
81. http://www.fizika.unios.hr/~ilukacevic/dokumenti/materijali_za_studente/afs/7_AES_PIXE.pdf
82. <http://vident.com/products/shade-management/vita-classical-previously-the-lumin-vacuum-shade-guide/>
83. Baršić G. Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina. [predavanje]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2012.
84. http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html
85. Ćurković L, Rede V, Grilec K. Indentation Size Effect on the Hardness of Silicon Carbide Ceramics. *Kemija u industriji*. 2010; 59(10):483-8.
86. Ćurković L, Lalić M, Šolić S. Analysis of the indentation size effect on the hardness of alumina ceramics using different models. *Kovove Materialy - Metallic Materials*. 2009;47(2):89-93.
87. Ren X, Hooper R, Griffiths C, Henshall J. Indentation size effect in ceramics: Correlation with H/E. *J Mater Science Lett*. 2003;22(15):1105-6.
88. Gong J, Wu J, Guan Z. Analysis of the indentation size effect on the apparent hardness for ceramics. *Mater Lett*. 1999;38:197–201.
89. Sebastian S, Khadar M. Microhardness indentation size effect studies in 60B2O3-(40-x)MCl2 and 50B2O3-(50-x)PbO-xMCl2 (M=Pb, Cd) glasses. *J. Mater. Sci*. 2005;40:1655-9.
90. Ren X, Hooper R, Griffiths C, Henshall J. Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E. *J. Mater. Sci. Lett*. 2003;22:1105-6.
91. Gong J, Wu Z, Guan Z. Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 1999;19:2625–31.
92. Kolemen U. Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB₂ superconductors using different models. *J Alloys Compd*. 2006;425:429-35.
93. Li R, Bradt C. The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals. *J Mater Sci*. 1993;28:917-26.

94. Gong J, Li Y. An energy-balance analysis the size effect in low-load hardness testing; *JMaterScic.* 2000;35:209-13.
95. McCabe J, Yan Z, Al Naimi O, Mahmoud G, Rolland S. Smart materials in dentistry. *Aust Dent J.* 2011;56:3-10.
96. Herrera J, Lyons M, Johnson L. Saliva: its role in health and disease. *J Clinic Gastroenterol.* 1988;10(5):569.
97. Èstkova K, Hadraba J. Hydrothermal ageing of tetragonal zirconia ceramics. *Ceram Silikáty.* 2004;48(3):85-92.
98. Kohorst P, Dittmer MP, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. *Acta Biomater.* 2008;4(5):1440-7.
99. http://wiki.answers.com/Q/How_many_times_do_you_swallow_in_a_day
100. <http://www.bruxzir.com/features-bruxzir-zirconia-dental-crown/>
101. Amat N, Muchtar A, Yahaya N, Ghazali M. A Review of Zirconia as a Dental Restorative Material. *Austral J Basic Appl Sci.* 2012;6(12):9-13.
102. Gutiérrez-Mora F, Domínguez-Rodríguez A, Jiménez-Melendo M. Plasticity of nanocrystalline yttria-stabilized tetragonalzirconia polycrystals. *J Europ Ceram Soc.* 2002;22(14):2615-20.
103. Fisher A, Goodall P, Hinds M, Nelms S, Penny D. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. *JAnalytic Atomic Spectrometry.* 2003;18(12):1497-528.
104. Al Dohan H, Yaman P, Dennison J, Razzoog M, Lang B. Shear strength of core-veneer interface in bi-layered ceramics. *J Prosthet Dent.* 2004;91:349-55.
105. Mosharraf R, Rismanchian M, Savabi O, Ashtiani AH. Influence of surface modification techniques on shear bond strength between different zirconia cores and veneering ceramics. *J Adv Prosthodont.* 2011;3:221-8.
106. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/Veneering ceramic composites. *Dent Mater.* 2008;27:448-54.
107. Choi B, Han J, Yang J, Lee J, Kim S. Shear bond strength of veneering porcelain to zirconia and metal cores. *J Adv Prosthodont.* 2009;1:129-35.

108. McLaren E, Giordano R. Zirconia-based ceramics: material properties, esthetics and layering techniques of a new veneering porcelain, VM9. *Quintessence Dent Technol.* 2005;28:99-111.
109. Turp V, Tuncelli B, Sen D, Goller G. Evaluation of hardness and fracture toughness, coupled with microstructural analysis, of zirconia ceramics stored in environments with different pH values. *Dent Mater J.* 2012;31(6):891-902.
110. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999;20(1):1-25.
111. Sato T, Shimada M. Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water. *J American Ceram Soc.* 1985;68(6):356.
112. Yasuda K, Goto Y, Takeda H. Influence of Tetragonality on Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation during Hydrothermal Aging in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings. *J Am Cer Soc.* 2001;84(5):1037-42.
113. Kingery W, Bowen H, Uhlmann D. *Introduction to Ceramics.* New York: John Wiley & Sons; 1976.
114. Junpoom P, Kukiattrakoon B, Hengtrakool C. Flexural strength of fluorapatite-leucite and fluorapatite porcelains exposed to erosive agents in cyclic immersion. *J Applied Oral Science.* 2010;19(2):95-9.
115. Muñoz-Tabaresa J, Jiménez-Piquéa E, Angladaa M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Materialia.* 2011;59(2):473–84.
116. Marro F, Angladaa M. Strengthening of Vickers indented 3Y-TZP by hydrothermal ageing. *J European Ceram Soc.* 2012;32(2):317–24.
117. Ardlin B. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater.* 2002;18:590-5.
118. Krasnyi B, Tarasovski V, Rakhmanova E, Bondar V. Chemical resistance of ceramic materials in acids and alkalis. *Glass and Ceramics.* 2004;61 (9-10):227-339.
119. Perdigao J. et al. Erratum to: Degradation of dental ZrO₂ based materials after hydrothermal fatigue. Part I: XRD, XRF, and FESEM analyses. *Dent Mater J.* 2012;31 (2):256-65.
120. Manicone P, Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007;35:819–26.

121. Milleding P, Karlsson S, Nyborg L. On the surface elemental composition of non-corroded and corroded dental ceramic materials in vitro. *J Mater Sci Mater Med.* 2003;14(6):557-66.
122. Milleding P, Wennerberg A, Alaeddin S, Karlsson S, Simon E. Surface corrosion of dental ceramics in vitro. *Biomater.* 1999; 20 (8): 733-46.
123. Tang X, Tan Z, Nakamura T, Yatani H. Effects of aging on surface textures of veneering ceramics for zirconia frameworks. *J Dent.* 2012;40(11):913-20.
124. Boukis N, Claussen N, Ebert K, Janssen R, Schacht M. Corrosion screening tests of high-performance ceramics in supercritical water containing oxygen and hydrochloric acid. *J Europ Ceram Soc.* 1997;17(1):71-6.
125. Schacht et al. Corrosion of zirconia ceramics in acidic solutions at high pressures and temperatures. *Journal of the European Ceramic Society.* 1998;18(16):2373-6.
126. Jones FH. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surface Science Reports.* 2001;42(3–5):75–205.
127. Zhou Z, Zheng J. Tribology of dental materials: a review. *J PhysD.*2008;41:11.
128. Sabrah A et al. Full-contour Y-TZP ceramic surface roughness effect on synthetic hydroxyapatite wear. *Dental Material.* Available online 6 April 2013. In Press.
129. https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:sad_AvaklskJ:xa.yimg.com/kq/groups/23083192/491534424/name/CERAMIC%20BRESTORATIONS.doc+&hl=hr&gl=hr&pid=bl&srcid=ADGEEShp01ReaTpRV33zd44Fjaxec1qJ8RWDbGC19LAL1d_GNSjb0c2WgWwHQ3px1e_tz2GBtagMlglOIp7p4RTh4jZrSGcrc0bau8ENYXGZGEgY9yAUGXD1GNp0sD8jZpUJ9HEaYcU6&sig=AHIEtbRueFntspf_D6k0Aev4lz2ICT53LA
130. Fang Q, Sidky P. Erosion and corrosion of PSZ-zirconia and the t–m phase transformation. *Wear.* 1999;233–235:615–22.
131. Mayoral M, Andrésa J, Bonaa M, Higuera V, Belzunce F. Yttria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by Raman mapping. *Surface and Coatings Technolog.* 2008;202(21):5210-6.
132. Pierce L, Goodkind R. A status report of possible risks of base metal alloys and their components. *J Prosthet Dent.* 1989;48:234-7.
133. Messer R, Lockwood P, Wataha J, Lewis J, Norris S, Bouillaguet S. In vitro cytotoxicity of traditional versus contemporary dental ceramics. *J Prosthet Dent.* 2003. 90(5):452-8.

134. Brackettemail M, Lockwood P, Messer R, Lewis B, Bouillaguet S, Wataha J. In vitro cytotoxic response to lithium disilicate dental ceramics. *Dental Materials*. 2008;24(4):450-6.
135. Jakovac M, Živko-Babić J, Ćurković L, Aurer A. Measurement of ion elution from dental ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2006;26:1695-700.
136. Jakovac M, Živko-Babić J, Ćurković L, Pandurić J, Jerolimov V. Application of ion chromatography for monitoring the chemical stability of dental ceramics, in acid solution. *Acta Stomatol Croat*. 2002;36:85-92.
137. Živko-Babić J, Ćurković L, Ivaniš T, Pandurić J, Bronić D. Chemical stability of feldspatic and hydrothermal ceramics, In Proceeding of 24th Annual Conference EPA 2000;93.
138. Anusavice K. Degradability of dental ceramics, *Adv Dent Res*. 1992;6:82-9.
139. Gelenberg A, Kane J, Keller M, Lavori P, Rosenbaum J, Cole K. Comparison of standard and low serum levels of lithium for maintenance treatment of bipolar disorder. *N Engl J Med*. 1989;321:1489-93.
140. Gelenberg A, Wojick J, Falk W, Coggis C, Brotman A, Rosenbaum J. Effects of lithium on the kidney. *Acta Psychiatr Scand*. 1985;75:29-34.
141. Živko-Babić J, Lisjak D, Ćurković L, Jakovac M. Estimation of chemical resistance of dental ceramics by neural network. *Dent Mater*. 2008;24:18-27.
142. Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Sōmiya S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. *J Mater Sci Lett*. 1987;6 (4):465-7.
143. Kimel R, Adair J. Aqueous degradation and chemical passivation of Ytria-tetragonally-stabilized zirconia at 25°C. *J American Ceram Soc* 2002;85(6):1403-8.
144. Kimura, Y. Wear Corrosion Characteristics of Various Biomedical Materials in Quasi-Human Body Environment. In ECF17, Brno 2008.
145. http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC8QFjAC&url=http%3A%2F%2Fservices.elsevier.com%2FSDWebExport%2Fexport%2Ffigure%2FS0272884212008905%2F1-s2.0-S0272884212008905-gr2.jpg%2Fppt&ei=aCyqUc6bHYWNtAa6_YCQBg&usg=AFQjCNEELpntUjeD44TV_DAOD3ZUmrAxHw
146. Vonk V, Khorshidi N, Stierle A, Dosch H. Atomic structure and composition of the yttria-stabilized zirconia surface. *Surface Science*. 2013. Article in press

147. Asai T. et al. Effect of overglazed and polished surface finishes on the compressive fracture strength of machinable ceramic materials. *Dent Mater J.* 2010;29(6):661-7.
148. Anusavice K, Zhang Z. Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics. *Dent Mater.* 1997;13(1):13-9.
149. Mehulić K, Svetličić V, Vojvodic D, Šegota S, Schauperl Z, Runje B. Surface structural changes of feldspathic ceramics before and after immersion in corrosive medium using Atomic Force Microscopy. *Materials Testing.* 2010;4:234-40.
150. Mehulić K. et al. A study of the surface topography and roughness of glazed and unglazed feldspathic ceramics. *Coll Antropol.* 2010;34(1):235-8.

7. PRILOG



4141 MacArthur Blvd., Newport Beach, CA 92660

Date: 08 February 2011

Subject: BruxZir Grain Size Analysis

Grain size analysis of BruxZir Zirconia dental ceramic was performed using SEM micrographs. The grain size was determined using the Abrams Three-Circle Intercept Procedure in accordance with ASTM Standard E112-96 (2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. When considering the grain size, the findings reported here are the average grain diameters for the ceramic. Characterization of the MP1 microstructure was performed using a JEOL JSM-6400F Scanning Electron Microscope (SEM).

BHT 2.0 Lot Number: B9661

ASTM Standard: E112-96 (2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size

Etch Parameters: 1180°C for 12 minutes

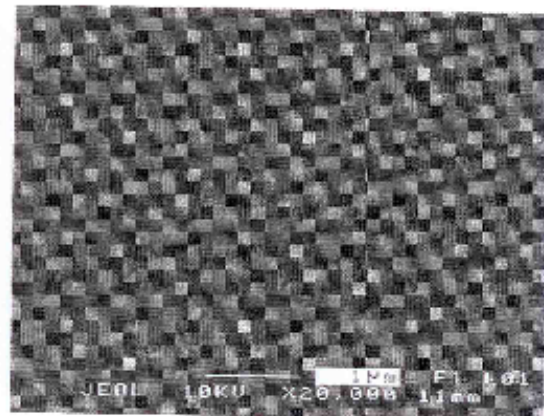
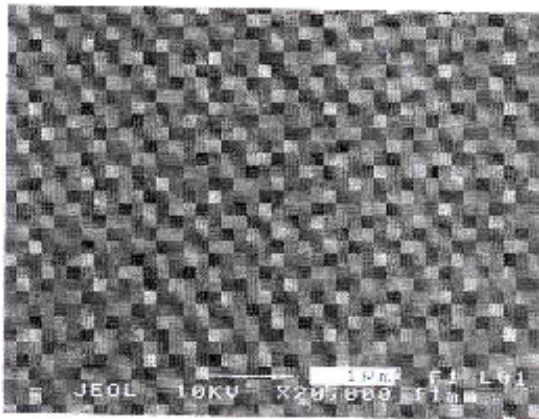
Average Grain Size: 0.440 μm

95% Confidence

Interval, 95%CI: 1.017E-05

Percent Relative

Accuracy, %RA: 2.603



Date: February 8th, 2011

Test run by: Frank Jimenez

Reviewed by:

Robin A. Carden
Sen. Dir. Research & Development
Glidewell Laboratories

8. ŽIVOTOPIS

Sanja Štefančić rođena je 29. lipnja 1975. u Zagrebu, gdje je završila osnovnu školu "Ivan Filipović" i jezičnu 16. Gimnaziju. U razdoblju od 1995. do 2001. studira na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te se nakon završenog stažiranja zapošljava u Hitnoj stomatološkoj službi u Zagrebu do 2007. godine. Za znanstvenoistraživački rad pod mentorstvom prof. dr. sc. Asje Čelebić dobiva Rektorovu nagradu 1998. godine. Magistrira 2007. godine pod mentorstvom prof. dr. sc. Vere Njemirovskij. Znanstveni suradnik na projektu "Istraživanje keramičkih materijala i alergija u stomatološkoj protetici" (065-0650446-0435), voditeljice prof. dr. sc. Ketij Mehulić postaje 2008. godine i tada upisuje doktorski studij na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ketij Mehulić i prof. dr. sc. Lidije Ćurković s Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Specijalistički ispit iz stomatološke protetike polaže 2011. godine na Klinici za stomatologiju KBC Zagreb u Zagrebu. Aktivno predaje i sudjeluje na domaćim i međunarodnim znanstvenim i stručnim kongresima i tečajevima. Aktivan je član i glavni tajnik međunarodne organizacije "Interdisciplinarne grupe za funkcijsku dijagnostiku i terapiju" (*IGFDT*). Autorica je nekoliko znanstvenih i stručnih radova. Služi se njemačkim, engleskim i talijanskim jezikom. Živi i radi u "Stomatološkoj poliklinici Zagreb" u Zagrebu.

Popis radova:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. Milardović S, Viskić J, Štefančić S, Rener Sitar K, Vojvodić D, Mehulić K. Oral Hygiene and Gingival Health in Patients with Fixed Prosthodontic Appliances. Coll Antropol. 2012;1:213-20.
2. Mehulić K, Kevilj Gospić R, Dundjer A, Škrinjarić T, Štefančić S, Vojvodić D, Perinić M. Optoelectronic Pantography Diagnostics of Temporomandibular Disorders in Patients with Bruxism. Coll Antropol. 2009;3:849-56.
3. Stipetić J, Čelebić A, Baučić I, Lazić B, Komar D, Bratolić V, Čatić A, Štefančić S. Analysis of occlusal contacts in different types of prosthodontic appliances, Eichner classifications, presence RCP-ICP slide and tipe of occlusion. Coll Antropol. 2001; 25(1):311-6.

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. Štefančić S, Ćurković L, Baršić G, Majić-Renjo M, Mehulić K. Investigation of glazed Y-TZP dental ceramics corrosion by surface roughness measurement. Acta stomatol Croat. 2013;47(2):163-8.
2. Mehulić K, Lauš-Šošić M, Schauperl Z, Vojvodić D, Štefančić S. Influence of cast surface finishing process on metal-ceramic bond strength. Med glasnik. 2009;(6)2:235-42.

Ostali radovi u drugim časopisima:

1. Badel T, Štefančić S, Podoreški D, Kevilj Gospić R. Temporomandibularni poremećaj uzrokovan sportskom traumom–prikaz slučaja. Acta stomatol Croat. 2009;363-4 (poster, domaća recenzija, sažetak, stručni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Kevilj Gospić R, Štefančić S, Petričević J, Vidović N. Dijagnostika TMD poremećaja kod pacijenta s bruksizmom optoelektroničkom pantografijom. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, stručni).
2. Štefančić S, Mehulić K, Ćurković L, Kevilj Gospić R. Zubne Keramike - Gdje, Kada, Kako? (poster, međunarodna recenzija, sažetak, stručni).

3. Štefančić S, Njemirovskij V, Brkić H, Kern J. Dental Age determination Using Incremental Lines // 4th International Congress of the Croatian Dental Society, Zagreb, Croatia, November 13 - 15, 2008. 369.
(poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
4. Štefančić S, Njemirovskij V, Brkić H, Kern J.
Određivanje dentalne starosti inkrementnim linijama // Abstracts of the 4th International Congress of the Croatian Dental Society CMA; u: Acta stomatol Croat.

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

1. Štefančić S. Postava umjetnih zuba na mobilnim nadomjescima s obzirom na međučeljusne odnose.
(pozvano predavanje, neobjavljeni rad, stručni).
2. Štefančić S. Izbor umjetnih zuba za mobilne proteze.
(pozvano predavanje, neobjavljeni rad, stručni).
3. Štefančić S. Stomatološka protetika osoba starije životne dobi.
(pozvano predavanje, neobjavljeni rad, stručni).

Magistarski radovi

1. Štefančić Sanja. Određivanje dentalne starosti inkrementnim linijama. Zagreb: Stomatološki fakultet, 20.09.2007., 80 str. Voditelj: Prof. dr.sc Vera Njemirovskij.