Utjecaj obrade površine cirkonij-oksidne keramike na veznu čvrstoću obložne keramike

Bergman Gašparić, Lana

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:581576

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb School of Dental Medicine Repository

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

STOMATOLOŠKI FAKULTET

Lana Bergman Gašparić

UTJECAJ OBRADE POVRŠINE CIRKONIJ-OKSIDNE KERAMIKE NA VEZNU ČVRSTOĆU OBLOŽNE KERAMIKE

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013.

UNIVERSITY OF ZAGREB

SCHOOL OF DENTAL MEDICINE

Lana Bergman Gašparić

EFFECT OF ZIRCONIA SURFACE TREATMENTS ON THE SHEAR BOND STRENGTH OF VENEERING CERAMICS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

STOMATOLOŠKI FAKULTET

LANA BERGMAN GAŠPARIĆ

UTJECAJ OBRADE POVRŠINE CIRKONIJ-OKSIDNE KERAMIKE NA VEZNU ČVRSTOĆU OBLOŽNE KERAMIKE

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. Ketij Mehulić

Zagreb, 2013.

Rad je izrađen na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Voditelj rada: prof.dr.sc. Ketij Mehulić, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Lektor hrvatskog jezika: Petra Dolanjski, magistra edukacije hrvatskoga jezika i književnosti,
Alberta Bazale 4, 10 000 Zagreb.

Lektor engleskog jezika: Martina Rožić, prof. engleskog i talijanskog jezika,
Lastovska 6, 10 000 Zagreb.

Rad sadrži: 106 stranica,
59 slika
16 tablica
1 CD

Najljepše se zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Ketij Mehulić na velikoj pomoći, strpljenju i lijepim riječima za vrijeme pisanja disertacije.

Zahvaljujem se i prof.dr.sc. Zdravku Schauperlu te prof.dr.sc. Domagoju Glavini na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada.

Velika hvala mojim roditeljima, Slavenu i cijeloj obitelji na ljubavi, strpljenju i podršci.

Rad je napravljen u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta „Istraživanje keramičkih materijala i alergija u stomatološkoj protetici“ (065-0650446-0435), financiranog od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa.

SAŽETAK

Delaminacija i *chipping* obložne keramike najčešći su uzroci neuspjeha terapije cirkonij-oksidnim nadomjescima. Cilj je ovog istraživanja provjeriti utjecaj raznih načina obrade površine cirkonij-oksidne keramike na veznu čvrstoću s obložnom keramikom. U istraživanju su korišteni blokovi Y-TZP IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein), koji su sinteriranjem dostigli dimenzije 10x10x10 mm koje su odgovarale istraživanju. Ukupno dvadeset i četiri bloka podijeljeno je u četiri skupine koje su bile podvrgnute različitim načinima obrade. Svi uzorci su nakon sinteriranja polirani dijamantnim brusnim sredstvima te očišćeni etanolom i vodenom parom. Druga skupina uzoraka dodatno je pjeskarena česticama Al_2O_3. Na uzorke treće skupine, nakon pjeskarenja, napečeno je vezno sredstvo Zir liner (Ivoclar Vivadent). Uzorcima četvrte skupine dodano je regeneracijsko pečenje. Površine uzoraka snimljene su SEM-om. Hrapavost površine uzoraka izmjerena je profilometrom. Nakon obrade površine na uzorke je napečena obložna keramika za slojevanje IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent) dimenzija 10 x 5 x 2 mm. Vezna čvrstoća testirana je kidalicom. Dobiveni rezultati su obrađeni slijedećim statističkim analizama: deskriptivna statistička analiza, one-way ANOVA te post-hoc testovi po Sheffeu u programu SPSS. Najveće vrijednosti vezne čvrstoće zabilježene su kod uzoraka 2. skupine, a najmanje prosječne vrijednosti vezne čvrstoće zabilježene su kod uzoraka 4. skupine. Najveće srednje vrijednosti srednje hrapavosti površine (Ra) i najveće Z vrijednosti zabilježene su kod uzoraka 3. skupine. Veća hrapavost površine pospješuje veznu čvrstoću, dok ju primjena veznog sredstva oslabljuje.

SUMMARY

Objectives: Delamination and chipping of veneering porcelain in zirconia FPDs are described as the most frequent failure reasons. The aim of the study was to assess the effect of different surface treatments on shear bond strength (SBS) of veneering ceramics to zirconia core.

Materials and methods: Presintered Y-TZP IPS e.max ZirCAD blocks (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Lichtenstein) were used for this study. While sintering to full density in the Programat S1 furnace (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Lichtenstein) during 6 hours at the temperature of 1500°C, the blocks gained dimensions of 10x10x10 mm needed for the study, so CAD/CAM grinding was not necessary. Total number of 24 zirconia core-veneer samples were divided in four groups and prepared according to the following procedures. All samples were ground under water spray cooling with a 90 µm grit diamond bur in handpiece (Komet, Salzburg, Austria). Surface grinding was performed at maximum revolutions/min (200,000 rpm) and with minimal pressure to ensure a consistent grinding speed. The cubes were cleaned with 70% ethanol using cotton and pellets, and then they were steam cleaned during 10 seconds and air dried. The samples from the second group were ground and sandblasted (Renfert duo pro, GmbH, Hilzingen, Germany) with 110 µm Al_2O_3 particles (Cobra; Renfert, GmbH, Hilzingen, Germany) at 2.5 bar pressure for a period of 5 seconds, steam-cleaned and air-dried. The third group samples were ground, sandblasted and a liner was additionally applied. Samples from the fourth group were ground, sandblasted, surface treated with the liner and regeneration fired (15 min/1000 °C). All samples were submitted to SEM analysis (TESCAN VEGA TS. 5136LS, Tescan, Brno, Czech Republic). Measurement of surface roughness was performed using the Stylus instrument Perthometer S8P (Perthen, Mahr, Göttingen, Germany). After surface treatments the samples were veneered with e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) in dimensions of 10x5x2 mm. After the veneer porcelain was sintered to zirconia cubes, each sample was embedded in the customized polytetrafluoroethylene (PTFE) moulds using the PMMA resin AcryFix (Struers Co, Ballerup, Denmark) to allow shear bond testing. The samples were inserted in the holder of the universal testing machine (model LRX, Lloyd Instruments, Fareham, Great Britain) which had the same diameter as the above mentioned moulds, with the core-veneer interface

positioned at the level of the jig. Shear force was applied as close as possible to the veneer-core interface at a crosshead speed of 1 mm/min until fracture occurred. Load deflection curves and ultimate load to failure were recorded automatically and displayed by the computer software of the testing machine (Nexygen, Lloyd Instruments, Fareham, Great Britain). Statistical analysis was performed using SPSS statistical package (version 17.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Results were analysed using one-way ANOVA and Scheffe`s post-hoc tests.

Results: The highest shear bond strength values were recorded in the second group (ground and sandblasted samples) and the lowest in the fourth group (ground, sandblasted, treated with liner and regeneration fired samples). Highest mean roughnes (Ra) and Z values (the distance from the highest to the lowest point of measurement along the observed line) were recorded in the third group of samples which were ground, sandblasted and treated with liner.

Conclusion: Surface roughness enhances the bond strenght between zirconia core and veneering ceramics while it is decreased by application of liner.

KLJUČNE RIJEČI

vezna čvrstoća, cirkonij-oksidna keramika, obložna keramika, obrada površine

SADRŽAJ:

1. UVOD **1**

1.1. Povijesni razvoj keramičkih sustava **4**

1.2. Keramički materijali **7**

1.2.1. Struktura keramike **9**

1.2.1.1. Kemijske veze **10**

1.2.1.2. Struktura silikata **10**

1.2.1.3. Struktura stakla **11**

1.2.2. Mikrostruktura keramike **11**

1.2.2.1. Uzroci loma keramike **11**

1.2.3. Postupci proizvodnje keramike **12**

1.2.4. Podjela keramičkih materijala **15**

1.3. Svojstva keramike **18**

1.3.1. Optička svojstva **18**

1.3.2. Mehanička svojstva **19**

1.4. Zubna keramika **20**

1.4.1. Sastav i struktura zubne keramike **20**

1.4.1.1. Silikatne keramike **20**

1.4.1.1.1. Glinične keramike **21**

1.4.1.1.2. Staklokeramika **22**

1.4.1.2. Oksidne i neoksidne keramike **23**

1.5. Cirkonij **25**

1.6. Cirkonij-oksidna keramika **29**

1.6.1. Starenje cirkonij-oksidne keramike **32**

1.6.2. Cirkonij-oksidna keramika u stomatologiji **34**

1.6.2.1. Biokompatibilnost cirkonij-oksidne keramike **34**

1.6.2.2. Estetski aspekti cirkonij-oksidne keramike **35**

1.6.3. Strojna obrada cirkonij-oksidne keramike **35**

1.6.3.1. Cercon **35**

1.6.3.2. Cerec **38**

1.6.3.3. Everest **40**

1.6.3.4. Lava **42**

1.6.4. Klinički tijek izrade nadomjeska iz cirkonij-oksidne keramike **43**

1.7. Površine i njihov dodir **44**

1.7.1. Metode testiranja mehaničkih svojstava dvoslojnih sustava **49**

1.7.1.1. Savojni test **49**

1.7.1.2. Plošni međuspojni smični test **50**

1.7.1.3. Biaksijalni savojni test **51**

1.8. Svrha istraživanja **52**

2. MATERIJALI I POSTUPCI **53**

3. REZULTATI **70**

4. RASPRAVA **82**

5. ZAKLJUČAK **89**

6. LITERATURA **92**

7. ŽIVOTOPIS **102**

1. UVOD

Napečenje keramike na metalnu konstrukciju tehnologija je koja desetljećima predstavlja standard u terapiji protetskog pacijenta. Metalna konstrukcija osigurava čvrstoću i trajnost, a obložna keramika estetiku. Kliničko iskustvo ukazalo je na niz problema u primjeni metal-keramičkog nadomjestka. Keramika ne može u potpunosti maskirati boju podloge te se narušava estetska komponenta protetske terapije. Za sanaciju djelomične i potpune bezubosti, stomatološka protetika okreće se materijalima koji osiguravaju prirodan izgled te nastoje što više imitirati prirodna zubna tkiva u svim detaljima njihove perfekcije. Spoznajom da ne postoji posve inertan gradivni materijal, keramika postaje predmetom istraživanja korozivnih promjena i njihovog učinka na organizam. Alergija, prvenstveno na metalne komponente, treći je problem o kojemu se sve učestalije razgovara. Istraživanja i unapređenja gradiva išla su u smjeru povećanja čvrstoće keramike bez narušavanja estetskih svojstava. Primjenom keramičke konstrukcije željela se izbjeći metalna uz osiguranje jednake mogućnosti opterećenja. Razvijali su se i pronašli primjenu na tržištu razni keramički sustavi i različite tehnologije, od glinične keramike ojačane velikom količinom leucita, zatim staklokeramike dobivene kontroliranom kristalizacijom stakla, aluminij-oksidne keramike infiltrirane staklom pa do gusto zbijenih blokova oksidne keramike. U anglosaksonskoj literaturi postoji izraz "all ceramic", "non metal ceramic" i "metal-free ceramics" što odgovara prijevodu "potpuna keramika" i "bezmetalna keramika". Oba izraza imaju isto značenje (1).

Keramika je sintetski anorganski materijal sastavljen od metalnih i nemetalnih elemenata povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. U pozitivna 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, mala adherencija plaka, dobra kemijska postojanost te stabilnost boje (2,3). Međutim, primjena je ograničena zbog krhkosti i time upitne kliničke trajnosti. Neuspjesi terapije keramičkim materijalima pojavljuju se uglavnom zbog mikrostrukturnih oštećenja i pogrešaka u laboratorijskoj izradi nadomjestka (4,5).

Navedeni sustavi imaju strogo definirano indikacijsko područje. Materijali manje čvrstoće, kao litij-disilikatna keramika, koriste se za sanaciju pojedinačnim nadomjescima ili sanaciju prednjeg dijela zubnog niza, dok materijali veće čvrstoće podnose veća opterećenja distalne regije. Uvođenjem cirkonij-oksidne keramike, ostvarile su se želje za estetskom sanacijom zuba i u stražnjoj regiji zbog visoke savojne čvrstoće (1000 MPa) i boljih optičkih

svojstava koja omogućuju tanji sloj obložne keramike kod postizanja željene boje nadomjeska (6,7).

Chipping i delaminacija najčešći su uzroci neuspjeha terapije cirkonij-oksidnim nadomjescima i značajno su češći u usporedbi s metal keramičkim sustavima (8). Dokazano je da je *chipping* uzrokovan brojnim faktorima. Može biti uzrokovan nedovoljnom veznom čvrstoćom jezgre i obložne keramike (9), silama koje nastaju zbog različitih koeficijenata termičke istezljivosti (KTI) dvaju materijala (10), skvrčavanja keramike kod pečenja (11), razlike u debljini između jezgre i obložnog materijala (12), neadekvatnog oblikovanja nadomjeska (13). Veza između cirkonij-oksidne jezgre i obložne keramike zasada je još nepoznata. Istraživanja su pokazala da razne obrade površine cirkonijevog-oksida kao npr. poliranje, pjeskarenje i korištenje veznog sredstva utječu na veznu čvrstoću s obložnom keramikom (12,14).

Na međunarodnom simpoziju u Münchenu održanom 1996. godine, nakon dugotrajne uporabe u ortopediji za izradbu umjetnih kukova, ustanovljeno je da cirkonij-oksidna keramika zadovoljava sve uvjete materijala za izradu fiksnoprotetskih radova u stomatologiji (15).

S obzirom da klinička iskustva s cirkonij-oksidnom keramikom u stomatologiji nisu tako bogata kao u ortopediji, dugoročno postoji mogućnost kliničkih neuspjeha fiksnoprotetskih radova u ustima. Stoga je važno što bolje upoznati sastav, strukturu i svojstva cirkonij-oksidne keramike te vezu s obložnom keramikom kako bismo osigurali trajnost sugerirane terapije ovim materijalom.

1.1. Povijesni razvoj keramičkih sustava

Rutinska uporaba keramike u modernoj stomatologiji pravilo je modernog doba, a želja za trajnim i estetski prihvatljivim materijalom seže daleko u prošlost. Stoljećima se u raznim kulturama smatralo da su zubi, kao sastavni dio cjeline lica, simbol zdravlja, ljepote i dostojanstva. Zubi su oduvijek igrali važnu, a ponekad i nastranu ulogu u kulturama čiji su sljedbenici namjerno mutilirali oblik zuba inspirirani taštinom, modom i mističnim vjerovanjima (16,17). Stoga je neočekivani gubitak zubne strukture, posebno prednjih zuba, stvarao funkcijske smetnje, a smatrao se i socijalno neprihvatljivim pa je ostavljao i psihološke posljedice. Početci dentalne tehnologije otkriveni su kod Etruščana 700. pr. Kr. te kod Rimljana u 1. stoljeću pr. Kr., dok su se zubi počeli nadoknađivati tek početkom 18. stoljeća. Materijali od kojih su se izrađivali umjetni zubi u 18. stoljeću bili su ljudski zubi, preoblikovani životinjski zubi, bjelokost i konačno, porculan. Osim dragocjenih ljudskih zuba koji su bili rijetki, odabir materijala za izradu umjetnih zuba temeljio se na mehaničkim svojstvima i biološkoj stabilnosti materijala. Životinjski zubi nisu bili otporni na „korozivne sastojke“ ljudske sline, zubi izrađeni od bjelokosti i kosti zbog svoje porozne strukture brzo su mijenjali boju. Najtraženiji umjetni zubi bili su oni izrađeni od bjelokosti vodenkonja (17,18). John Greenwood izrezbario je zube od bjelokosti vodenkonja barem za jedan par od četiri para proteza koje je izradio za Georgea Washingtona (19). Uvođenje porculana za izradu umjetnih zuba u kratkom je vremenu istisnulo praksu transplantiranja izvađenih zuba i korištenja životinjskih tkiva u tadašnjoj stomatologiji (19). Glinična dentalna keramika nastala je iz europske trodijelne „bijele formulacije“ (glinica, kvarc i kaolin). Nakon desetljeća truda, Europljani su usavršili proizvodnju finih transparentnih porculanskih materijala sličnih kineskima iz 1720-ih godina. Upotreba glinice, da bi se zamijenio kalcijev hidroksid i visoke temperature pečenja, bila je ključna točka u razvoju finog europskog porculana (20). Oko 1774. godine pariški apotekar Alexis Duchateau je uz pomoć pariškog zubara Nicholasa Duboisa de Chemanta, napravio prvu funkcionalnu porculansku protezu kako bi zamijenio svoju postojeću napravljenu od bjelokosti (19,21). Pariški zubar de Chemant je unapređujući izradu keramičkog nadomjestka, 1788. godine u Parizu objavio disertaciju u kojoj je opisao „mineralnu protezu koja se može modelirati prema otisku zubala da se ne moraju vaditi postojeći zubi“. Do početka 19. stoljeća, cijela se proteza (baza i zubi) pekla od jednog komada. Idući korak učinio je Fonzi koji je 1808. godine opisao izradu pojedinačnih

keramičkih zuba, „dents terro-metalliques“. Zubi su imali platinsku kvačicu kojom su se mogli zalemiti za bazu (tzv. kramponski zubi). Uviđajući estetske mogućnosti keramičkog materijala, Fonzi je inzistirao na prozirnosti takvih zuba. Tek je uvođenjem Loganove krunice, potpune keramičke krunice na kolčić retinirane u korijenskom kanalu (Richmond krunica), započelo estetsko zbrinjavanje oštećenih zuba. Izumom električne peći za pečenje porculana (Custer, 1894. godine), Land je 1896. godine izradio keramičku krunicu. Landova se krunica usavršavala iduća dva desetljeća, a europski su je zubari upoznali tek 1925. godine kada ju je izradio Nijemac Brill (22). Potpuno keramičke krunice, bez obzira na svoje estetske prednosti, nisu bile široko prihvaćene sve do uvođenja aluminija kao komponente za očvrsnuće dentalnog porculana (23,24). Problemi poput visoke temperature pečenja keramičkog materijala postupno su riješeni dodavanjem određenih elemenata keramičkom prašku, a mliječna boja pečenog objekta uvođenjem pečenja u vakuumu (Gatzka, 1949. godine). Mc Lean 1965. godine poboljšava kvalitetu keramičke krunice dodajući korund u količini od 40 do 50% te time povećava savojnu čvrstoću jezgrenog materijala (22). Važan trenutak u razvoju porculana dogodio se 1950. godine uvođenjem leucita u kemijski sastav zubne keramike koji je podigao koeficijent termalne ekspanzije i omogućio fuziju na zlatne legure za izradu metalno-keramičkih krunica i mostova (25-27). Na temelju Weinsteinova patenta iz 1963. godine i suradnje s tvornicama *Vita* (keramika) i *Degussa* (legura), dolazi do široke primjene legura u spoju s keramičkim materijalom. Velike razlike u koeficijentima toplinske istezljivosti (KTI) legure i keramike, pokušale su se riješiti primjenom keramike na bazi kalijeve glinice te tehnologije napečenja keramike na leguru. Metal-keramika danas se smatra standardnom tehnikom u fiksnoj protetici. Zahtjevna izradba metalno-keramičkih nadomjestaka bila je pozitivan pokretač razvoja čitavog niza pomoćnih gradiva i aparata u zubotehničkom laboratoriju i pratećoj industriji. Problemi poput usklađivanja koeficijenta termičke istezljivosti legure i keramike te prosijavanje metalne konstrukcije, posebice u vratnom dijelu krunice, doveli su do razvoja potpuno keramičkih sustava šezdesetih godina 20. stoljeća (22). To su bile staklokeramike slabijih mehaničkih svojstava i imale su uzak raspon indikacija (npr. Dicor® De Trey/Dentsply, SAD, 1984. godina). Kasnije dolaze druge keramike kao što su glinične s poboljšanjem mehaničkih svojstava i širim spektrom indikacija (Optec® Strane Jeneric/Pentron, SAD, 1987. godina). Razvoj su dalje pratile leucitne staklokeramike pod nazivom IPS Empress (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) 1990. godine. Materijal je poboljšan pomoću litij disilikatne staklokeramike pod nazivom IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) 1998. godine, a uvođenjem kristala

različitih veličina dobiven je IPS e.max istog proizvođača. Upotrebom tih materijala, omogućena je izrada višečlanih protetskih konstrukcija i u distalnom segmentu. Problemi kao što su visoka krhkost i nepredvidljiv lom keramike pokušavali su se riješiti dodavanjem glinice i/ili cirkonijevog oksida što je rezultiralo razvojem itrijem stabiliziranog tetragonalnog cirkonija (Y-TZP). Međutim, obrada ovih materijala moguća je samo uz primjenu sofisticirane aparature i računalne tehnologije. Glavni čimbenik koji utječe na neuspjeh cirkonij-oksidnih nadomjestaka je "integritet bilaminarne" strukture (27-30). Razvoj gradivnih zubnih materijala koji se mogu koristiti za zamjenu metalne konstrukcije predstavlja i dalje izazov. Noviji materijali uključuju suvremene staklokeramike i gusto sinterirane oksidne keramike. Obje skupine materijala imaju strogo indiciranu primjenu u nadomještavanju izgubljenih žvačnih jedinica.

1.2. Keramički materijali

Keramika je pojam vezan uz materijale koji se, zbog raznolikosti sirovina i primjena, zasniva na povijesno naslijeđenim pojmovima.

U anglosaksonskim jezicima pojam „*ceramics*“ obuhvaća staklo, emajl, staklokeramiku i anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips).

Keramika obuhvaća znanstveno područje i tehnologiju neorganskih, nemetalnih, čvrstih materijala proizvedenih djelovanjem topline na oblikovane, kompaktirane, disperzne sustave. To su heterogeni, polikristalni sustavi proizvedeni sinteriranjem pri visokim temperaturama.

U tehnologiji materijala uobičajena je podjela keramičkih materijala na:

- tradicionalne keramičke materijale
- suvremene keramičke materijale
- bioaktivnu keramiku s podvrstom dentalne keramike (31)

Tradicionalni keramički materijali sastoje se od tri osnovne komponente, a to su glinica, kvarc i kaolin. Omjer navedenih sastojaka definira svojstva keramike. Dentalna keramika zauzima malu skupinu materijala u blizini područja glinenaca.

Mljevenjem, oblikovanjem i pečenjem sastavnica dobiva se tzv. bijeli materijal zbog specifične boje dobivene nakon pečenja. Uporaba porculana je široka, u industriji, kućanstvu, medicini i drugim djelatnostima. Za primjenu u stomatološkoj protetici upotrebljavaju se minerali, odnosno mineralne soli koje imaju sastav između porculana i stakla. Stoga je ispravno upotrijebiti naziv zubna keramika, odnosno zubni keramički materijali, a ne porculan, porculanski materijali, odnosno porculanska krunica. Promjenom omjera postojećih ili uvođenjem novih sastavnica, suvremeni zubni keramički materijali omogućili su izradbu kvalitetnih protetičkih radova (22).

GLINENCI je zajedničko ime za veliku grupu minerala – neprozirnih kristala raznih boja rasprostranjenih u Zemljinoj kori. Najvažniji su sastojak vulkanskih stijena i kristalnih škriljevaca. U prirodi se nalaze u obliku neprozirnih kristala različite boje, od bijele do ružičaste i zelene, tvrdoće 6 po Mohsovoj skali. Po kemijskom sastavu, feldspati su dehidrirani alumosilikati kalija, natrija i kalcija. Najrasprostranjeniji su: leucit (kalijev aluminijev silikat), ortoklas (kalijev aluminijev silikat), albit (natrijev aluminijev silikat), anorit (kalcijev aluminijev silikat). Smjesa albita i anorita stvara izomorfnu grupu kristala, plagioklase. Glinenci (75 – 85%) u keramičkoj masi predstavljaju staklenu fazu čineći matriks drugim kristalima, dok istovremeno daju svojstvo transparencije i snižavaju temperaturu taljenja. Silicijev dioksid (SiO_2) može postojati u četiri oblika, kao kristalinični kvarc, kristalinični kristobalit, kristalinični tridimit i nekristalinični fuzionirani oblik. Fuzionirani SiO_2 je materijal čija je visoka temperatura taljenja određena trodimenzionalnom mrežom silicijevih tetraedara spojenih kovalentnim vezama, a upravo je to osnovna gradivna jedinica stakla.

KVARC (12 – 22%) u sastavu keramike služi kao jezgra i sprečava deformaciju modeliranog nadomjestka. Kvarc s kaolinom služi za sintezu mulita, kristala igličastog oblika koji služe kao armatura matriksu i daju dobra mehanička svojstva zubnoj keramici. Kvarc je najstabilnija forma SiO_2 i za stomatološke materijale najznačajniji oblik silicijevog dioksida. Kao i glinica, onečišćen je željezom koje se mora odstraniti pomoću magneta jer željezo mijenja boju keramičkom objektu.

KAOLIN je najčišći oblik gline koji u prirodi nastaje atmosferskim utjecajem na glinicu. Prema kemijskom sastavu, kaolin je smjesa hidratiziranih alumosilikata. Glavni sastojak kaolina je mineral kaolinit. Kaolin je fini bijeli prah gustoće od 1,08 do 2,6 kg/m^3 koji intenzivno apsorbira vodu s kojom čini masu koja se lako oblikuje. U sastavu porculanskog praha ima ga od 1 do 4%. Kaolin se u prirodi nalazi pomiješan i s oksidima željeza, pijeskom i drugim tvarima. Ispire se vodom do odstranjenja svih primjesa. Kaolinom se povezuju svi sastavni dijelovi gradiva u cjelinu, ona postaje podatna što tehničaru olakšava modeliranje, a ujedno osigurava potrebnu čvrstoću modeliranog objekta te daje opacitet keramičkom nadomjestku.

Važan sastojak dentalnih keramika jesu i čestice kristalnog aluminijevog trioksida (Al_2O_3), veličine 10 – 30 mikrona. Ta vrsta keramike ima veću čvrstoću i veći modul elastičnosti u usporedbi s klasičnim keramikama. Čestice aluminijevog trioksida, zbog svoje velike čvrstoće, imaju važnu ulogu u ponašanju keramike pri udaru. Širenje frakturne pukotine ovisi o vrsti dodanih čestica. Kod klasičnih vrsta keramike ne postoji mehanizam kojim bi se zaustavilo širenje frakturne pukotine. Kod keramike s česticama drugih svojstava, pukotina se usmjerava na matriks oko čestica i širi se u obliku široke, isprekidane pukotine. Kod keramike s česticama aluminijevog trioksida, pukotina ne zaobilazi čestice, nego prelazi preko njih. Kako su čestice aluminijevog trioksida vrlo čvrste, svaka čestica pri sudaru s prelomnom linijom predstavlja otpor širenju pukotine, povećavajući na taj način čvrstoću keramike. Prisustvo Al_2O_3 u dentalnoj keramici smanjuje transparentnost keramike.

Sličnu ulogu kao Al_2O_3 u dentalnoj keramici ima spinel ($MgAl_2O_4$). U prirodi je široko rasprostranjen i nalazi se u krečnjaku i dolomitu, rjeđe i kao sastojak granita i pijeska. Spinel se javlja u obliku staklastih, obojenih ili neobojenih, više ili manje transparentnih, ili netransparentnih, kristala (32).

1.2.1. Struktura keramike

Keramički se materijali nalaze u tri stanja:

- kristalnom

(kristali i ostale sastavnice keramičkih materijala; složeniji su od kristala metala jer nisu elementi već kemijski spojevi)

- koloidnom

(keramičke koloidno disperzne tvari)

- staklastom

(čvrsto stanje ima amorfnu građu).

1.2.1.1. Kemijske veze u kristalima

Sile koje drže atome u kristalu na određenim mjestima po karakteru veze mogu biti: ionske, kovalentne, metalne, vodikove i Van der Waalsove. U kristalu se najčešće pojavljuje kombinacija veza.

Ionska veza

Elektrostatička interakcija iona u neutralnoj kristalnoj rešetki drži ione zajedno kao cjelinu. Ioni su raspoređeni na način koji omogućuje smanjenje elektrostatske energije privlačenja pa se međusobno grupiraju i pri tome zauzimaju što je moguće manji prostor. Ionska veza jedna je od najvažnijih vrsta veza u keramičkim materijalima, ostvaruje se između metalnih i nemetalnih atoma u rešetki. Kristali s ionskom vezom su krhki, lomljivi i imaju srednje do visoke temperature taljenja.

Kovalentna veza

Kovalentna kemijska veza ostvaruje se između dva atoma koji dijele jedan elektronski par sa suprotnim spinom. Elementi kao što su C, Si, O, N, P i sl., često ostvaruju kovalentnu vezu. Kovalentni tip veze daje tvrđe, mehanički čvrste keramičke materijale s visokom temperaturom taljenja (33).

1.2.1.2. Struktura silikata

Optimalna čvrstoća keramike osigurava se dovoljnim udjelom kristalnih sastavnica koje istodobno povećavaju njenu neprozirnost, odnosno umanjuju transparenciju. Kristali različitih vrsta te različite veličine, količine i različitog rasporeda uloženi su u stakleni matriks. Osnovnu građu staklenog matriksa čine velike trodimenzionalne mreže silicijevih tetraedara spojenih kisikovim atomima (Si-O-Si). Vrsta i količina kristala određuju mehanička i optička svojstva keramike. Prirodni i sintetički silikatni materijali različitog kemijskog sastava imaju slične strukture. Brojne strukture silikata imaju zajedničke karakteristike od kojih je jedna jednostavnost i red u rasporedu atoma. Kao osnovna jedinica strukture, najčešće se javlja SiO_4 monomer.

1.2.1.3. Struktura stakla

Staklo je nekristalno, čvrsto, elastično tijelo velike viskoznosti, pri čemu su čestice reda veličine maksimalno 0,2 nm. Po toj definiciji, staklo je ohlađena otopina velike viskoznosti. Postoje dva različita modela strukture stakla: „model mreže“ i „model kristalita“. Staklasto stanje tvari značajno je za dentalne keramike (31).

1.2.2. Mikrostruktura keramike

Mikrostruktura tradicionalne keramike sastoji se od četiri osnovna elementa: kristalne i staklene faze, neizreagiranih zrna i pora. Omjeri sastavnica diktiraju strukturu i svojstva keramika. Suvremeni keramički materijali, posebno dentalni, sadrže vrlo malo staklene faze.

Mikrostrukturu keramike definira:

- kvalitativno određivanje faznog sastava, uključujući i pore
- kvantitativno određivanje udjela prisutnih faza
- karakterizacija svake faze.

Pokazalo se da tvornički proizvedeni keramički blokovi produžuju strukturnu trajnost nadomjestka jer imaju smanjenu incidenciju pora i uključaka koji utječu na mehanička svojstva materijala (34), dok je kod tehnike ručne kondenzacije, incidencija pora veća, ali se sinteriranjem u vakuumu smanjuje 0,56 – 5,6% (35).

1.2.2.1. Uzroci loma keramike

Klinički uspjeh keramičkih nadomjestaka uvjetovan je gustoćom, opsegom i smještajem nepravilnosti u materijalu (1). Glavni uzroci loma keramike su poroznost i uključevine, površinske pukotine nastale kod završne obrade površine nadomjestka i velika zrna nastala tijekom proizvodnje. Primarne pore su lokaliteti u strukturi keramike gdje se koncentriraju naprezanja, koja kada dosegnu kritičnu vrijednost, uzrokuju nastajanje mikropukotine koja se širi vrlo brzo kroz materijal. Njihova veličina u prosjeku iznosi od 20 do 50 mikrometara. Mikropukotine unutar keramičkog materijala mogu nastati pri procesu hlađenja zbog različitih KTI kristala i staklene matrice (36), dok mikropukotine na površini nastaju poliranjem dijamantnim svrdlima i strojnim glodanjem (37). Pore i pukotine inicijalna su mjesta za lom keramičkog nadomjestka (35,38). Sekundarne pore nalaze se na površini nadomjestka. One su rezultat jatrogenog čimbenika, ali i topljivosti same površine

nadomjestka s obzirom na medij kojemu su nadomjesci izloženi. Kako su svojstva u funkciji strukture, njenim narušavanjem, narušavaju se svojstva gradivnog materijala, a time se skraćuje funkcijska trajnost nadomjestka (4). Pod utjecajem cikličkog opterećenja, zaostatnih naprezanja te korozivnog djelovanja tekućina u usnoj šupljini, moguća je propagacija pukotine kroz keramički materijal (39), što kroz vrijeme smanjuje otpornost na lom keramičkog materijala te može doći do loma pri normalnim opterećenjima.

1.2.3. Postupci proizvodnje keramike

Prilikom procesa proizvodnje keramike, fino disperzne sirovine, odgovarajućim postupcima oblikovanja i sušenja, kondenziraju se i peku. Pečenje se izvodi prema temperaturnom protokolu koji podrazumijeva određenu promjenu temperature u određenim vremenskim intervalima.

Priprema sirovine – oblikovanje – sušenje – pečenje

Glavni postupak u proizvodnji keramike je pečenje. Miješanjem sastavnica i njihovim podvrgavanjem visokoj temperaturi, formira se novi materijal određene ciljane mikrostrukture koja osigurava željena svojstva keramike temeljena na njenoj primjeni u usnoj šupljini (31).

Postupci obrade prije pečenja

Procesi sinteze keramičkih prašaka

Odlučujući faktori koji diktiraju konačna svojstva suvremenih keramičkih proizvoda su priprema prašaka i raspored čestica različitih veličina u prašcima. Od jednostavnijih postupaka pripreme prašaka mljevenjem i direktnom disperzijom gline u vodi u tehnologiji tradicionalne keramike, do složenijih postupaka koji se danas primjenjuju u tehnologiji suvremene keramike kao što su:

- procesi koprecipitacije
- sol-gel procesi
- kriokemijski procesi
- hidrotermalni
- reakcije u parnoj fazi.

Kemijskom sintezom keramičkih prašaka dobivaju se vrlo homogeni te kemijski vrlo čisti monodisperzni prašci složenog kemijskog sastava.

Veličina zrna keramičkog praška

Prašak se proizvodi u zrncima različitih veličina koja se mogu složiti tako da zauzmu što manji prostor. Keramički se prašak najprije miješa s destiliranom vodom ili drugom odgovarajućom tekućinom kako bi se dobila pasta konzistencije potrebne za rad. Pri miješanju dolazi do zbijanja čestica keramičkog praha, a istodobno se otklanja višak vode. Sam postupak miješanja može se provesti na nekoliko načina: vibracijom, špatulacijom, kapilarnim privlačenjem, gravitacijskom metodom i pomoću četkice.

Procesi oblikovanja

Nakon pripreme sirovine, pristupa se procesu oblikovanja. Keramički oblikovani predmeti predstavljaju sustav fino disperznih čestica sirovina kombiniran sa sustavom kapilara, mikropora i tekućom fazom, najčešće vodom. Postoje tri osnovna procesa oblikovanja keramičkih prahova: lijevanje, kondenzacija, tlačenje. Kondenzacija je postupak zbijanja čestica. Veličina čestica i prazan prostor među njima utječu na pravilan tijek kondenziranja. Upotrebljavaju li se čestice iste veličine, prazan prostor među njima iznosi 45%, a to znači da se tijekom pečenja keramika najvjerojatnije kontrahira za taj iznos. Na kvalitetu kondenziranja utječe i sama tehnika kojom se taj postupak izvodi. Vibracijska i špatulacijska tehnika kondenzacije bolje su od tehnike četkanja jer se kod njih čestice bolje i pravilnije slažu.

Proces sušenja

Sušenje oblikovanih keramičkih predmeta složen je postupak simultanog smanjenja volumena materijala uz porast temperature u heterogenom polidisperznom sustavu. Povišenjem temperature dolazi do isparavanja čime se smanjuje vlažnost materijala uz istovremeno povećanje čvrstoće proizvoda. Voda iz unutrašnjosti materijala kapilarnim sustavom izlazi na površinu i isparava. Dva osnovna čimbenika koja određuju taj proces su brzina difuzije i brzina isparavanja te oni trebaju biti usklađeni tako da brzina isparavanja ne bude veća od brzine difuzije (40).

Procesi u toku pečenja

Sinteriranje je proces kvantitativne i kvalitativne promjene vrste kontakta između čestica praha izazvane toplinskom pokretljivošću atoma ili iona uzajamnim djelovanjem čestica s atmosferom sinteriranja, a koje je praćeno povećanjem kontaktne površine,

smanjenjem poroznosti i povećanjem čvrstoće. To je postupak koji se definira kao „transformacija iz početne porozne keramičke smjese u čvrstu, gustu, keramiku“, kao rezultat vezivanja, difuzije i fenomena tečenja, a može se opisati kao „složen slijed toplinskih ciklusa ispod temperature taljenja glavne sastavnice keramike, koja vodi do djelomičnog taljenja staklene matrice i međusobnog stapanja čestica“. Pod utjecajem topline i tlaka materijal se rastopi, a zatim se međusobno vežu samo površinski slojevi čestica praška (piroplastični tijek) (22). Osim spajanja čestica keramičkog materijala u kompaktni materijal, sinteriranjem dolazi i do smanjenja prostora između čestica, na taj način sam materijal postaje kompaktniji, ali mu se smanjuje volumen od 30 do 40% (41,42).

Denzifikacija je fenomen pri kojemu se kompaktirani skup finih čestica praha, putem zagrijavanja i žarenja u određenom vremenu, pri odgovarajućim temperaturama koje su niže od temperature taljenja praška, transformira u čvrsto, neporozno, polikristalno tijelo. Tijekom procesa nestaju pore prisutne između zrna tako da se cijeli sustav kontrahira, što za posljedicu ima povećanje gustoće te povećanje mehaničke čvrstoće finalnog keramičkog proizvoda (43). Postoje tri osnovna procesa denzifikacije:

- sinteriranje u čvrstoj fazi
- sinteriranje u prisustvu tekuće faze, vitrifikacija
- sinteriranje pod tlakom, toplo prešanje.

Fizičke promjene tijekom sinteriranja

Pri toplinskoj obradi finog disperznog praha, kompaktiranog procesima oblikovanja, odvijaju se sljedeće fizičke promjene:

- promjena oblika i veličine pora u sinteriranom materijalu
  (pri procesu sinteriranja dolazi do promjene veličine i oblika pora, odnosno promjene prostornog rasporeda; promjena oblika pora ne znači nužno i kontrakciju)
- procesi primarne rekristalizacije
  (proces nukleacije i rasta novih kristala u prethodno plastično deformiranoj strukturi; do primarne rekristalizacije dolazi zbog povećanja energije deformacije)
- rast zrna
  (tijekom produženog zagrijavanja polikristalnih sustava, dolazi do procesa rasta primarnih kristala koji se nazivaju zrnima; rast zrna je proces pri kojemu se srednje

velika zrna u kojima nema ili gotovo nema naprezanja, prilikom toplinske obrade, kontinuirano povećavaju)

- procesi sekundarne rekristalizacije
  (pojava naglog rasta malog broja zrna na račun zrna približno jednake veličine koji formiraju matricu) (22,32).

1.2.4. Podjela keramičkih materijala

Postoji više kategorija keramičkih materijala koji se mogu podijeliti na različite načine.

Podjela keramičkih materijala prema sastavu:

- silikatna (glinica, kvarc, kaolin)
- oksidna keramika (aluminijev oksid, mulit, cirkonijev oksid, spinel)
- neoksidna keramika (boridi, silicidi, nitriti, karbidi).

Prema tipu, keramika se dijeli na :

- gliničnu (klasična keramika sastavljena od kristalnih minerala /kvarca i kaolina/ u staklenom matriksu /glinica/)
- infiltracijsku (u staklenom matriksu osim kvarca, infiltrirani su i kristali Al_2O_3, ZrO_2 i $MgAl_2O_4$).

Prema tehnologiji:

Zubne keramike uobičajeno se proizvode procesom sinteriranja, ali zadnjih godina, razvojem tehnologije tehničkih keramika koja se primijenila u stomatologiji, razvili su se neki novi sustavi. Soga se sada, prema tehnologiji izrade nadomjestka, dijele na:

- keramike koje se sinteriraju
- keramike koje se tlače
- keramike koje se glođu strojno.

Prema temperaturi sinteriranja dijele se na:

- ultraniskotemperaturne (< 850 °C). Novijeg su datuma i koriste se za metal-keramičke sustave na legurama titana.
- Niskotemperaturne (850 – 1100 °C). Koriste se za metal-keramičke sustave, glazuru i keramike koje se koriste za reparaturu.
- Srednjetemperaturne (1100 – 1300 °C). Koriste se za izradu *jacket* i Hi-Ceram krunica.
- Visokotemperaturne (> 1300 °C). Koriste se za izradu umjetnih zuba koji se ugrađuju u proteze.

Prema ulozi u oblikovanju nadomjestka:

- *Core* keramika – čini osnovnu konstrukciju kod svih potpuno keramičkih krunica te opaker u tehnologiji metal-keramike. Ima odlična mehanička svojstva.
- Dentinska keramika – transparentnija je od *core* keramike, daje osnovni oblik i boju nadomjestku.
- Caklinska keramika – formira vanjski dio nadomjestka i gotovo je potpuno transparentna.
- Glazura – niskotopiva, potpuno transparentna keramika. Oblaže cijeli nadomjestak i nakon potpunog topljenja prelazi u staklastu fazu. Koeficijent termičke istezljivosti (KTI) glazure neznatno je manji od KTI dentinske i caklinske keramike što ima povoljan utjecaj na kompresijske sile između osnovne konstrukcije i obložne keramike.
- Keramika za specijalne učinke – dodaje se u dentinsku keramiku kako bi se postigla odgovarajuća boja nadomjestka.

Prema primjeni, dijeli se na keramiku za:

- metal-keramičke sustave
- potpuno keramičke sustave
  (nadomjestke izrađene CAD-CAM tehnologijom)
- umjetne zube
- primjenu u kirurgiji.

Prema reakciji organizma, keramike se dijele na:

- bioinertne
- bioaktivne
- bioresorptivne (22,31,44-46).

1.3. Svojstva keramike

1.3.1. Optička svojstva zubnih keramika

Keramički se materijali smatraju estetski najboljim protetskim materijalima upravo zbog optičkih svojstava koja postižu (1,47,48). Miješana bijela svjetlost na zakrivljenim se površinama keramičke krunice ponaša prema fizikalnim zakonima refleksije i refrakcije. Do refleksije i refrakcije svjetlosti dolazi kada zrake svjetlosti stignu na granicu dvaju sredstava različite optičke gustoće. Tada se dio svjetla reflektira, a dio lomi. Budući da se keramički materijal sastoji od dviju faza, kristala i staklene matrice, posve je jasno zašto dolazi do interakcije između keramičkog materijala i upadne svjetlosti, odnosno zašto se keramički materijali doimaju „prirodnije“, sličniji zubnoj caklini.

Opalescencija je optičko svojstvo cakline, a odnosi se na mogućnost provođenja određenih valnih duljina prirodnog svjetla (crveno-narančasti tonovi) te reflektiranja ostalih (plavo-ljubičastih tonova) (49). To svojstvo pridonosi bjelini keramičke krunice jer se veći dio upadnih zraka svjetlosti ne propušta, nego reflektira. Translucencija i svojstvo opalescencije obratno su razmjerni.

Translucencija zubne keramike uvelike ovisi o raspršivanju svjetlosti (50,51). Ako se veća količina svjetlosti koja prođe kroz keramiku raspršti, a manja difuzno reflektira, nadomjestak će biti mutan. Ako se manja količina svjetla raspršti, a veći dio difuzno reflektira, nadomjestak će biti transparentan (52). Keramički materijal sastavljen od mnogo malih čestica manje je mutan zbog većeg raspršivanja svjetlosti na većem broju čestica. Za maksimalnu raspršenost i opacitet, potrebno je da su raspršene čestice veće i s različitim indeksom refrakcije u odnosu na jezgreni materijal. Ovaj se učinak vidi kod cirkonij-oksidne keramike koja pokazuje maksimalan efekt mutnoće.

Fluorescencija je pojava koja pridonosi bjelini i „svjetlucanju“ zuba, a nastaje pretvaranjem nevidljivih ultraljubičastih zraka u vidljive zrake određene valne duljine. Sve boje koje zdravo ljudsko oko vidi i razlikuje sadržane su u spektru boja valnih duljina od 400 do 769 nm (22).

1.3.2. Mehanička svojstva keramike

Čvrstoća – napon na granici elastičnosti, tj. najveći napon koji materijal može izdržati prije početka plastične deformacije.

Elastičnost – određena je modulom elastičnosti određenog materijala koji se definira odnosom napona i deformacije te se mjeri u paskalima.

Plastičnost – određena je trajnom deformacijom određenog materijala. Što je trajna deformacija veća, to je materijal plastičniji, manje krut.

Tvrdoća – svojstvo materijala da se odupre prodiranju drugih tijela kroz njegovu površinu.

Trošenje – nepoželjno i progresivno odstranjivanje materijala s površine tijela. Pojave koje dovode do trošenja mogu biti kemijske prirode (korozija) i mehaničke prirode (53).

Keramički materijali imaju jedinstvenu kombinaciju dobrih svojstava: visoku temperaturu taljenja, veliku mehaničku tvrdoću i čvrstoću, veliku otpornost na koroziju, mali KTI, malu gustoću te što je vrlo važno, specifične optičke i elektromagnetske karakteristike. Također, imaju vrlo malu savojnu čvrstoću i čvrstoću na udar, izuzetno su krhki, neelastični te nisu otporni na progresivan rast mikropukotina.

Dentalna je keramika kemijski gotovo inertan i izuzetno biokompatibilan materijal. Izotropna je, nema talište (točku), nego interval omekšanja (22). Vrlo je tvrda (više od 460 HV), tvrđa od cakline (330 HV). Otpornost na abraziju i kompresivna čvrstoća (350 – 550 MPa) vrlo su velike, dok joj je savojna čvrstoća (20 – 40 MPa), otpornost na udar, toplinska provodljivost te koeficijent termičke istezljivosti mali i po vrijednostima najbliži onom u tkivima zuba.

Kako bi se poboljšala mehanička svojstva keramičkih materijala, provode se postupci ojačavanja dodavanjem kristalne faze, obogaćivanjem kemijskim spojevima raznih svojstava i kaljenjem (54).

1.4. Zubna keramika

1.4.1. Sastav i struktura zubne keramike

Keramičke materijale formiraju:

1. nemetalni kruti elementi (jednovrsni atomi, npr. C – grafit/dijamant, Si – silicij) i

2. anorganski spojevi (raznovrsni atomi, npr. SiO_2 – kremen, Al_2O_3 – korund).

Razlikuju se keramike u užem smislu (tradicionalne, strojarske, elektrotehničke, biomedicinske) i stakla. Konvencionalni zubni "porculan" je zapravo keramizirano staklo na osnovi silicijevog dioksida, tj. kvarca (SiO_2) i mreže kalijeve ($K_2O \bullet Al_2O_3 \bullet 6 \bullet SiO_2$), i/ili natrijeve glinice ($Na_2O \bullet Al_2O_3 \bullet 6 \bullet SiO_2$).

Moderne su keramike 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 ili kovalentne, a struktura ovisi o radijusu atoma/iona i broju razmijenjenih/sparenih elektrona. Radijusi atoma, kationa i aniona smanjuju se otpuštanjem, a povećavaju prijemom elektrona. Stabilne se ionske kristalne strukture postižu dodirivanjem svih aniona (kationa) s kationom (anionom) koji ga okružuje (51).

Po kemijskom se sastavu keramike dijele na:

-silikatne keramike

-oksidne keramike.

1.4.1.1. Silikatne keramike

Silikatna keramika najstarija je vrsta keramike. Velik udio finih keramičkih proizvoda silikatne je prirode. U skupinu silikatnih keramika spadaju glinične keramike i staklokeramike. U silikatnu keramiku ubrajaju se: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) kao nosioci

silicija. Osim toga, upotrebljavaju se i dodatne komponente kao što su glinica i cirkonij koji služe za dobivanje posebnih svojstava materijala kao što je velika čvrstoća. 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 bitno je 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 (31,55). Silikatne keramike sadrže dva najzastupljenija elementa Zemljine kore. To su kisik i silicij. Izuzevši ugljik, silicij gradi najveći broj kemijskih spojeva. Gradivna jedinica silikatnih keramika je silikatna grupa SiO_4 – četiri atoma kisika koji formiraju tetraedar u čijem se centru nalazi atom silicija.
U silikatnu keramiku ubrajaju se:

- porculan
- steatit
- kordijerit
- mulit.

1.4.1.1.1. Glinične keramike

Glinične keramike koriste se kao obložne keramike u svim metalno-keramičkim sustavima te kao jezgreni i obložni materijal u potpuno keramičkim sustavima. Razvojem i usavršavanjem glinične keramike osnovnog sastava glinica – kvarc – kaolin, postepeno se uklanjao mulit i slobodni kvarc. Istovremeno se povećavala količina natrijevog oksida i alkalnih oksida kao modifikatora stakla kako bi se poboljšalo svojstvo prozirnosti dok se pokušavalo održati čvrstoću. Također su se, radi lakšeg rukovanja, dodavali sastojci za bolju ljevljivost na nižim temperaturama. Ovi materijali znatno su popunjeni staklenom matricom. Binns smatra da naziv porculan ne odgovara uporabi zbog prisutnosti gliničnih i leucitnih kristala (56).

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 za fiksnoprotetske nadomjestke u frontalnom dijelu zubnog niza gdje nisu prisutne jake žvačne sile, ali gdje je estetski čimbenik najvažniji. One se vrlo često koriste kao

obložne keramike na polikristaliničnim keramičkim i metalnim konstrukcijama. Struktura sinteriranih keramika pokazuje male sadržaje kristala koji su homogeno dispergirani u staklenoj matrici (57). Takva struktura rezultira dobrim optičkim svojstvima te kod antagonističkih okluzalnih i artikulacijskih kontakata osigurava optimalnu abraziju (58).

Dodavanjem K_2O (kalijevog oksida) sadržaju aluminosilikatnog stakla, stvorena je keramika s leucitima. Leucit predstavlja kristalnu fazu. Ima dva značenja za keramičke materijale. Prvo, on osigurava postojanost, odnosno odgovoran je za očuvanje oblika objekta koji se peče pri visokim temperaturama. Drugo, udjelom leucita kontrolira se KTI keramike za fasetiranje (59), što je važno kod napečenja na metalnu konstrukciju. Osim toga, kristali povećavaju čvrstoću fasete i blokiraju širenje pukotine. Leucitne vrste keramike dostupne su i u formi blokova za glodanje i diskova za prešanje. Leucitima ojačane keramike kao što je Empress (Ivoclar, Vivadent), sličnih su mehaničkih vrijednosti savojne čvrstoće poput ostalih gliničnih keramika. Za razliku od litij-disilikatnih keramika (Empress 2), manje su čvrstoće i otpornosti (60,61). Keramički ingoti proizvedeni sinteriranjem na 1200 °C dostupni su u više boja, prešaju se pri temperaturi od 1150 °C korištenjem tehnike izgaranja voska („*lost wax*“). Finalni Empress proizvod sadrži 40% tetragonalnih kristala leucita veličine 1 – 5 µm dispergiranih u staklenom matriksu. Konačan nadomjestak može se završiti tehnikom bojanja ili slojevanja (62).

1.4.1.1.2. Staklokeramike

Staklokeramika je polikristalni materijal koji nastaje kontroliranom kristalizacijom stakla. Nastala je razvojem silikatne kemije, dobivanjem i razvojem stakla i njegove tehnologije (61).

Stookey S. D. je 1957. godine, tijekom istraživanja u tvrtki "Corning Glass Works" (danas "Corning"), slučajno izazvao intenzivnu transformaciju litijsilikatnog stakla iz amorfne u polikristaličnu agregaciju – staklokeramiku te ju je pokušao primijeniti kao zubni gradivni materijal (22).

Danas se kombiniranjem različitih osnovnih stakala s pogodnim dodacima, po prikladnoj toplinskoj obradi, dobivaju brojne staklokeramike različitih svojstava. Jedan od primjera koji se koristi u stomatologiji jesu litij-disilikatne keramike. Litij-disilikatne

keramike nastale su dodavanjem Li_2O (litijevog oksida) u aluminosilikatno staklo. Tako je dobiven osnovni materijal SiO_2-LiO_2. Ovaj materijal se sastoji od staklene i kristalne faze litijevog disilikata i litijevog ortofosfata. Uska mreža povezivanja litij-disilikatnih kristala jednolično se širi kroz cijelu strukturu materijala i time poboljšava mehanička svojstva.

Litij disilikatne keramike dostupne su za sve vrste tehnika izrade. Zbog svojih znatno boljih mehaničkih svojstva (čvrstoće od 360 do 400 MPa), nadomjesci su preporučljivi ne samo za pojedinačne krunice, nego i za prednje mostove.

1.4.1.2. Oksidne i neoksidne keramike

Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se materijal koji se uglavnom sastoji od jednofaznih i jednokomponentnih metalnih oksida (> 90%), tj. oksida koji se sastoje od jedne kristalne faze. Time osiguravaju vrlo stabilnu strukturu, poput metalne. Ovi materijali imaju izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine su proizvedene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Pri visokim temperaturama sinteriranja (oko 1400 °C), nastaje ujednačena mikrostruktura koja je odgovorna za poboljšana svojstva. Najznačajnija tipična svojstva su joj lomna žilavost, otpornost na trošenje i visoke temperature kao i korozijska postojanost (63).

Tipični predstavnici oksidne keramike su:

- aluminij-oksidna
- magnezij-oksidna
- cirkonij-oksidna
- aluminijev titanat
- olovo-cirkonijev titanat
- titanov oksid.

Osim jednokomponentnih, postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su miješana oksidna keramika (npr. aluminijev titanat, olovo-cirkonijev titanat) i kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom). Većina oksidnih keramika su potpuno neprozirne ili imaju samo nisku

razinu prosvjetljenja, tako da ih treba završno obložiti silikatnom keramikom. Najnovije, potpuno oksidne keramike (monoblokovi) također zahtijevaju završno oblaganje (64).

Neoksidnoj keramici pripadaju materijali na bazi spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. U pravilu, neoksidna keramika ima visok udio kovalentnih veza. To omogućuje primjenu pri visokim temperaturama, osigurava velik modul elastičnosti, visoku čvrstoću i tvrdoću zajedno s dobrom otpornošću na koroziju i trošenje.

U neoksidnu keramiku spadaju:

- silicijev karbid
- silicijev nitrid
- aluminijev nitrid
- borov karbid
- borov nitrid.

1.5. Cirkonij

Cirkonij je 1789. godine kao element, slučajno otkrio njemački kemičar Martin Heinrich Klaproth kada je radio pokuse zagrijavajući razno kamenje. Ime mu potječe od sirijske riječi „*zargon*“ (zar-zlato, gon-boja) za zlatnu boju (65). Spada u titanovu skupinu elemenata i prijelazni je metal koji je u krutom stanju na sobnoj temperaturi (66) (Tablica 1.). To je sjajni, tvrdi, srebrni metal na čijoj se izloženoj površini stvara oksidni film. Prilikom zagrijavanja, lako se spaja s ugljikom, kisikom i dušikom. Metalni prah se sam zapali na zraku, naročito na povišenim temperaturama. Otporan je na koroziju, na lužine i kiseline. Glavne rude za dobivanje cirkonija su cirkon ($ZrSiO_4$) i badelit (ZrO_2) (*baddeleyt*), nazvanog po Josephu Baddeleyu koji ga je 1892. Otkrio na Šri Lanki. Badelit se može naći kao bezbojan, monoklinički ili može biti žute, zelene i tamnosmeđe boje. Ima specifičnu težinu između 5,5 i 6 i tvrdoću po Mohsu 6,5. Najviše zaliha cirkonija nalazi se na teritoriju Australije, Indije, Južne Afrike i Sjedinjenih Američkih Država. Slabo apsorbira neutrone pa se upotrebljava kao obloga gorivih elemenata u nuklearnom reaktoru. Nuklearne elektrane troše preko 90% proizvodnje cirkonija. Koristi se za proizvodnju poludragog kamenja, superprovodnika, stakla i keramike, kao i za uklanjanje tragova kisika i dušika iz vakuum cijevi.

Tablica 1. Svojstva cirkonija (preuzeto iz 67).

Prijelazni element	**Skupina titanija**
Atomski broj	40
Skupina	4
Perioda	5
Elektronska konfiguracija	[Kr] 4d2 5s2
Oksidacijski broj	+4
Elektronegativnost	1,33
Atomski radijus/pm	159
Relativna atomska masa	91,224 ± 0,002

Tablica 2. Fizikalna svojstva cirkonija (preuzeto iz 67).

Gustoća/g dm^{-3}	6506 (293 K) 5800 (t.t.)
Molarni volumen/cm^3mol^{-1}	14.02 (293 K) 15.73 (t.t.)
Električna otpornost/μΩcm	42.1 (20 °C)

Svojstva i upotreba cirkonija

Čisti kristalni cirkonij je bijel, mekan, rastezljiv i kovak metal (Tablica 2.). Iz taline na temperaturi od 1852 °C kristalizira u prostorno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetki, a na 862 °C prelazi u gustu heksagonsku beta-modifikaciju koja je postojana i na sobnoj temperaturi. Na srednjim temperaturama postojan je na zraku i prevlači se tankim, ali postojanim slojem oksida koji ga štiti od daljnje oksidacije. Pri višim temperaturama i žarenjem u vakuumu taj oksidni sloj nestaje jer se kisik otapa u cirkoniju. Za razliku od kompaktnog cirkonija, praškasti je vrlo reaktivan i na zraku se može zapaliti pri temperaturi od 180 °C.

Čisti cirkonij je vrlo otporan prema lužinama, od kiselina reagira s fluorovodičnom, koncentriranom sumpornom i fosfornom te zlatotopkom. Postojan je u klornoj vodi, kromnoj i dušičnoj kiselini svih koncentracija te u vrućim otopinama organskih kiselina.

Cirkonij slabo apsorbira neutrone, a ima veliku otpornost na koroziju prema agresivnoj unutrašnjosti nuklearnih reaktora pa je i industrijska proizvodnja potaknuta potrebama nuklearne tehnologije. U tu svrhu razvijene su posebne legure, tzv. Zircalloy, legura Zr-Sn s dodacima Fe, Cr i Ni. Daleko najviše cirkonija (više od 90% ukupne proizvodnje) koristi se za izradu košuljica gorivih elemenata i unutrašnjosti reaktorskih posuda. Za tu namjenu u proizvodnji cirkonija moraju se izdvojiti sve primjese hafnija koji apsorbira neutrone.

Legura cirkonija i bakra ima odličnu električnu vodljivost, dobra mehanička svojstva i visoku temperaturu omekšavanja pa se koristi za klizne i kolektorske prstenove te elektrode za otporno zavarivanje. Cirkonij dodan nehrđajućim čelicima povećava njihovu otpornost prema pucanju i koroziji na visokim temperaturama pa se koristi primjerice za plinske turbine. Upotrebljava se i u elektronici za elektrode živinih visokotlačnih žižaka, za uklanjanje plinova

iz vakuumskih cijevi, u kemijskoj industriji za različite sklopove izložene koroziji (ventile, crpke). U kirurgiji se koristi za izradu raznih pomagala kao što su kopče, spojnice za kosti itd.

Dobivanje cirkonija

Najvažnije rude za dobivanje cirkonija su cirkon i badeleit koji se prethodno koncentriraju gravitacijskim postupcima ili flotacijom.

Spojevi cirkonija

U spojevima cirkonij uglavnom ima oksidacijski broj +4, a rjeđe i brojeve +2 i +3. Zr(IV) spojevi imaju u pravilu visoke koordinacijske brojeve i velik broj stehiometrijskih sastava. U vodenim otopinama postojani su samo Zr^{4+} ioni.

Cirkonijev nitrid (ZrN) kristal je žute do smeđe boje koji se tali tek pri 3000 °C te spada u vatrostalne tvari. Na vrlo niskim temperaturama je supravodljiv.

Cirkonijev (IV) fluorid (ZrF_4) dolazi u obliku bezbojnih kristala koji zagrijani do crvenog žara sublimiraju. U vodi je slabo topljiv, a otapa se u fluorovodičnoj kiselini. U organskim otapalima se ne otapa.

Cirkonijev (IV) jodid (ZrJ_4) nastaje kao rahli smeđi prah ili gusta smeđa masa djelovanjem joda na cirkonijev karbid ili cijanonitrid pri temperaturi -1000 °C. Grijanjem iznad temperature od 1200°C raspada se na elemente što je osnova proizvodnje cirkonija jodidnim postupkom.

Cirkonijev (IV) klorid ($ZrCl_4$) bijel je, čvrst kristal koji sublimira pri temperaturi od 331 °C dajući monomolekularnu paru. S vodom burno reagira dajući topljiv cirkonijev oksiklorid. Otapa se u svim tekućinama koje u svojoj molekuli sadrže kisik, kao što su alkoholi, eteri, ketoni i esteri te rastaljeni alkalijski kloridi.

Cirkonijev karbid (ZrC) izuzetno je tvrd, kemijski inertan, siv kristal. Otapa se samo u koncentriranoj sumpornoj kiselini i zlatotopci. Upotrebljava se kao dodatak za poboljšanje svojstava visokovrijednih tehničkih keramika.

Cirkonijev (IV) oksid (ZrO_2) dolazi u obliku bijelih kristala u više temperaturno ovisnih modifikacija (monoklinski, tetragonski, kubični). Kemijski je inertan i ima vrlo visoko talište (2700 °C) pa se koristi kao sastojak vatrostalnih obloga peći otpornih na termošokove. Otapa se u fluoridnoj kiselini, vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini, rastaljenom boraksu i staklu, a ne otapa se u vodi, kiselinama, lužinama, otopinama soli, organskim otapalima i rastaljenom NaCl i $CaCl_2$. Taljenjem s alkalijama daje cirkonate koji su uglavnom kompleksni oksidi sa strukturom perovskita ili spinela. Tako se primjerice tetragonski olovov cirkonat smatra pogodnim materijalom za memorije elektroničkih uređaja. Kao vatrostalna opeka, koristi se u izgradnji nuklearnih reaktora i lanaca u metalurgiji. Brojne su mu druge primjene: koristi se kao sastojak visokovrijednih keramika, kao abraziv i prah za poliranje, kao katalizator, za držače električnih grijača u pećima, kao izvor svjetla u Nernstovoj svjetiljci i aktivator fosforescentnog praha, kao toplinski izolator (koji se nanosi termosprej postupcima) te kao sirovina za dobivanje metalnog cirkonija i njegovih spojeva.

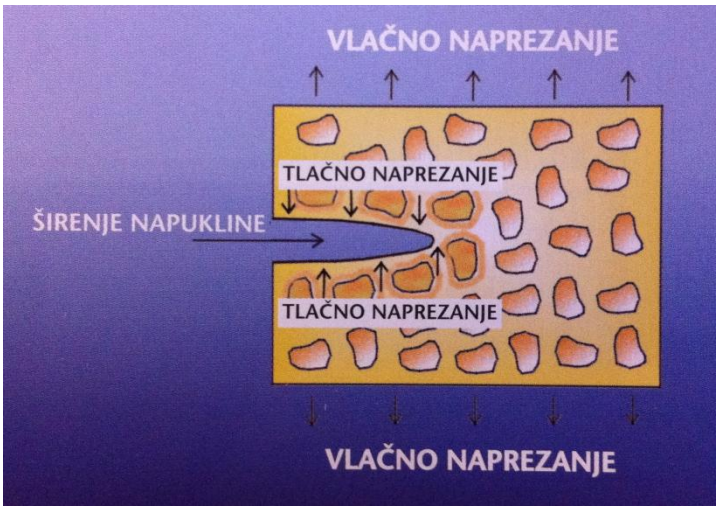
Cirkonijev silikat ($ZrSiO_4$) u prirodi se nalazi kao mineral cirkon. U čistom stanju tvori krte, bezbojne, tetragonske kristale dijamantnog sjaja zbog čega se u prošlosti smatrao manje vrijednom modifikacijom dijamanta i nazivao "matarskim dijamantom" (prema mjestu Matara na Cejlonu odakle se dobivao). Ako sadrži onečišćenja, može biti i obojen. Pri sobnoj temperaturi je vrlo inertan, na njega ne djeluju vodene otopine ni pod kakvim uvjetima, ali ga, zagrijanog do usijanja, otapaju lužine. Zagrijan iznad 1550 °C, raspada se na SiO_2 i ZrO_2. Glavna je sirovina za dobivanje cirkonija i njegovih spojeva. Pored navedenog, upotrebljava se i kao katalizator, prah za poliranje stakla te sastojak cementa. Koristi se i za izradu otpornika, izolatora, dragog kamenja itd. (67).

1.6. Cirkonij-oksidna keramika

Cirkonij-oksidna keramika obično se dobiva iz sintetičkog praha proizvedenog kemijskim postupcima iz cirkonijevog silikata ($ZrSiO_4$). Čisti sintetički cirkonijev dioksid (ZrO_2) ima masu 123,22 g/mol, gustoću 5,89 g/cm^3 i točku taljenja na 2715 °C. Veličina zrna i čistoća u velikoj mjeri određuju kvalitetu, dok složenost proizvodnje oblikuje relativno visoku cijenu materijala (68).

ZrO_2 polimorfni je materijal u obliku bijelog praha netopljivog u vodi koji se javlja u tri alotropske modifikacije; monoklinska faza koja je stabilna do 1170 °C kada prelazi u tetragonsku fazu koja je stabilna do temperature od 2370 °C pri kojoj prelazi u kubičnu fazu koja postoji do točke taljenja na 2680 °C (69). Hlađenjem, cirkonijev dioksid prelazi iz tetragonskog u monoklinski oblik pri čemu mu se volumen povećava za 3 – 4% te se na sobnoj temperaturi raspada na komadiće. Dodavanjem tvari kao što su kalcijev oksid (CaO), magnezijev oksid (MgO), itrijev oksid (YO) i cerijev oksid (CeO), cirkonij može opstati na sobnoj temperaturi. Na taj način dolazi do stvaranja multifaznog materijala poznatog pod nazivom djelomično stabilizirani cirkonijev dioksid koji se na sobnoj temperaturi uglavnom sastoji od kubične faze te u manjoj mjeri od monoklinskih i tetragonskih precipitata.

U usporedbi s ostalim dentalnim keramikama, superiorna svojstva duguje mehanizmu transformacijskog očvrsnuća (70). Relativno velika ekspanzija volumena (3 – 5%) povezana s t→m faznom transformacijom koja može biti izazvana vanjskim utjecajima izazvanim brušenjem, poliranjem ili udarcem, vodi razvoju unutarnjeg naprezanja koje sprečava propagaciju pukotine kroz materijal u dubinu i time ga očvršćuje (71). Zbog povećanja volumena kristala koje prati t→m transformaciju, između kristala u materijalu nastaju tlačne sile koje sprečavaju propagaciju pukotine kroz materijal. Ta promjena volumena oduzima energiju i na taj način sprečava njeno širenje. Taj proces zove se transformacijsko očvrsnuće. Transformirani sloj nastaje na mjestu gdje djeluje sila, tj. uz pukotinu ili na površini (Slika 1.).



Slika 1. Shema transformacije kristalnog zrna iz tetragonske u monoklinsku fazu kod transformacijskog očvrsnuća (preuzeto iz 100).

Ako sila djeluje na površini materijala, kao primjerice kod pjeskarenja, nastaje površinski transformirani sloj koji učvršćuje keramiku (72). Debljina sloja određena je veličinom zrna praha cirkonijevog oksida (0,31 μm – 0,44 μm). Efekt očvrsnuća ovisi o volumenu transformiranog cirkonijevog oksida. Na to se može utjecati vrstom i količinom dodanog oksida stabilizatora, veličinom zrna u sinteriranoj keramici i jačinom opterećenja. Čvrstoća transformacijski ojačane tetragonalne cirkonij-oksidne keramike može se dodatno povećati brušenjem ili pjeskarenjem površine, a da pri tome ne dođe do lokalnog zagrijavanja iznad temperature povratne m→t fazne transformacije (71). Prilikom hlađenja prelazi iz kubne u tetragonsku i monoklinsku fazu, a ta transformacija dovodi do velikih promjena volumena te posljedično tome nastaju pukotine. Radi stabilizacije tetragonske i kubične faze, dodaju mu se razni stabilizatori u obliku oksida: MgO, Y_2O_3, CaO, Ce_2O_3 .

U kubnoj fazi cirkonij ima vrlo nisku termičku provodljivost te se upotrebljava za izolaciju u motorima aviona, u elektrokeramici, za izradu semikonduktora, itd. Monokristal kubične kristalne faze cirkonijevog oksida imitira dijamant i koristi se za izradu bižuterije. Od prirodnog dijamanta razlikuje se po indeksu loma svjetlosti i niskoj termičkoj provodljivosti.

Cirkonij-oksidne keramike ubrajaju se u polikristalinične keramike koje čine jedinstvene jednofazne sustave. Polikristalinične oksidne keramike najčvršće su keramike koje se koriste u stomatologiji (73). Savojna čvrstoća im je od osam do dvadeset puta veća od gliničnih keramika. Ovi materijali imaju dobra mehanička svojstva i široku indikaciju, osobito u stražnjim regijama gdje su prisutna velika opterećenja. Uglavnom se koriste za izradu

osnovne konstrukcije. Cirkonij-oksidna keramika, koja se koristi u stomatologiji, sastoji se gotovo u potpunosti od cirkonijevog dioksida, dok preostali dio čine stabilizatori kao npr. itrij i drugi dodaci. Poseban oblik cirkonijevog oksida je metastabilna tetragonska faza nazvana *Tetragonal Zirconia Polycrystaline* ili *Tetragonal Zirconia Powder* ili *TZP*. Ako je cirkonijev oksid stabiliziran dodatkom itrijevog oksida, označava se kao *Yttrium Stabilized Tetragonal Zirconia Powder* ili *Y-TZP* (74). U današnje vrijeme, itrijem stabiliziran cirkonij (Y-TZP), najčešće je korišten materijal izbora u estetskoj stomatološkoj protetici. Pokazuje izvrsna mehanička svojstva (čvrstoća, lomna žilavost). Cirkonij-oksidna keramika, stabilizirana s 3 mol.% Y_2O_3 (Y-TZP), ima zbog svojstva transformacijskog očvrsnuća, u usporedbi s drugim nemetalnim stomatološkim materijalima, izvanredno visoku čvrstoću, lomnu jačinu i žilavost te je zbog toga pogodna za izradu mostova dužih raspona (75). To je razlog zašto su *Y-TZP* i druge cirkonijem ojačane keramike otpornije na lom od konvencionalnih keramika koje su, unatoč svojoj čvrstoći, puno krhkije (Tablica 3.).

Tablica 3. Odnos između svojstava Y-TZP i MgO-TZP (preuzeto iz 132).

TZP keramika	**Gustoća (g/cm^3)**	**Veličina zrna (µm)**	**Savojna čvrstoća (Mpa)**	**Modul elastičnosti (Gpa)**	**Tlačna čvrstoća (Mpa)**	**Tvrdoća Vickers**
Y-TZP	6,05	0,2-0,4	1000	150	2000	1200
MgO-TZP	5,72	0,42	800	208	1850	1120

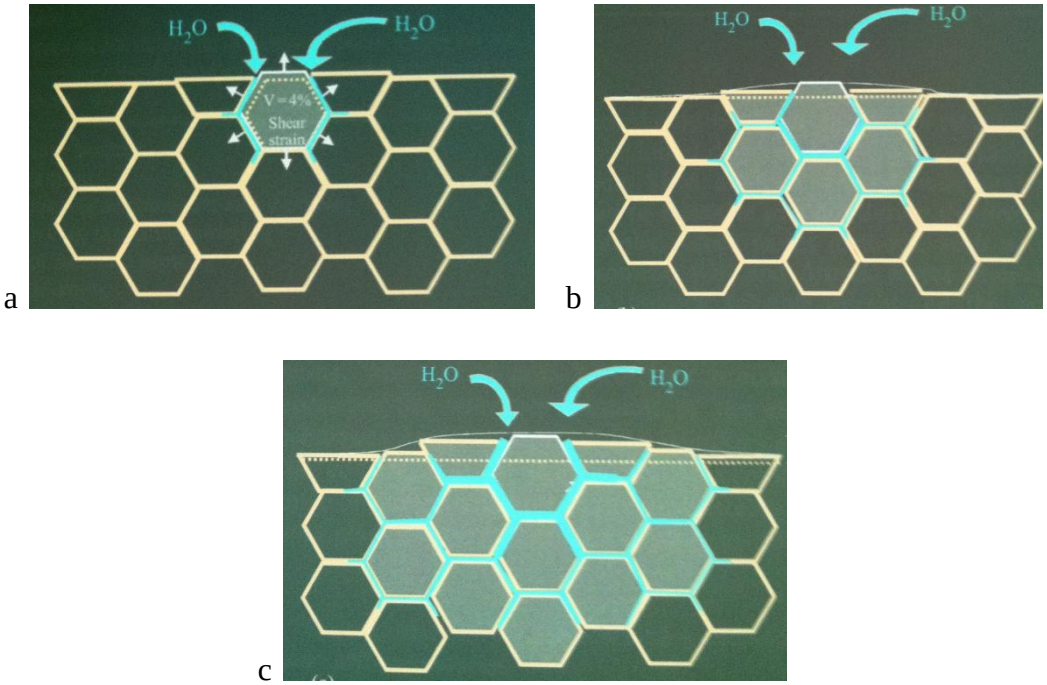
Kod postupaka glodanja, sinteriranja i obrade nadomjestka te pjeskarenja kako bi se poboljšala adhezija, tijekom cementiranja dolazi do transformacija u materijalu koje utječu na konačna svojstva nadomjestka (76,77). Ti postupci uzrokuju transformaciju na površini te smanjuju savojnu čvrstoću cirkonijoksidne keramike, dok veća brušenja površine nadomjestka uzrokuju nepravilnosti u dubljim slojevima materijala koje znatno utječu na smanjenje savojne čvrstoće (73,78,79).

1.6.1. Starenje cirkonij-oksidne keramike

Pojam „starenje“ cirkonij-oksidne keramike označava spontanu transformaciju tetragonske u monoklinsku fazu u vlažnom mediju na niskim temperaturama.

1. Najkritičnije temperature 200 – 300 °C.
2. Stvaranje makropukotina i mikropukotina.
3. Propagacija pukotine od površine prema unutrašnjosti.
4. Smanjenje tvrdoće, čvrstoće, gustoće i povećanje monoklinske faze.
5. Transformacija je povećana u vlažnom mediju (80,81).

Starenjem se također smatra transformacija u prisutnosti vode pod utjecajem vanjskog mehaničkog opterećenja na njegovu površinu. Transformacija počinje na površini na izoliranim tetragonskim zrnima, njima raste volumen što uzrokuje nastanak mikropukotina. Tako nastaju monoklinske mrlje koje se šire od površine prema unutrašnjosti materijala i time ga oslabljuju (Slika 2.a,b,c).



Slika 2.a,b,c. Nastanak monoklinskih mrlja transformacijom kristalnih zrna na površini koja se prodorom vode širi prema unutrašnjosti (preuzeto iz 68).

Početna transformacija na pojedinim zrnima povezana je s njihovim neuravnoteženim stanjem; bilo zbog veće dimenzije, manje zastupljenosti itrija u kemijskom sastavu (82), specifičnog položaja u odnosu na površinu (83), prisutnosti naprezanja (84) ili čak kubične faze (85). Nukleacija transformacije dovodi do lančane reakcije koja zahvaća susjedna zrna čime se povećava volumen, dolazi do bubrenja koje na kraju uzrokuje mikropukotine. Na taj se način stvara put za penetraciju vode u dublje slojeve, a time i transformaciju zrna u dubljim slojevima materijala.

Chevalier i sur. istraživali su utjecaj kubične faze *Y-TZP* cirkonijevog oksida na starenje materijala. *Y-TZP* keramika sinterirana je na dvije različite temperature (1450 °C i 1550 °C), u dva različita vremenska intervala (dva sata i pet sati) te je podvrgnuta vodenoj pari na 134 °C kako bi se istražila izotermalna transformacija iz monoklinske u tetragonalnu fazu. Došli su do zaključka da sinteriranjem na višoj temperaturi, nastaje više kubičnih zrna koja sadrže veću količinu itrija te djeluju kao nukleacijske jezgre za transformaciju susjednih zrna sa smanjenom količinom itrija iz tetragonalne u nepovoljniju monoklinsku fazu, čime se ubrzava starenje materijala (Tablica 4.) (85).

Tablica 4. Potencijalni utjecaj raznih faza u proizvodnom procesu na mikrostrukturu cirkonijevog oksida (preuzeto iz 68).

Faza u procesu	**Potencijalni utjecaj na mikrostrukturu**
Inicijalni prašak	Sadržaj i distribucija itrija, prisutnost aditiva.
Oblikovanje	Distribucija pora u „zelenoj fazi“ i konačni porozitet u nadomjestku.
Temperatura i trajanje sinteriranja	Gustoća, veličina zrna, količina kubične faze.
Hlađenje nakon sinteriranja	Tvorbena faza, zaostatno naprezanje.
Vruće izostatsko prešanje	Gustoća, faza spajanja, povećanje udjela kisika, zaostatno naprezanje.
Izbijeljivanje	Smanjenje udjela kisika, modifikacija zaostatnog naprezanja.
Poliranje dijamantnim svrdlima i glodanje	Hrapavost površine, zaostatno naprezanje, inicijacija transformacije u monoklinsku fazu.
Čišćenje, sterilizacija	Inicijacija transformacije u monoklinsku fazu.

1.6.2. Cirkonij-oksidna keramika u stomatologiji

Od svih dentalnih keramika, *Y-TZP* je postala univerzalni materijal za izradu svih vrsta fiksnoprotetskih radova zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava. Upotrebljava se za izradu tvorničkih i individualnih nadogradnji, krunica, unutrašnjih konusa, mostova, mostova sidrenih *inlayima* ili *onlayima*, za implantate i implantatne nadogradnje (86,87).

Iz *Y-TZP* izrađuje se osnovna konstrukcija protetskog rada na koju se napeče sloj keramike koji daje estetiku, odnosno oblik i izgled prirodnog zuba. Posebno je važna veza između obložne i cirkonij-oksidne keramike koja je još uvijek predmet istraživanja. Kao zlatni standard u evaluaciji vezne čvrstoće dvoslojnih sustava, služi dobro poznata veza između keramike i metala u sustavu metal-keramike. Ispitivanja na Stomatološkom fakultetu u Freiburgu pokazala su da je zbog kemijske inertnosti cirkonijevog oksida, veza s obložnom keramikom mnogo slabija, nego kod sustava metal-keramike. Također, zbog kemijske inertnosti cirkonij-oksidne keramike, postoji problem adhezije s dentalnim cementima (87). Prije cementiranja, potrebno je jetkanje nadomjestka fluorovodičnom kiselinom koja djeluje na staklenu fazu u keramici i stvara površinu pogodnu za mikromehaničku retenciju, a proces silanizacije omogućuje kemijsku vezu između silikata u keramici i metakrilatnih skupina adhezivnog cementa. S obzirom na visoku čvrstoću, nadomjesci proizvedeni iz cirkonijevog oksida također se mogu fiksirati konvencionalnim metodama cementiranja (88).

1.6.2.1. Biokompatibilnost cirkonij-oksidne keramike

Da bi materijali bili primjenjivi u kliničkoj praksi, neophodno je da budu biokompatibilni. Unutar ispitivanja biokompatibilnosti, potrebno je ispitati alergogenost, citotoksičnost, mutagenost i kancerogenost. Najviše je ispitivano svojstvo citotoksičnosti (89). Dion i Li istraživali su citotoksičnost na različitim staničnim kulturama te je nisu dokazali (90,91), dok su Ito i sur. potvrdili slabiji rast stanica i veću citotoksičnost cirkonij-oksidne keramike u odnosu na aluminij-oksidnu keramiku (92).

Cirkonijev dioksid u prirodi dolazi onečišćen s različitim radionuklidima, posebno uranom, radijem ili torijem. Međutim, ispitivanjima novijeg datuma dokazano je da cirkonijev dioksid, koji se koristi kao biomaterijal (zbog svoje čistoće), ima izrazito male doze zračenja koje su daleko niže od prirodnog cirkonijevog dioksida (93). *In vitro* istraživanja mutagenih i

karcinogenih svojstava cirkonijeve keramike visoke čistoće potvrdila su bioinertnost materijala (94).

1.6.2.2. Estetski aspekti cirkonijoksidne keramike

Keramički materijali uvijek su prvi izbor kod izrade estetskih protetskih nadomjestaka (1). Da bi se keramički nadomjestak uklopio u prirodni zubni niz, potrebno je savršeno uskladiti veličinu, oblik, teksturu površine, prozirnost i boju nadomjestka s prirodnim zubnim tkivima (47). Dojam prozirnosti zubnih keramika ovisi o rasapu svjetla na njihovoj površini (95). Ako se većina svjetla u dodiru s keramikom rasprši i difuzno reflektira, materijal će biti mutan (22).

Kelly i suradnici smatraju da je translucencija jezgre nadomjestka jedno od odlučujućih čimbenika u postizanju estetike konačnog rada (1).

Danas se na tržištu nalaze tonirani blokovi cirkonij-oksidne keramike koji su znatno doprinijeli estetskom dojmu nadomjestaka. Pravilno softversko pozicioniranje i potom glodanje nadomjestka, osiguravaju nijansiranost jezgrene konstrukcije od žućkaste cervikalne do transparentne incizalne nijanse. Osnovna konstrukcija uvelike utječe na konačan izgled nadomjestka.

1.6.3.Strojna obrada cirkonij-oksidne keramike

Pri izradi nadomjestka iz cirkonij-oksidne keramike, tehničar se može služiti tradicionalnom metodom navoštavanja kako bi modelirao budući nadomjestak, ili posebnim CAD/CAM softverom određenog proizvođača. Softveri se razlikuju ovisno o proizvođaču.

1.6.3.1. Cercon

Cercon ili „Cercon smart ceramics system“ (DeguDent Gmbh, Njemačka) je CAD/CAM sustav razvijen za laboratorijsku obradu predsinteriranog cirkonijevog dioksida. Od predstavljanja sustava 2001. godine, u svijetu je proizvedeno više od 5,7 milijuna protetskih članova sa širokim spektrom indikacija.

Cercon sustav je pouzdan kao i zlatni standard u stomatološkoj protetici; sustav metal-keramike, provedena je dugoročna studija koja je uspoređivala uspješnost terapije Cercon sustavom i sustavom metal-keramike. Rezultati su pokazali stopostotnu uspješnost u vremenskom razdoblju od četrdeset mjeseci (Sailer et al. 2009.).

Sustav se sastoji od skenera, računala s odgovarajućim softverom, aparata za glodanje te peći za sinteriranje.

Cercon® eye, skener. Laserskim čitačem skenira bataljke na sadrenom modelu ili osnove budućeg protetskog rada izmodelirane u vosku u omjeru 1 : 1. Skeniranje jednog bataljka traje oko deset minuta (Slika 3.).

Slika 3. *Cercon® eye* skener (preuzeto iz 96).

Cercon® art ime je CAD softvera čiji kompjuterski program omogućuje zubnom tehničaru da oblikuje virtualnu krunicu ili most. Optimalna debljina iznosi 0,5 mm, ali se može stanjiti i na 0,1 mm (Slika 4.).

Slika 4. *Cercon® art*, CAD kompjuterski program (preuzeto iz 96).

3Shape Scanner naprednija je verzija visokopreciznog skenera koji, također, skenira sadrene modele, voštane modele, ali i otiske. Podatci se tada obrađuju posebnim kompjuterskim programom *3Shape DentalDesigner*™. Pogodan je za oblikovanje raznih fiksnoprotetskih radova što uključuje i mostove do 16 članova. Jedna od posebnosti ovog softvera je oblik okluzalnih ploha koje se mogu birati iz tzv. „knjižnice“ (Slika 5.).

Slika 5. *3Shape* skener (preuzeto iz 96).

Nakon završenog skeniranja i završenih korekcija, u aparat za glodanje umetne se blok predsinteriranog cirkonijevog dioksida koji ima konzistenciju krede te se stoga lagano i ekonomično obrađuje. Svaki blok predsinteriranog cirkonijevog dioksida sadrži bar kod koji je potrebno očitati na laserskom čitaču. Blokovi dolaze u raznim bojama i dimenzijama, maksimalna dužina bloka je 47 cm i iz njega je moguće izraditi do dvadeset krunica. Glodanje se vrši s dva glodala, grubom frezom koja skida veće komade cirkonijevog dioksida i finom frezom koja završava glodanje. Glodanje svake pojedine jezgre traje oko petnaest minuta.

Cercon® brain expert precizni je aparat za glodanje predsinteriranog cirkonijevog dioksida u obliku diskova, kako bi iskoristivost materijala bila što veća (Slika 6.a,b).

a b

Slika 6.a i b. *Cercon® brain expert*, stroj za glodanje diskova ZrO_2 (preuzeto iz 96).

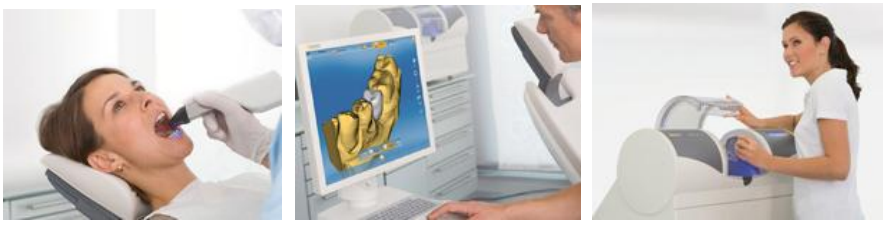
Gotova osnovna konstrukcija nadomjestka vadi se iz bloka, te se grubo obradi frezom. Nakon toga slijedi faza sinteriranja u posebnoj peći *Cercon® heat* na 1350 °C tijekom šest sati, pri čemu je u jednom ciklusu moguće sinterirati trideset jedinica osnovne konstrukcije. Pri sinteriranju dolazi do skupljanja cirkonijevog dioksida i on, zajedno s itrijevim oksidom, čini finozrnatu strukturu. Savojna čvrstoća ovakvog materijala iznosi 900 MPa (Slika 7.).

Slika 7. *Cercon® heat*, peć za sinteriranje (preuzeto iz 96).

Sinterirana jezgra stavi se na radni model, potrebne prilagodbe izvode se isključivo dijamantnim brusnim sredstvom s vodenim hlađenjem kako bi se spriječilo iskrenje materijala. Slijedi napečenje keramike na dobivenu osnovnu konstrukciju. Ova faza jednaka je kao i napečenje keramike u sustavu metal-keramike (96).

1.6.3.2. Cerec

CEREC (SIRONA,Njemačka) sustav sastoji se od kamere za skeniranje izbrušenih zuba u ustima, kompjuterskog programa i stroja za glodanje. Skeniranje se izvodi sa Cerec 3D kamerom koja omogućuje izuzetno precizan otisak i računalom koje procesuira podatke i šalje ih u jedinicu za glodanje. To je sustav koji omogućuje izradu protetskog nadomjestka u ordinaciji u jednoj posjeti (Slika 8.).



Slika 8. Cerec sustav u ordinaciji. Kamera za skeniranje, kompjuterski program i stroj za glodanje (preuzeto iz 97).

Pokriva širok spektar indikacija: inlay, onlay, ljuskice, parcijalne krunice, krunice, mostove do deset članova, suprastrukture na implantatima te privremene radove. To je sustav koji se stalno nadograđuje te je sada moguće izrađivati i kirurške šablone za ugradnju implantata.

Cerec sustav pokriva širok spektar indikacija i nadomjestke je moguće izrađivati iz raznih materijala: cirkonijoksidne, aluminijoksidne, infiltracijske, glinične keramike, staklokeramike, neplemenitih legura te polimera za privremene radove (Slika 9.).

Slika 9. Cerec blokovi za glodanje (preuzeto iz 97).

.

Cerec ima dvije vrste aparata za glodanje; jedan koji se koristi u stomatološkoj ordinaciji za izradu manjih radova i drugi, veći, koji je namijenjen zubotehničkim laboratorijima (Slika 10.). Aparat za glodanje u zubotehničkom laboratoriju ima veći kapacitet i može obrađivati do deset članova u komadu, brzinom od oko šest minuta po krunici, dok je

brzina aparata za upotrebu u ordinaciji od pet do deset minuta po krunici. Preciznost izrade seže do 25 μm (97).

Slika 10. Cerec sustav u zubotehničkom laboratoriju. Skener, aparat za glodanje i peć za sinteriranje (preuzeto iz 97).

1.6.3.3.Everest

Everest (KaVo Dental GmbH,Njemačka) je CAD/CAM sustav koji se sastoji od skenera, aparata za glodanje, peći za sinteriranje i računala s odgovarajućim softverom. Koristi se za izradu krunica, inlaya, onlaya, ljuskica i mostova do četrnaest članova u prednjoj i stražnjoj regiji. U kombinaciji sa širokim spektrom materijala koje sustav koristi, pokriva se širok raspon indikacija.

Skener, *Everest scan pro*, ima 3D kameru rezolucije 1392 x 1040 piksela koja skenira u omjeru 1 : 1 s poljem skeniranja 60 x 80 mm. Omogućuje skeniranje cijelog modela koje s pohranom podataka traje tri minute. Moguće je skeniranje gipsanih radnih modela i modela u vosku. Preciznost mu je < 20 μm (Slika 11.).

Slika 11. *Everest scan pro* skener (preuzeto iz 98).

Everest ima aparat za glodanje koji glođe u pet osi što mu omogućuje veću preciznost nego kod aparata u tri osi (Slika 12.a).

a b

Slika 12.a i b. Everest aparat za glodanje i peć za sinteriranje (preuzeto iz 98).

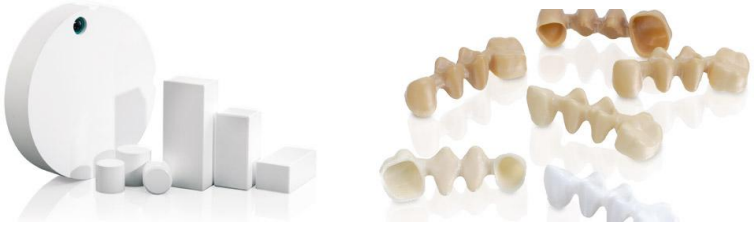
.

Nakon glodanja, objekt se sinterira u Everest peći za sinteriranje. Proces sinteriranja potpuno je automatiziran (Slika 12.b).

Računalo s odgovarajućim softverom koje omogućava oblikovanje protetskog rada nakon skeniranja (Slika 13.).

Slika 13. Računalo s pripadajućim softverom za oblikovanje (preuzeto iz 98).

Cirkonij-oksidna keramika za Everest na tržištu postoji u pet boja osim bijele boje kako bi se postigla što bolja estetika, te u predsinteriranom i sinteriranom stanju (Slika 14.) (98).



Slika 14. Predsinterirani i sinterirani blokovi za glodanje (preuzeto iz 98).

1.6.3.4. Lava

Lava (3M ESPE, Seefeld, Njemačka) CAD/CAM sustav sastoji se od skenera koji ima mogućnost direktnog skeniranja u ustima pacijenta, ili skeniranja tradicionalnog otiska, ili gipsanog modela te automatski, kompjuterskim programom, omogućuje oblikovanje protetske konstrukcije, aparata za glodanje i peći za sinteriranje (Slika 15.).

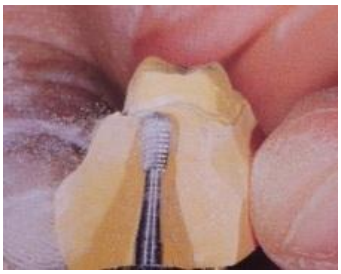
U aparat za glodanje se može staviti 21 blok cirkonijevog oksida. Po želji, aparat se može prebacivati s glodanja u tri osi na glodanje u pet osi te bez prestanka može raditi 76 sati.

Nakon glodanja, radovi se stavljaju u peć za sinteriranje, peć je potpuno automatizirana, a program sinteriranja se drži u tajnosti (99).

Slika 15. Lava sustav; skener, aparat za glodanje i peć za sinteriranje (preuzeto iz 99).

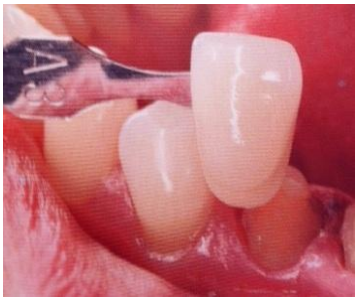
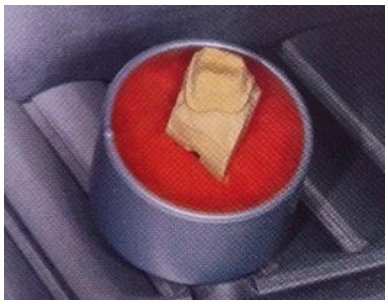
1.6.4. Klinički tijek izrade nadomjeska iz cirkonij-oksidne keramike

U donjoj čeljusti 35-godišnje pacijentice drugi premolar i prvi molar preparirani su sa zaobljenom stepenicom u cervikalnom dijelu (Slika 16.a). Uzet je korekturni otisak u silikonu (Slika 16.b). Nakon izrade modela oslobađaju se granice preparacije (Slika 16.c).

a b c 

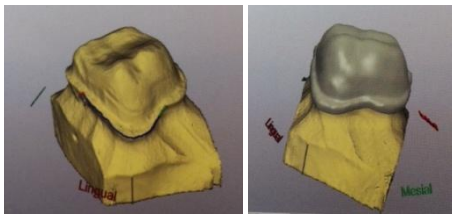
Slika 16. a) preparacija **b)** korekturni otisak **c)** izrada radnog modela (preuzeto iz 100).

Temelj za rad čini konvencionalni model s pokretnim bataljcima (Slika 17.a). Određivanje boje pomoću ključa boja (Slika 17.b). Za digitalizaciju površine modela pojedini bataljci se stavljaju u držač inEos skenera (Slika 17.c).

a b  c 

Slika 17. a) radni model s pokretnim bataljcima **b)** određivanje boje **c)** skeniranje bataljaka (preuzeto iz 100).

Na virtualnom modelu utvrđuje se granica preparacije. U pregledniku se procjenjuje očekivani rezultat te se prema potrebi vrše korekcije (Slika 18.a). Krunice se izrađuju od IPS e.max ZirCAD B40 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) keramičkog bloka (Slika 18.b).

a  b

Slika 18. a) digitalno oblikovanje nadomjestka **b)** glodanje keramičkog bloka (preuzeto iz 100).

Prije oblaganja aplicira se vezno sredstvo (Slika 19.a). Nanošenje obložne keramike IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Slika 19.b). Gotove krunice na modelu (Slika 19.c) (100).

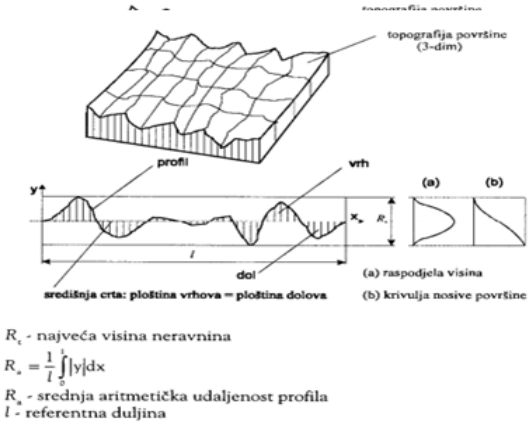
a

b c

Slika 19. a) nanošenje veznog sredstva **b)** nanošenje obložne keramike **c)** gotovi rad (Prikaz slučaja preuzet iz 100).

1.7. Površine i njihov dodir

Prema definiciji, pod hrapavošću se podrazumijevaju nepravilnosti na površini koje su svojstvene postupku obradbe, ali koje ne uključuju valovitost, odstupanje od oblika i površinske pogreške. Potpuna informacija o stanju hrapavosti površine može se dobiti samo ako se mjernim postupkom uzimaju u obzir sva odstupanja koja reprezentiraju hrapavost površine. Danas se hrapavost površine obično ocjenjuje preko jednodimenzionalnih parametara na osnovi dvodimenzionalnih profila površine. Izbor reprezentativnog dijela površine te način izbora profila, kao i parametara hrapavosti, definiran je normama. S referentne površine uzima se profil dobiven presijecanjem površine ravninom okomito postavljenom na smjer obradbe (Slika 20.) (53).



Slika 20. Topografija i karakteristike hrapavosti površine (preuzeto iz 53).

Na tako definiranom profilu određuju se parametri koji su prema normi iz 1984. godine (ISO 4287/1) sistematizirani i označeni određenim simbolima (vertikalni i horizontalni parametri hrapavosti te parametri oblika neravnina profila).

Tekstura površine

Termin tekstura površine odnosi se na fine nepravilnosti (brijegove i dolove) dobivene na površini putem postupka oblikovanja. Prema dogovoru, tekstura se sastoji od dvije komponente: hrapavosti i valovitosti. Radi se o odstupanjima koja su kraćih valnih duljina od odstupanja od oblika.

Topografija površine

Topografija površine uključuje komponente teksture kao i ostale nepravilnosti, kao što je odstupanje od oblika.

Valovitost

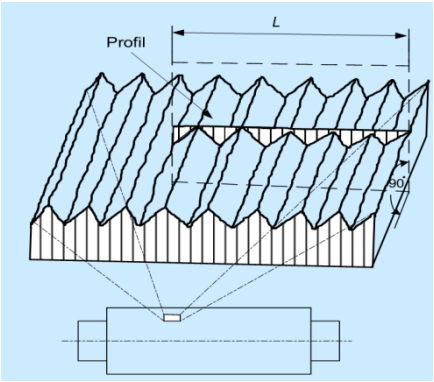
Valovitost je komponenta teksture kojoj se dodaje hrapavost. Posljedica je svojstava stroja, primjerice nebalansiranog brusnog kotača, nepravilnosti kod stezanja alata i općenito, posljedica vibracija.

Hrapavost

Hrapavost površine je u općem smislu mikrogeometrijska nepravilnost površine koja nastaje tijekom postupaka obrade (jatrogeno), ili kao posljedica drugih utjecaja poput otapanja nakon izlaganja u aktivnom mediju. Hrapavost površine bitno utječe na svojstva materijala. Hrapavost uključuje kratkovalne nepravilnosti površine. Općenito je posljedica proizvodnog procesa. Prouzrokovana je metodom obrade, odnosno rezultat je postupka obrade površine, a ne stroja (Slika 21.).

Površinske greške

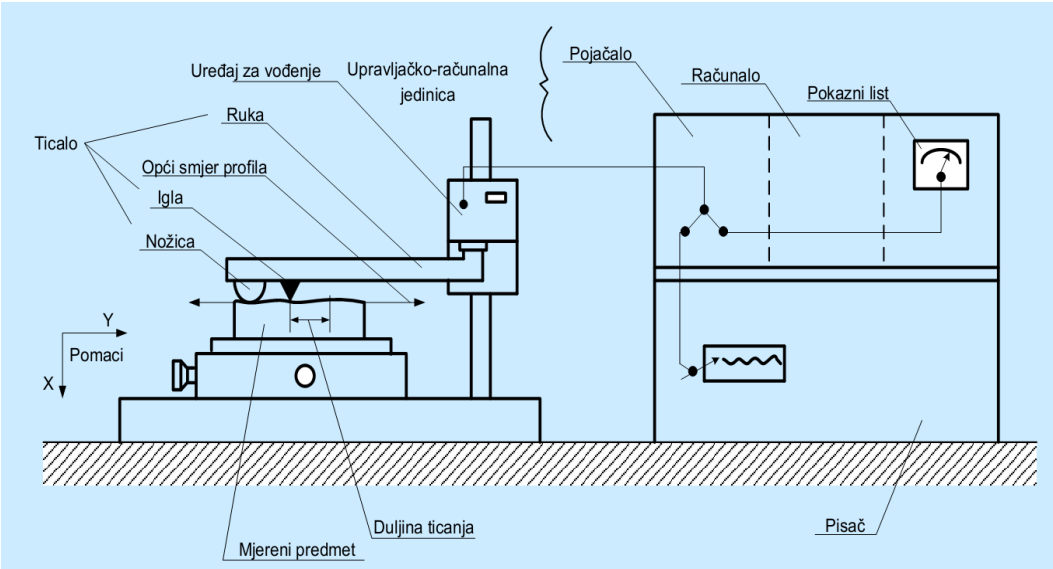
Površinske greške nenamjerni su i neželjeni problemi s površinom. Obično se termin greška odnosi na pojedinačna i neuobičajena svojstva kao što su ogrebotine i udubljenja.



Slika 21. Ispitivanje hrapavosti površina 2D sustav (preuzeto iz 101).

Uređaj za mjerenje hrapavosti površine (uređaji s ticalom)

Kod uređaja 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. Skeniranjem od točke do točke, dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na poziciju igle ticala. Uređajima s ticalom ostvaruju se vrlo precizna mjerenja, kako u laboratorijskim, tako i u industrijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s rezolucijom u nanometrima te s mogućnošću uzdužnog skeniranja preko 100 mm (Slika 22.) (101).



Slika 22. Uređaj s ticalom (preuzeto iz 101)

Parametri hrapavosti

Uzdužni parametri – opisuju varijacije uzduž profila.

Amplitudni parametri – opisuju varijacije po visini profila.

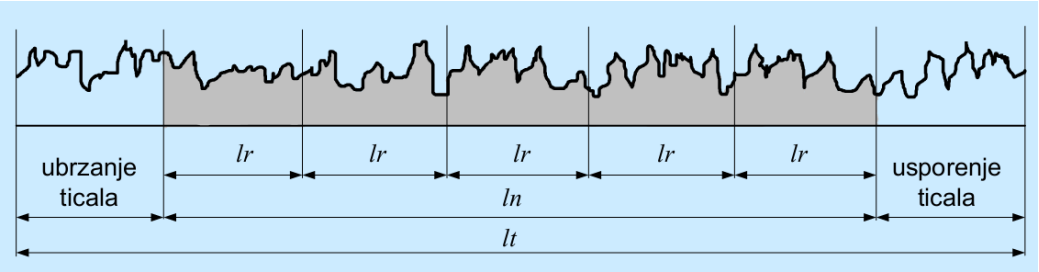
Hibridni parametri – opisuju varijacije iz kombinacije uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila.

Krivuljni i srodni – opisuju varijacije na krivuljama dobivenih iz uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila.

Duljina ispitivanja: *lt*

Duljina vrednovanja*: ln*

Referentna duljina*: lr* (Slika 23.) (101)



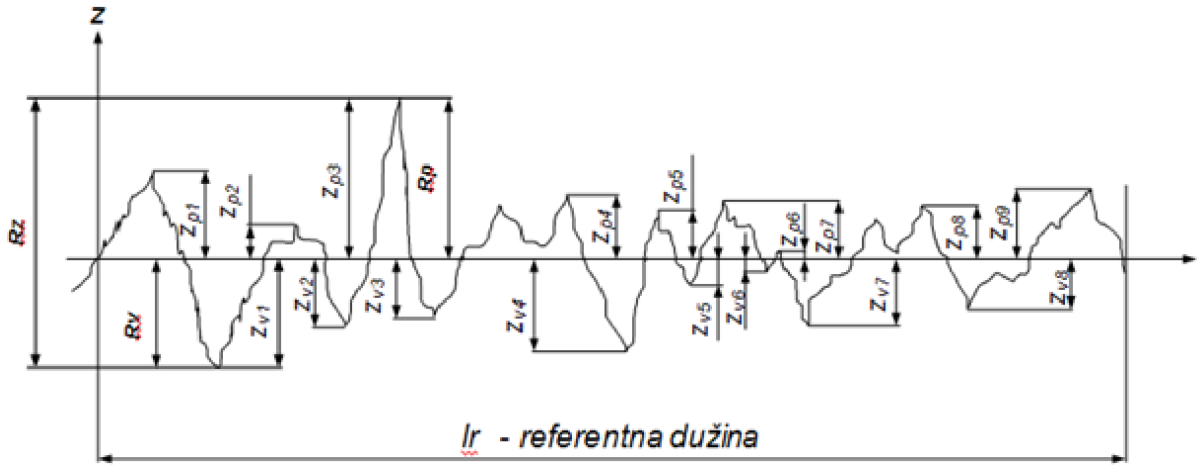
Slika 23. Parametri hrapavosti (preuzeto iz 101).

Amplitudni parametri

Najveća visina vrha profila **Rp.**

Najveća dubina dola profila **Rv.**

Najveća visina profila **Rz.** (Slika 24.)



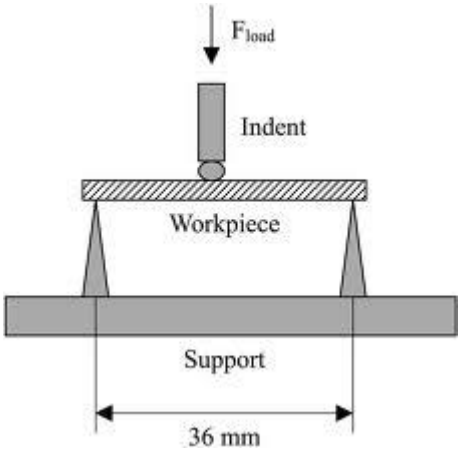
Slika 24. Amplitudni parametri (preuzeto iz 101).

1.7.1. Metode testiranja mehaničkih svojstava dvoslojnih sustava

Brojni istraživači su u svrhu procjene vezne čvrstoće dvoslojnih sustava osmišljavali različite vrste testova. Dani testovi mogu se klasificirati na temelju vrste stvorenog naprezanja na savojne, torzijske, smične, vlačne te kombinaciju smicanja i vlaka.

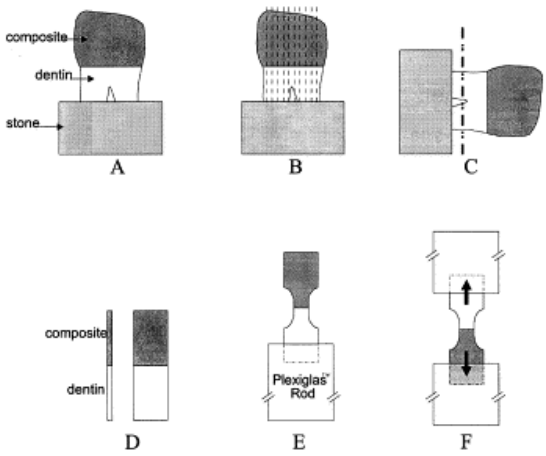
1.7.1.1. Savojni test

Savojni testovi mogu biti izvedeni kao testovi opterećenja na tri, odnosno četiri točke (Slika 25.), u kojima se uzorci cirkonij-oksidne keramike s obložnom keramikom napečenom na strani izloženoj vlaku postavljaju za testiranje transverzalne čvrstoće, koja predstavlja lomnu čvrstoću mjerenu savijanjem (102). Analiza metodom konačnih elemenata ukazuje da su vlačna naprezanja, koja mogu biti okomita ili paralelna s veznom površinom, veća u odnosu na smična. Posljedica navedene pojave je veća vjerojatnost vlačnih lomova. Uzorci se postavljaju u uređaj namijenjen testiranju tako da je obložna keramika smještena simetrično i na strani suprotnoj primijenjenom opterećenju. Uzorak se potom opterećuje sa stalnim pomakom trna od 1,5 mm/min do loma. Lomna sila mjeri se za uzorke kod kojih odvajanje započinje na krajevima uzorka.



Slika 25. Savojni test u 3 točke (preuzeto iz 102).

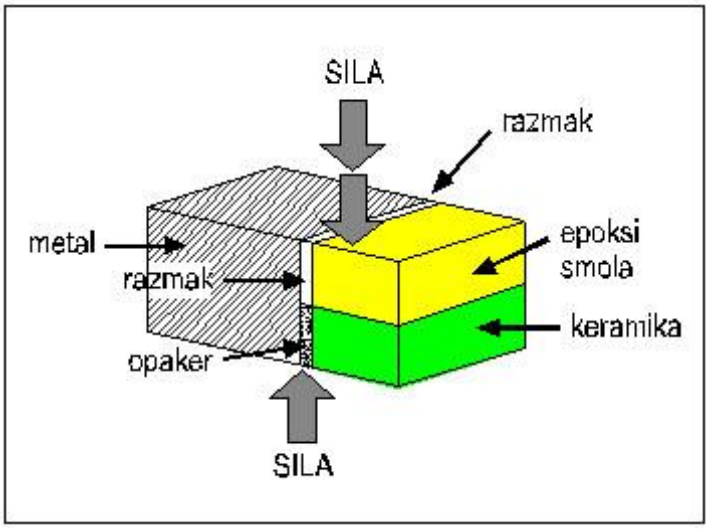
U istraživanju vezne čvrstoće između cirkonijevog oksida i obložne keramike; u literaturi se također spominje korištenje *microtensile bond strength test*-a (Slika 26.) (10,103).



Slika 26. *Microtensile bond strength test* (preuzeto iz 103).

1.7.1.2. Plošni međuspojni smični test

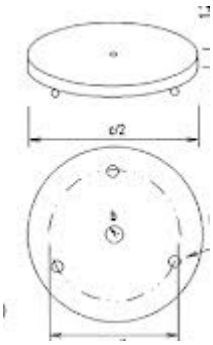
Plošni međuslojni smični test (*Shear Bond Strength test*) je test veze u kojemu se obložni materijal (keramika) nanosi na ravnu površinu jezgrenog materijala (cirkonijev oksid). Vezna mjesta kod ovog testiranja mogu biti kružna ili pravokutna. Kružni međuspojni smični test osmislili su Hammad i sur. (104). Uzorci se sastoje od dva dijela. Na uzdužnim krajevima uzoraka nalaze se otvori kako bi se omogućilo postavljanje u napravu za testiranje. Test također podliježe brojnim modifikacijama (105,106). Prema Hammadu i sur. naprezanje kod ovog tipa testiranja uglavnom je usmjereno na međuspoj, debljina obložne keramike je stalna, a međuspojni lomovi su konzistentni kod svih uzoraka. Nedostatak opisanog testiranja je visoka cijena i otežana izrada uzoraka. Schmitz i Schulmeyer (107) te Susz i sur. (108) predlažu korištenje pravokutnog međuspojnog smičnog testa. Slika 27. prikazuje shemu navedenog testa na primjeru testiranja metalno-keramičkog uzorka koji je u osnovi isti (109). Općenito, primjena plošnih testova omogućava podjednaku raspodjelu međuspojnih naprezanja te ispitivanja utjecaja različite kvalitete i strukture površine jezgrenog materijala.



Slika 27. Pravokutni međuspojni smični test po Schmitzu i Schulmeyeru. (Nacrtano prema izvornim crtežima iz 109).

1.7.1.3. Biaksijalni savojni test

U ovoj se metodi koriste uzorci u obliku diskova promjera 12 mm i visine 1,2 mm. Umetnu se u standardnu kidalicu koja ima klip s tri kugle promjera 3,2 mm, međusobno postavljene pod kutem od 120° u krugu promjera 10 mm. Opterećenje se vrši preko metalne šipke u sredinu uzorka brzinom od 1 mm/min do loma (Slika 28.) (102).



Slika 28. Biaksijalni savojni test (preuzeto iz 102).

1.8. Svrha istraživanja

Cilj ovog istraživanja je provjeriti utjecaj raznih načina obrade površine cirkonij-oksidne keramike na veznu čvrstoću s obložnom keramikom.

Očekivani rezultati trebali bi pokazati da je najmanja vezna čvrstoća između cirkonijevog oksida i obložne keramike kod netretirane površine cirkonijevog oksida, a najveća kod uzoraka koji su polirani dijamantnim brusnim sredstvom, pjeskareni česticama aluminijevog oksida, regeneracijski pečeni te je na njih napečeno vezno sredstvo.

2. MATERIJALI I POSTUPCI

U istraživanju su korišteni blokovi itrijem stabiliziranog presinteriranog cirkonijevog oksida IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) (Tablica 5.), koji su sinteriranjem (šest sati na 1500 °C) dostigli dimenzije 10x10x10 mm koje su odgovarale istraživanju, pa prethodno CAD/CAM glodanje nije bilo potrebno (Slika 29.). Ukupno dvadeset i četiri bloka podijeljeno je u četiri skupine koje su bile podvrgnute različitim načinima obrade površine cirkonijevog oksida. Uzorci su izrađeni u privatnom zubotehničkom laboratoriju „Vedran Srb“, Vrhovec 12a, Zagreb.

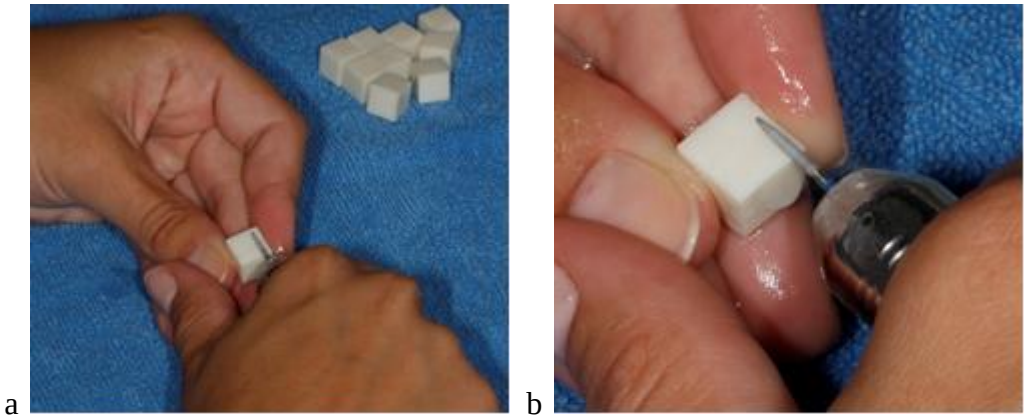
Tablica 5. Sastav IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) (% težinskih dijelova)

ZrO_2	87,0-95,0
Y_2O_3	4,0-6,0
HfO_2	1,0-5,0
Al_2O_3	0,0-1,0

Slika 29. Blok itrijem stabiliziranog presinteriranog cirkonijevog oksida IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein)

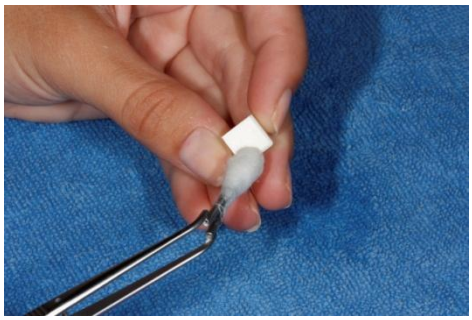
Prva skupina uzoraka sinterirana je šest sati na 1500 °C u peći Programat S1 (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Lichtenstein) (Slika 30.a,b,c,d) te im je površina polirana dijamantnim brusnim sredstvima pod vodenim mlazom kako bi se izbjeglo pregrijavanje i iskrenje materijala (Slika 31.a i b). Očišćena je 70-postotnim etanolom te vodenom parom u trajanju od deset sekundi (Slika 32.a i b).

Slika 30.a,b,c,d. Sinteriranje blokova cirkonijevog oksida.



Slika 31.a,b. Poliranje površine blokova cirkonijevog oksida pod vodenim mlazom.

a

b 

Slika 32.a i b. Čišćenje površine cirkonijevog oksida 70%-tnim etanolom.

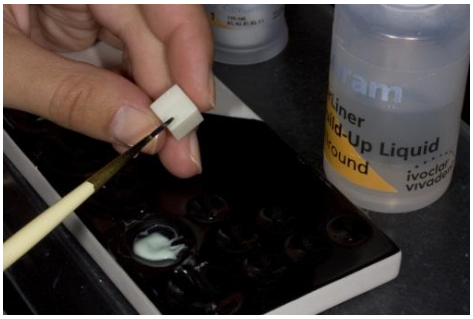
Druga skupina uzoraka sinterirana je šest sati na 1500 °C, zatim im je površina polirana dijamantnim brusnim sredstvima pod vodenim mlazom te pjeskarena uređajem za pjeskarenje (Renfert duo pro, GmbH, Hilzingen, Njemačka) česticama aluminijevog oksida (Al_2O_3) promjera 250 µm u trajanju od deset sekundi pod tlakom od 2,0 bara na udaljenosti od 10 mm (Slika 33.a,b). Očišćena je 70-postotnim etanolom te vodenom parom u trajanju od deset sekundi.

a
b

Slika 33.a,b. Pjeskarenje površine cirkonijevog oksida česticama Al_2O_3 promjera 250µm.

Treća skupina uzoraka sinterirana je šest sati na 1500 °C. Površina im je polirana dijamantnim brusnim sredstvima pod vodenim mlazom te pjeskarena uređajem za pjeskarenje (Renfert duo pro, GmbH, Njemačka) česticama aluminijevog oksida (Al_2O_3) promjera 250 µm u trajanju od deset sekundi pod tlakom od 2.0 bara na udaljenosti od 10 mm. Očišćena je 70-postotnim etanolom te vodenom parom u trajanju od deset sekundi. Nakon sušenja aplicirano je vezno sredstvo ZirLiner (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) (Slika 34.). Postupak napečenja veznog sredstva u trajanju od šesnaest minuta provodi se prema

uputama proizvođača u vakuumu s početnom temperaturom sušenja od 403 °C u trajanju od četiri minute i zadržavanjem od jedne minute na maksimalnoj temperaturi od 960 °C (Slika 35.).



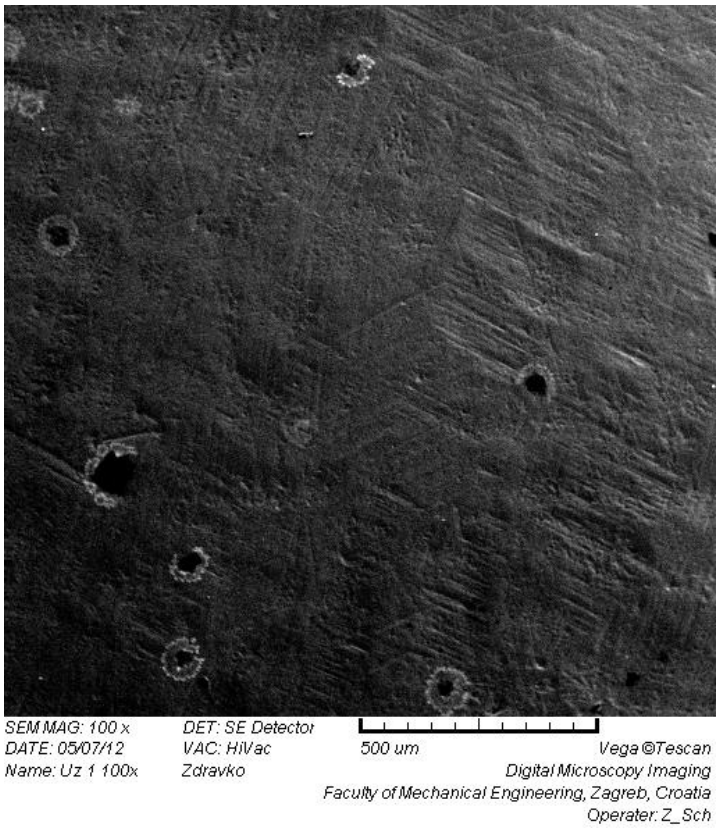
Slika 34. Nanošenje veznog sredstva

Slika 35. Protokol pečenja veznog sredstva

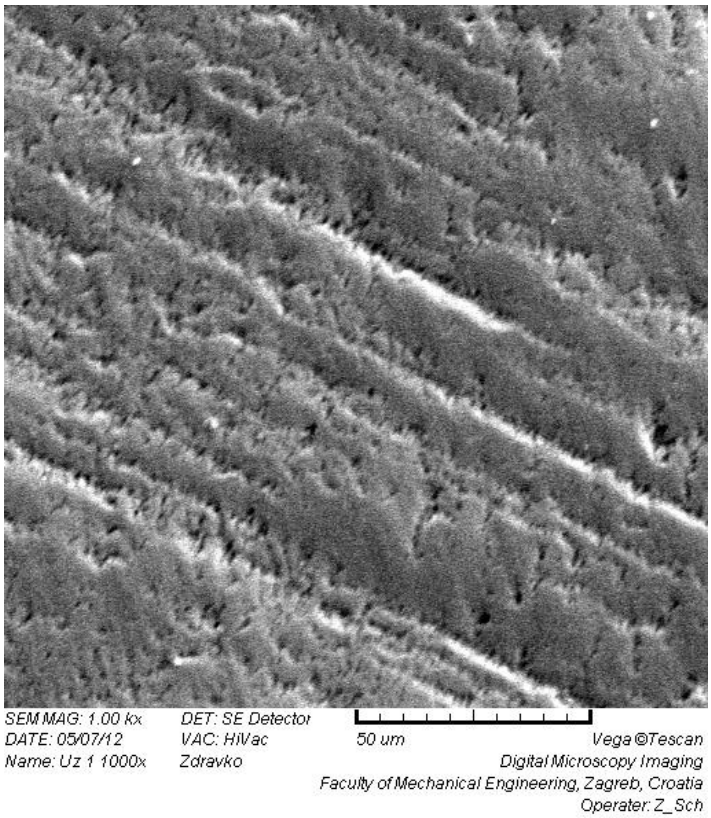
Četvrta skupina uzoraka sinterirana je šest sati na 1500 °C. Osim postupaka pripreme površine uzoraka iz prethodne, treće skupine, ovi uzorci podvrgnuti su i postupku regeneracijskog pečenja (15 minuta na 1000 °C).

SEM analiza

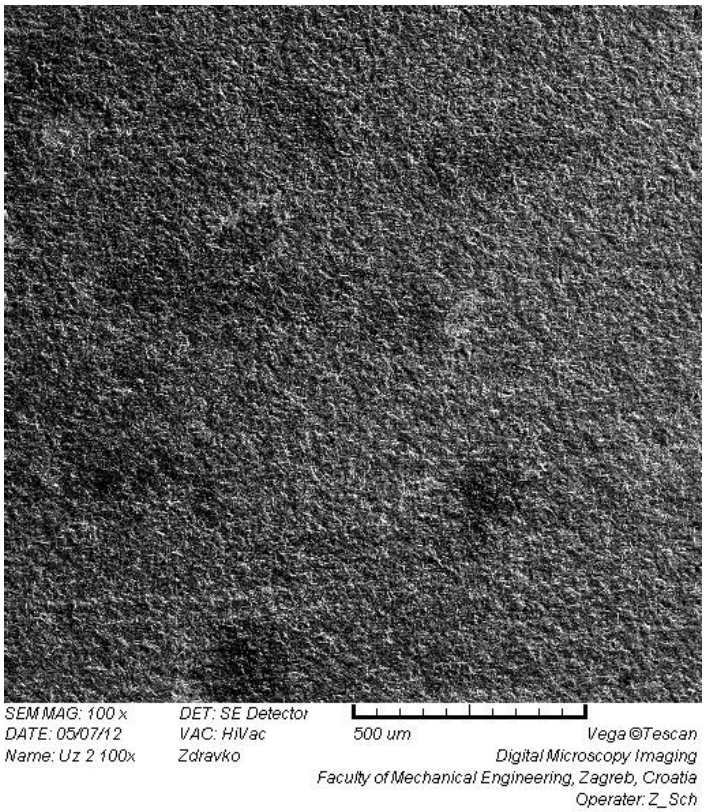
Površine uzoraka cirkonijevog oksida, obrađene na razne načine, snimljene su uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa – SEM (TESCAN VEGA TS. 5136LS, Tescan, Brno, Češka) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, kako bi se promotrile morfološke promjene uzrokovane različitim načinima obrade.



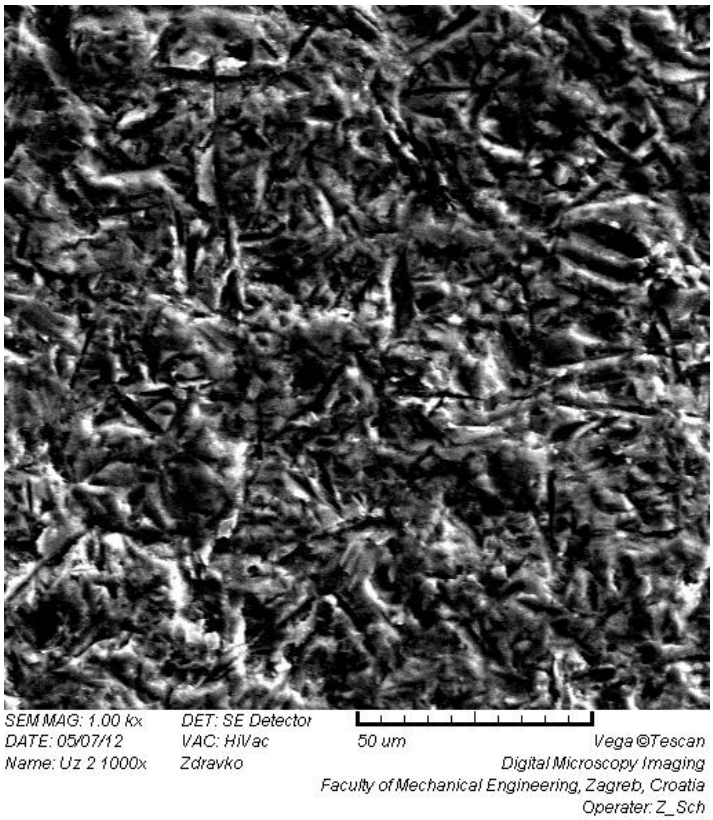
Slika 36. Površina prve skupine; samo poliranih uzoraka uzoraka pod povećanjem X100



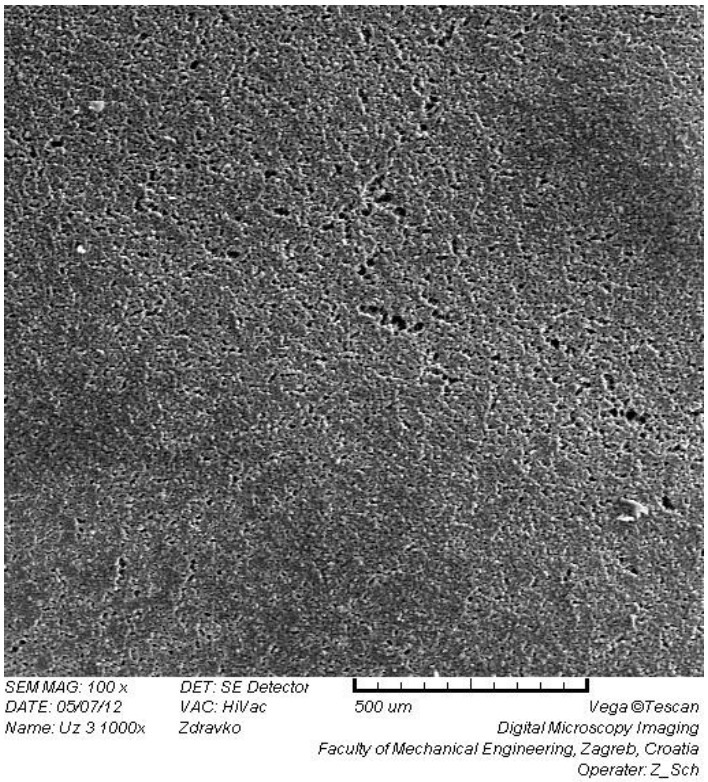
Slika 37. Površina prve skupine; samo poliranih uzoraka pod povećanjem X1000



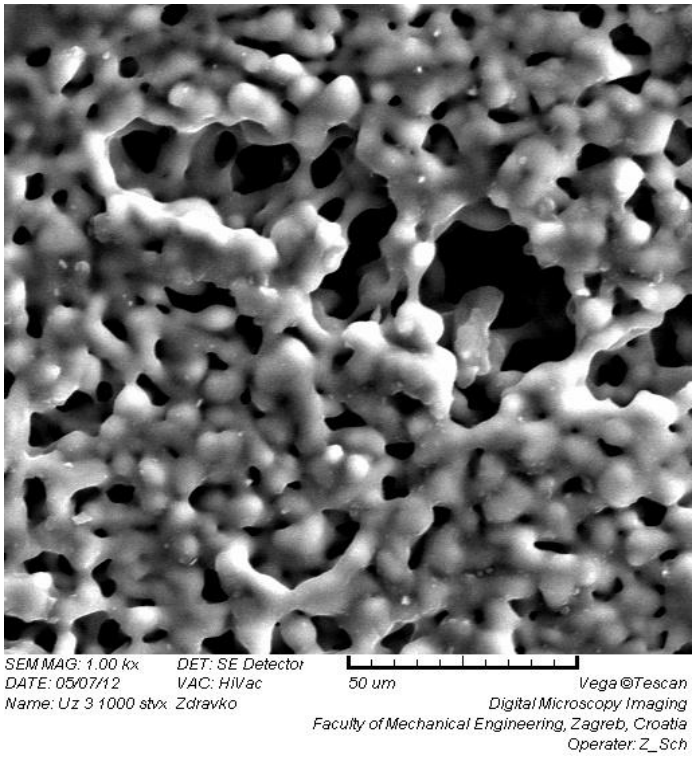
Slika 38. Površina druge skupine; poliranih i pjeskarenih uzoraka pod povećanjem X100



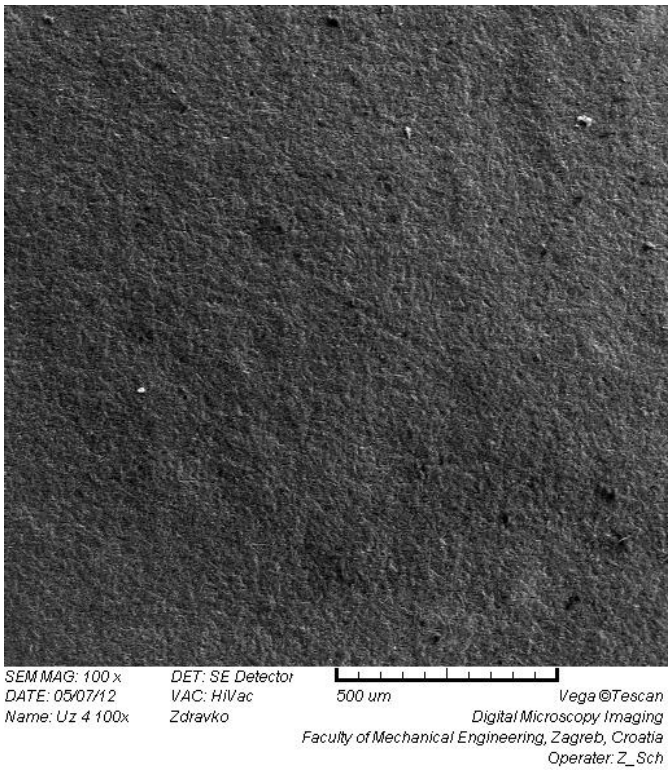
Slika 39. Površina druge skupine; poliranih i pjeskarenih uzoraka pod povećanjem X1000



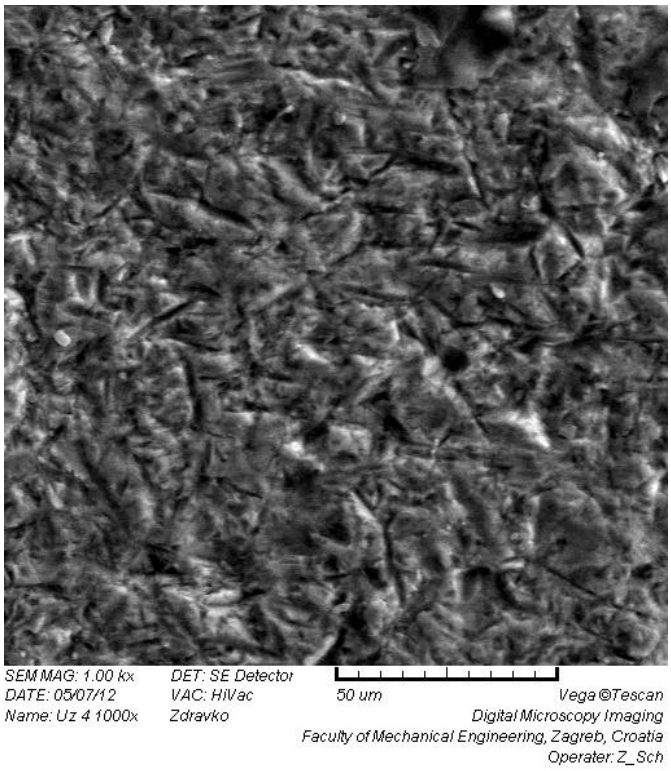
Slika 40. Površina treće skupine uzoraka; poliranih, pjeskarenih s napečenim veznim sredstvom pod povećanjem X100



Slika 41. Površina treće skupine uzoraka; poliranih, pjeskarenih s napečenim veznim sredstvom pod povećanjem X1000

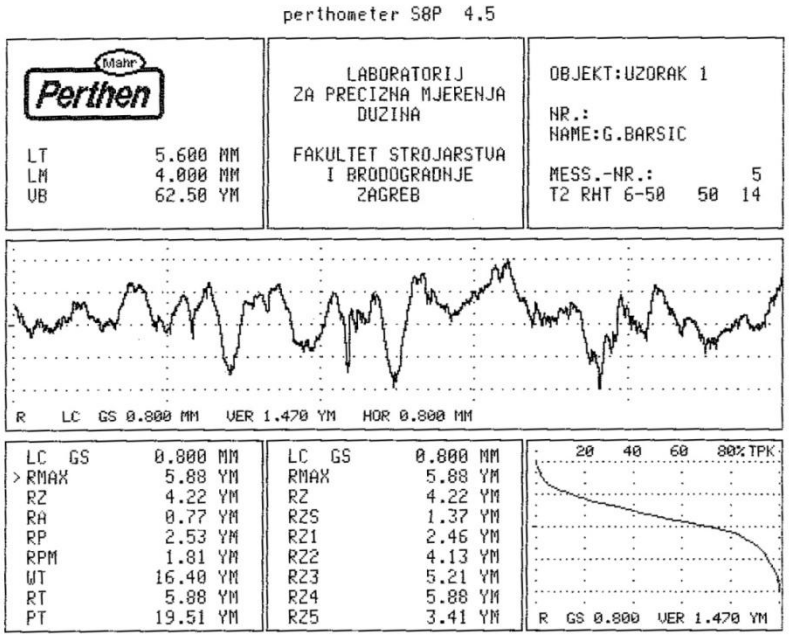


Slika 42. Površina četvrte skupine uzoraka koji su; polirani, pjeskareni, regeneracijski pečeni te je na njih napečeno vezno sredstvo pod povećanjem X100

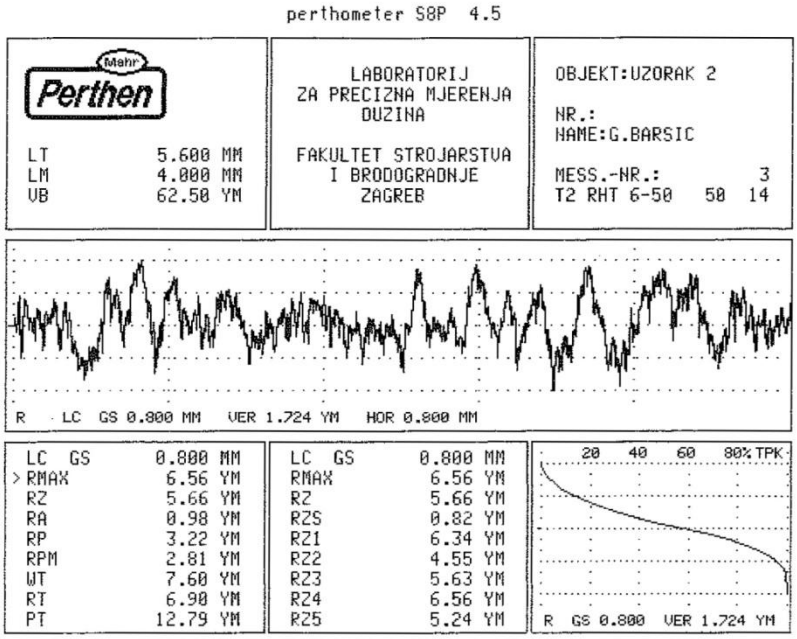


Slika 43. Površina četvrte skupine uzoraka koji su; polirani, pjeskareni, regeneracijski pečeni te je na njih napečeno vezno sredstvo pod povećanjem X1000

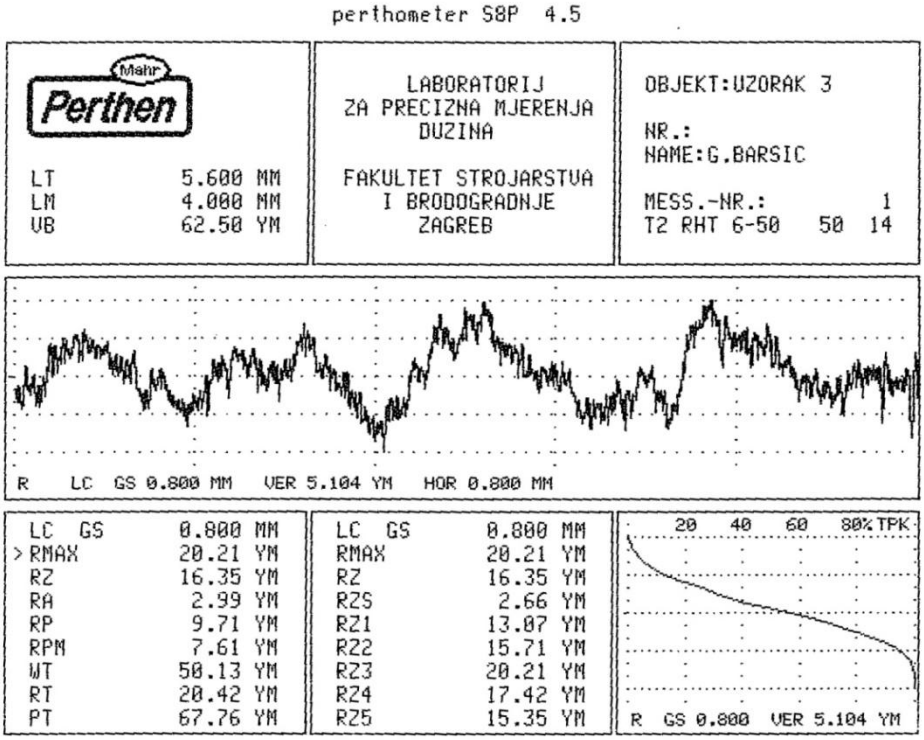
Hrapavost površine uzoraka izmjerena je profilometrom (Perthometer S8P, Perthen Mahr, Göttingen, Njemačka), na Katedri za mjerenje i kontrolu Zavoda za kvalitetu Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.



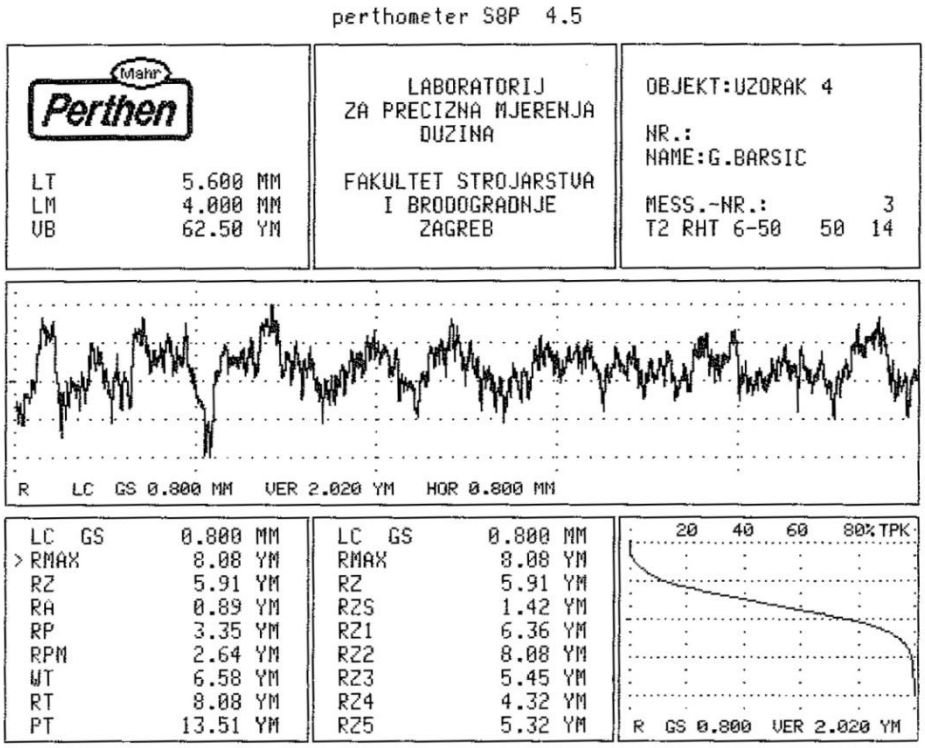
Slika 44. Primjer mjerenja hrapavosti uzoraka prve skupine profilometrom



Slika 45. Primjer mjerenja hrapavosti uzoraka druge skupine profilometrom



Slika 46. Primjer mjerenja hrapavosti uzoraka treće skupine profilometrom



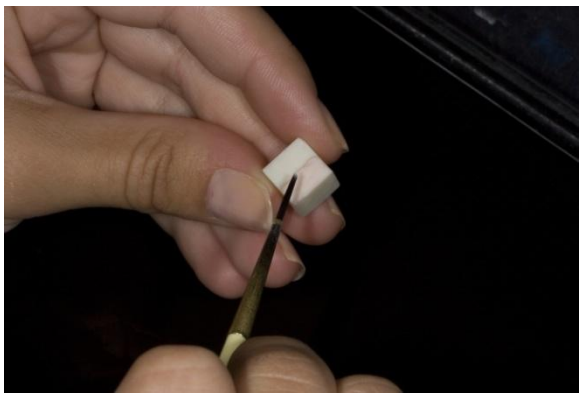
Slika 47. Primjer mjerenja hrapavosti uzoraka četvrte skupine profilometrom

Nakon snimanja površine elektronskim mikroskopom i mjerenja hrapavosti površine, na uzorke je napečena obložna keramika za slojevanje IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Tablica 6.) dimenzija 10 mm u dužinu, 5 mm u širinu i 2 mm u visinu (Slika 48.a,b).

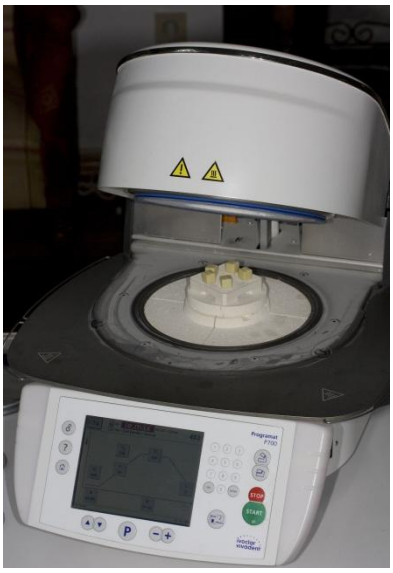
Tablica 6. Svojstva i kemijski sastav IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein).

KTI 100-400°C	9,.50±0,25
Savojna čvrstoća (MPa)	90±10
Tvrdoća po Vickersu (MPa)	5400±200
Kemijska topljivost (µg/cm^2)	15±5
Temperatura pečenja (°C)	750/760
Kemijski sastav	Fluorapatitna staklokeramika (SiO_2-LiO_2-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-CaO-P_2O_5-F)
Količina fluorapatita u staklenom matriksu (% težinskih dijelova)	19-23
Točka transformacije stakla (°C)	490±10

Postupak napečenja provodi se prema uputama proizvođača u vakuumu s početnom temperaturom pečenja od 403 °C u trajanju od četiri minute te zadržavanjem na maksimalnoj temperaturi od 750 °C u trajanju od jedne minute (Slika 49.a i b).

a b 

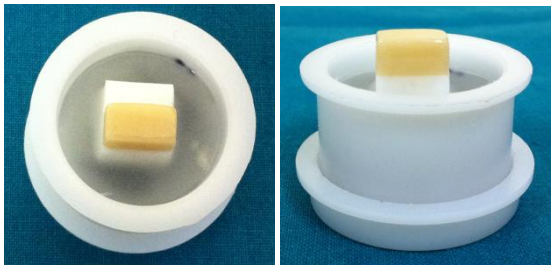
Slika 48.a,b. Nanošenje obložne keramike IPS e.max Ceram za slojevanje

a  b

Slika 49.a,b Pečenje obložne keramike

Uzorci su fiksirani u kalupe promjera 24 mm hladnopolimerizirajućom akrilatnom smolom AcryFix (Struers Co, Ballerup, Danska) (Slika 50.a,b). Ovako pripremljeni uzorci (Slika 51.), prikladni su za ispitivanje vezne čvrstoće cirkonijevog oksida i obložne keramike provedbom testa smičnog opterećenja.

a

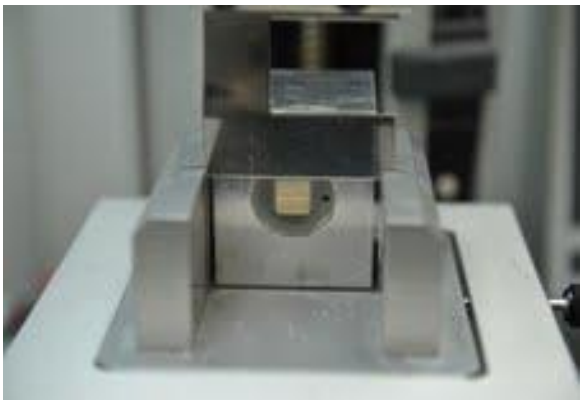
b 

Slika 50. a) hladnopolimerizirajuća smola za fiksaciju uzoraka **b)** uzorci fiksirani u kalupe

Slika 51. Uloženi uzorci

Keramički uzorci postavljeni su u napravu za testiranje, kidalicu (tip LRX s ugrađenim Nexygen softverom, Lloyd Instruments, Fareham, Velika Britanija) na način da se trn kidalice nalazi na spoju cirkonijoksidne i obložne keramike (Slika 52.a i b). Uzorak se potom opterećuje stalnim pomakom trna od 1 mm/min do loma. Sva testiranja provela je ista osoba.

a

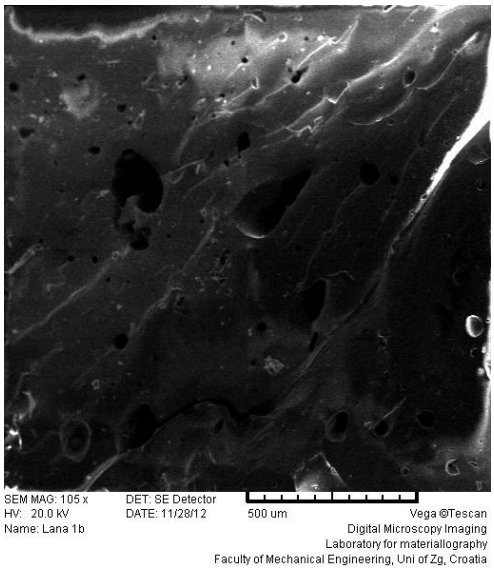
b 

Slika 52.a,b. Kidalica i test smičnog opterećenja

Kako bi se utvrdila priroda loma (adhezivni, kohezivni ili adhezivno/kohezivni), slomljeni uzorci pregledani su pod SEM (TESCAN VEGA TS. 5136LS, Tescan, Brno, Češka).

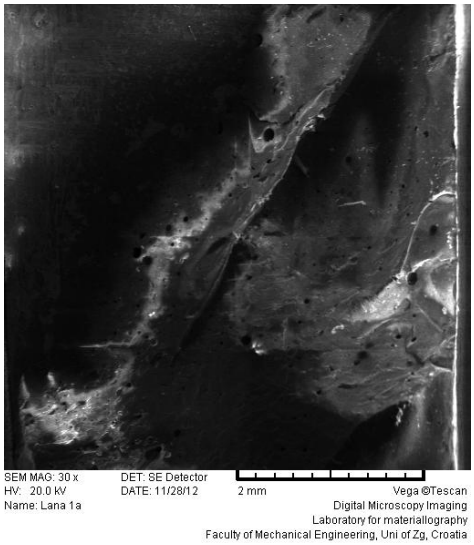
Slika 53. prikazuje adhezivni lom na spoju baze od cirkonijevog oksida i obložne keramike kod samo poliranih uzoraka. Obložna keramika u potpunosti se odlomila od cirkonij-oksidne baze. Slika 54. prikazuje kohezivni lom unutar slojeva obložne keramike pri povećanju od X105. Na slici se vide makroporozitet i mikroporozitet u strukturi obložne keramike.

Slika 53. Adhezivni lom pri povećanju X86

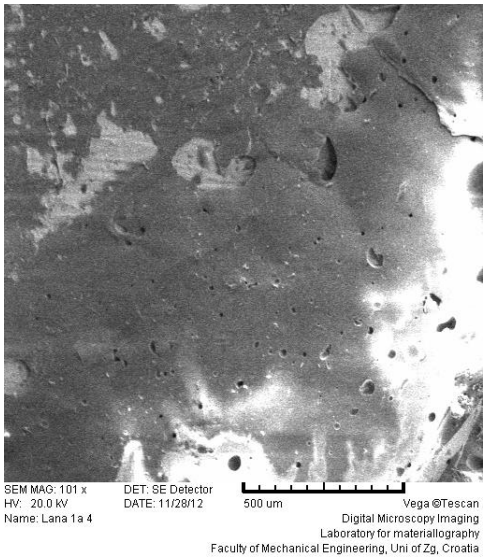


Slika 54. Kohezivni lom unutar obložne keramike, povećanje X105

Slika 55. prikazuje adhezivno-kohezivni lom na spoju dvaju materijala pri povećanju od 30 puta. Na jednom dijelu obložna keramika u potpunosti se odvojila od cirkonijevog oksida dok je na ostatku uzorka lom bio kohezivan, unutar keramike. Slika 56. prikazuje adhezivno-kohezivni lom između cirkonijevog oksida i veznog sredstva. Pri lomu je došlo do potpunog odvajanja obložne keramike, ali je na dijelu uzorka zbog kohezivnog loma između veznog sredstva i obložne keramike dio veznog sredstva ostao vezan na površini cirkonijevog oksida. Na ostatku površine došlo je do adhezivnog loma, odnosno potpunog odvajanja veznog sredstva od baze.



Slika 55. Adhezivno-kohezivni (ZrO_2/obložna keramika) lom pri povećanju X30



Slika 56. Adhezivno-kohezivni lom (ZrO_2/vezno sredstvo) pri povećanju X101

Statističke metode

Na rezultatima mjerenja sile pucanja kod smičnog testa te hrapavosti površine uzoraka, provedene su slijedeće statističke analize: deskriptivna statistička analiza, one-way ANOVA te post-hoc testovi po Sheffeu. Rezultati su obrađeni u programu SPSS (statistički paket verzija 17.0, SPSS Inc., Chicago, IL, SAD) i Microsoft Excel 2008 (Microsoft, Seattle, WA, SAD).

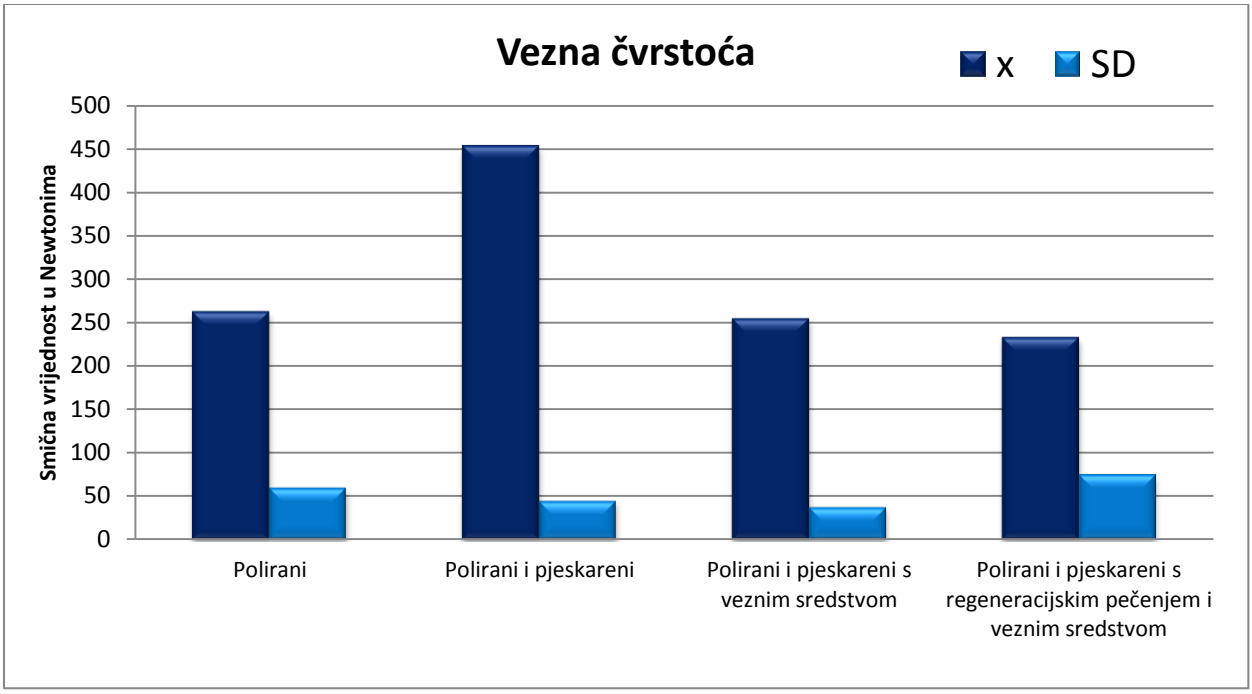
3. REZULTATI

Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće dobivenih smičnim testom (srednje vrijednosti, standardne devijacije i standardne pogreške, 95% intervali pouzdanosti, kao i minimalne i maksimalne vrijednosti) za 4 skupine uzoraka cirkonijevog oksida prikazana je u Tablici 7. Najveće vrijednosti vezne čvrstoće registrirane su kod poliranih i pjeskarenih uzoraka na koje je napečena obložna keramika, a najmanje prosječne vrijednosti vezne čvrstoće zabilježene su kod uzoraka koji su bili polirani i pjeskareni, a zatim regeneracijski pečeni te je na njih naneseno vezno sredstvo prije aplikacije obložne keramike. Ova skupina (polirani i pjeskareni, regeneracijski pečeni s nanesenim veznim sredstvom prije aplikacije obložne keramike) pokazuje i najveću zabilježenu varijabilnost za vrijednosti vezne čvrstoće (najveća standardna devijacija).

Tablica 7. Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće dobivene smičnim testom; n=broj uzoraka, x=aritmetička sredina, SD=standardna devijacija, SP=standardna pogreška, N=Newtoni

Uzorci	**N**	**X (N)**	**SD**	**SP**	**95% interval pouzdanosti**	**minimum**	**maksimum**
Polirani	6	262,83	58,53	23,89	201,41-324,25	185,00	324,00
Polirani i pjeskareni	6	453,50	43,86	17,91	407,47-499,53	380,00	500,00
Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	6	254,78	36,84	15,04	216,12-293,45	201,00	309,00
Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	6	233,12	73,75	30,11	155,72-310,51	143,00	348,00

Srednje vrijednosti i standardne devijacije za veznu čvrstoću ovih skupina uzoraka prikazane su i grafički na Slici 57.



Slika 57. Grafički prikaz srednjih vrijednosti i standardnih devijacija vezne čvrstoće dobivene smičnim testom obložne keramike i cirkonij-oksidne jezgre.

Značajnost razlike smičnog testa između četiri skupine uzoraka procijenjena je one-way ANOVA testom, a značajnost razlike međusobno između svake skupine uzoraka procijenjena je post-hoc testovima po Sheffeu. One-way analiza varijance prikazana je u Tablici 8., a post-hoc Sheffe testovi zajedno s prosječnim razlikama između aritmetičkih sredina pojedinih skupina uzoraka prikazani su u Tablici 9. Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika ($p<0.01$, Tablica 8.), a post-hoc Sheffe testovi pokazali su da tu razliku čini skupina u kojoj su uzorci bili samo polirani i pjeskareni jer su kod ove skupine bile potrebne najveće smične sile za lom keramike ($p<0,05$), dok se ostale skupine nisu međusobno razlikovale (Tablica 9.).

Tablica 8. One-way analiza varijance za vrijednosti vezne čvrstoće dobivenih smičnim testom kod 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, F= F vrijednost, p= značajnost razlike: p vrijednost

Vezna čvrstoća (smični test)	Suma kvadrata	df	Srednji kvadrat	F	P
Između grupa	188742,35	3,00	62914,12	20,72	<0,01
Unutar grupa	60724,95	20,00	3036,25		
Ukupno	249467,30	23,00			

Tablica 9. Post-hoc testovi značajnosti razlike između aritmetičkih sredina vezne čvrstoće dobivenih smičnim testom između 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, NS=not significant, tj. nema statistički značajne razlike p= značajnost razlike: p vrijednost

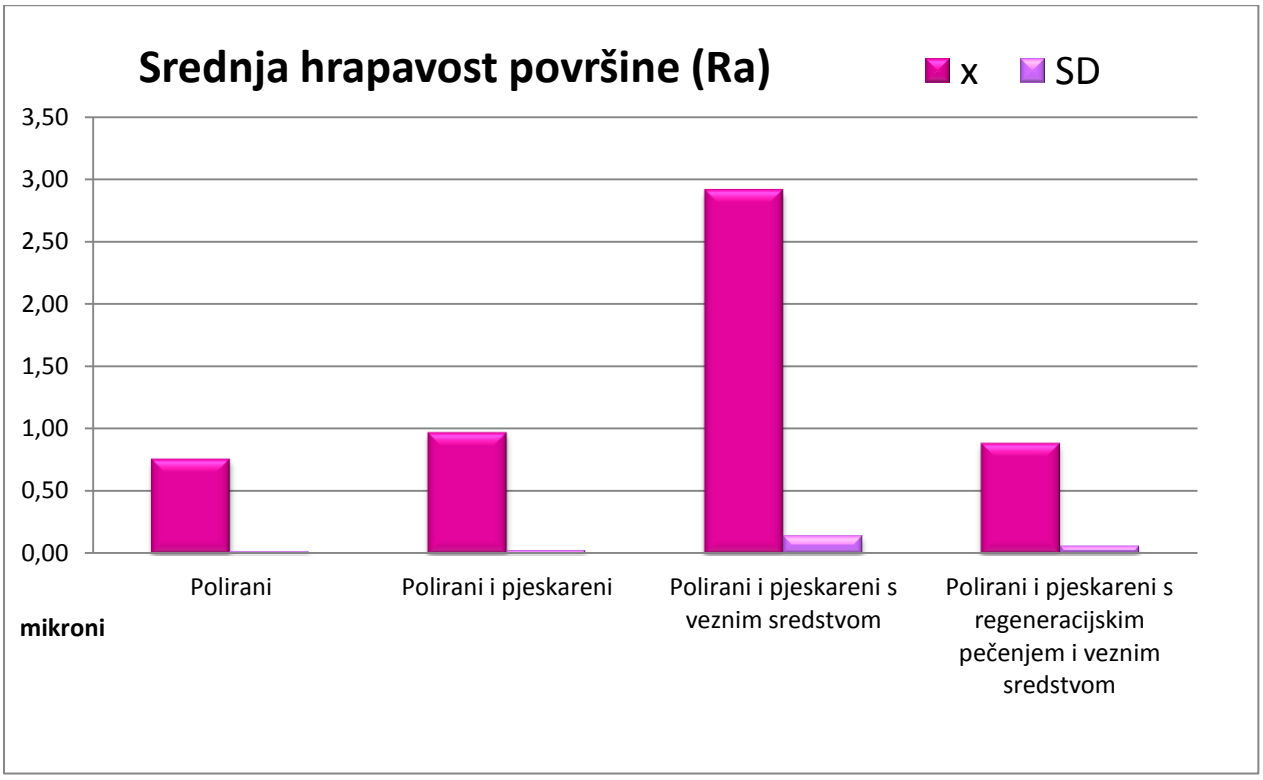
Uzorci	Srednje vrijednosti razlike aritmetičkih sredina između poliranih i ostalih uzoraka	P
Polirani: polirani i pjeskareni	-190,667	<0,01
Polirani: polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	8,050	0,996NS
Polirani: polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	29,717	0,831NS

Deskriptivna statistika srednjih vrijednosti hrapavosti površine (Ra) cirkonijevog oksida (srednje vrijednosti, standardne devijacije i standardne pogreške, 95% intervali pouzdanosti, kao i minimalne i maksimalne vrijednosti) za 4 skupine uzoraka prikazana je u Tablici 10. Najveće srednje vrijednosti srednje hrapavosti površine (Ra) zabilježene su kod uzoraka koji su bili polirani i pjeskareni, a zatim je naneseno vezno sredstvo prije aplikacije obložne keramike (bez prethodnog regeneracijskog pečenja). Ova grupa pokazuje i najveću varijabilnost. Najniže vrijednosti srednje hrapavosti (Ra) imali su samo polirani uzorci.

Tablica 10. Deskriptivna statistika srednjih vrijednosti hrapavosti površine (Ra); n=broj uzoraka, x=aritmetička sredina, SD=standardna devijacija, SP=standardna pogreška

Uzorci	**N**	**X (μ)**	**SD**	**SP**	**95% interval pouzdanosti**	**minimum**	**maksimum**
Polirani	6	0,76	0,02	0,01	0,74-0,78	0,74	0,80
Polirani i pjeskareni	6	0,97	0,03	0,01	0,94-1,00	0,93	1,01
Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	6	2,91	0,14	0,06	2,76-3,06	2,70	3,08
Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	6	0,89	0,06	0,03	0,82-0,95	0,80	0,94

Grafički prikaz aritmetičkih sredina srednjih vrijednosti hrapavosti površine (Ra) cirkonijevog oksida zajedno sa standardnim devijacijama kod četiri skupine uzoraka prikazane su na Slici 58.



Slika 58. Grafički prikaz srednjih vrijednosti i standardnih devijacija prosječne hrapavosti (Ra) površine cirkonijevog oksida dobivene smičnim testom.

Značajnost razlike između aritmetičkih sredina srednjih hrapavosti površine (Ra) za četiri skupine uzoraka procijenjena je one-way ANOVA testom, a značajnost razlike između aritmetičkih sredina svake skupine uzoraka međusobno procijenjena je post-hoc testovima po Sheffeu. One-way analiza varijance prikazana je u Tablici 11, a post-hoc Sheffe testovi zajedno s prosječnim razlikama između aritmetičkih sredina pojedinih uzoraka za srednju hrapavost površine (Ra) prikazani su u Tablici 12. Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika ($p<0.01$, Tablica 11.) između četiri skupine, a post-hoc Sheffe testovi pokazali su da tu razliku čini skupina u kojoj su uzorci bili polirani i pjeskareni i sa veznim sredstvom (poliranje, pjeskarenje + vezno sredstvo), jer su kod ove skupine bile

izmjerene statistički značajno najveće vrijednosti za prosječnu hrapavost te se značajno razlikovala od svih ostalih skupina (p<0,01). Također je postojala značajno veća prosječna hrapavost površine skupine koja je bila polirana i pjeskarena u odnosu na uzorke koji su bili samo polirani i značajno manja srednja hrapavost površina skupine koja je bila polirana i pjeskarena u odnosu na uzorke koji su bili polirani i pjeskareni i sa veznim sredstvom. Samo polirani uzorci bili su značajno manje hrapavi (Ra) u odnosu na polirane i pjeskarene uzorke i na uzorke polirane i pjeskarene s veznim sredstvom (Tablica 12.). Polirani, pjeskareni, regeneracijski pečeni uzorci s veznim sredstvom bili su značajno manje hrapavi od uzoraka koji su bili polirani i pjeskareni i s veznim sredstvom.

Tablica 11. One-way analiza varijance za testiranje značajnosti razlike između aritmetičkih sredina prosječnih hrapavosti (Ra) kod 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, F= F vrijednost, p= značajnost razlike: p vrijednost

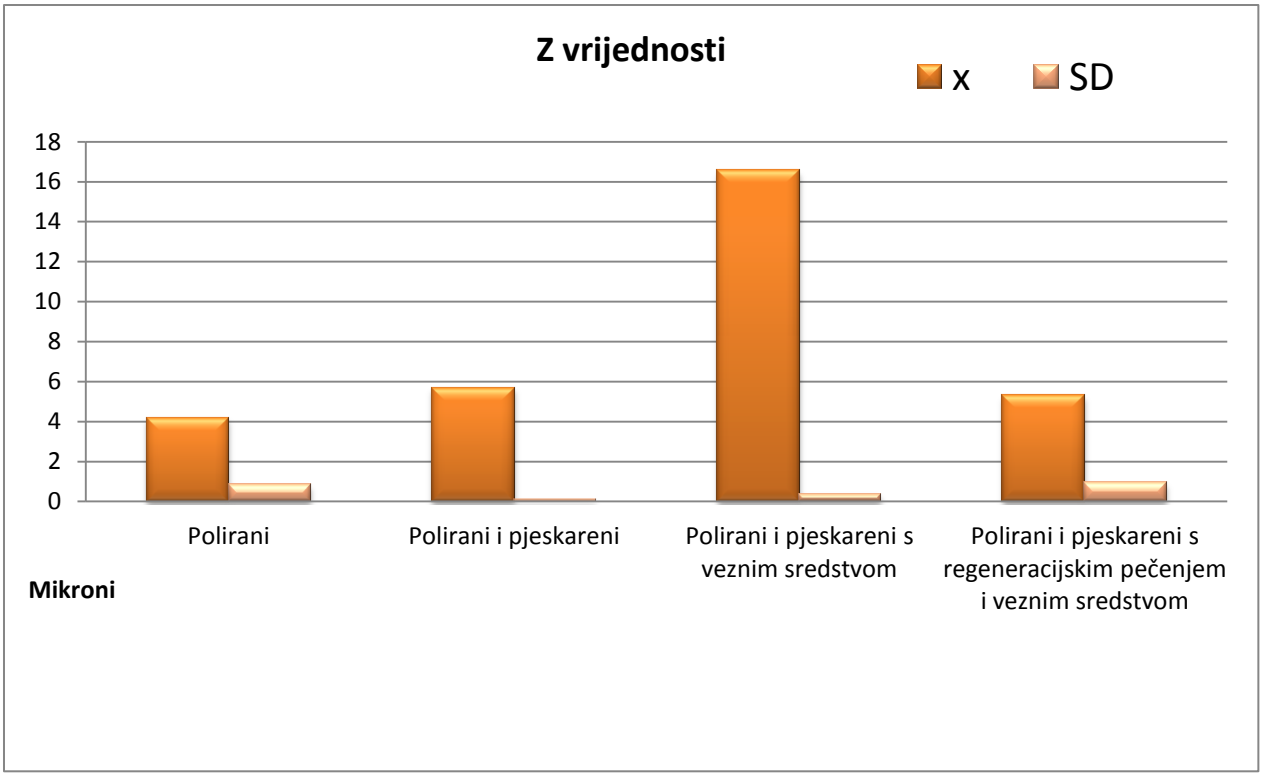
Prosječna hrapavost (Ra)	**Suma kvadrata**	**df**	**Srednji kvadrat**	**F**	**P**
Između grupa	18,800	3,00	6,267		
Unutar grupa	0,124	20,00	0,006	1011,56	<0,01
Ukupno	18,924	23,00			

Deskriptivna statistika maksimalnog raspona hrapavosti površine (Z vrijednost, udaljenost između najniže i najviše izmjerene točke) cirkonijevog oksida (srednje vrijednosti, standardne devijacije i standardne pogreške, 95% intervali pouzdanosti, kao i minimalne i maksimalne vrijednosti) za 4 skupine uzoraka prikazana je u Tablici 13. Najveće Z vrijednosti zabilježene su kod uzoraka koji su bili polirani i pjeskareni, a zatim je na njih naneseno vezno sredstvo prije aplikacije obložne keramike (bez prethodnog regeneracijskog pečenja). Najniže vrijednosti imali su samo polirani uzorci.

Tablica 12. Post-hoc testovi značajnosti razlike srednje hrapavosti površine između 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, NS=not significant, tj. nema statistički značajne razlike p= značajnost razlike: p vrijednost

Uzorci		Srednje vrijednosti razlike aritmetičkih sredina između poliranih i ostalih uzoraka	P
Polirani:	**Polirani i pjeskareni**	-0,21*	0,02
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-2,15*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	-0,125	0,087NS
Polirani i pjeskareni:	**Polirani**	0,21*	0,02
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-1,94*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	0,085	0,347NS
Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom:	**Polirani**	2,145*	<0,01
	Polirani i pjeskareni	1,94*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	2,02*	<0,01
Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom:	**Polirani**	0,125	0,087NS
	Polirani i pjeskareni	-0,085	0,347NS
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-2,023*	<0,01

Grafički prikaz aritmetičkih sredina izmjerenih Z vrijednosti (udaljenost od najviše do najniže točke) i standardnih devijacija kod 4 skupine uzoraka cirkonijevog oksida prikazan je na slici 59.



Slika 59. Grafički prikaz aritmetičkih sredina i standardnih devijacija Z vrijednosti (udaljenost od najniže do najviše točke) cirkonij-oksidnih uzoraka.

Tablica 13. Deskriptivna statistika za Z vrijednosti (udaljenost između najviše i najniže točke); n=broj uzoraka, SD=standardna devijacija, SP=standardna pogreška, µ=mikrometri

Uzorci	N	X (µ)	SD	SP	95% interval pouzdanosti	minimum	maksimum
Polirani	6	4,19	0,08	0,034	4,10-4,28	4,08	4,32
Polirani i pjeskareni	6	5,69	0,11	0,044	5,57-5,80	5,50	5,80
Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	6	16,56	0,40	0,163	16,14-16,98	16,00	17,07
Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	6	5,32	0,95	0,387	4,32-6,31	4,00	5,95

Značajnost razlike između aritmetičkih sredina Z vrijednosti (udaljenost između najviše i najniže točke) kod četiri skupine uzoraka procijenjena je one-way ANOVA testom, a značajnost razlike između aritmetičkih sredina svake skupine uzoraka međusobno procijenjena je post-hoc testovima po Sheffeu. One-way analiza varijance prikazana je u Tablici 14, a post-hoc Sheffe testovi zajedno s prosječnim razlikama između aritmetičkih sredina pojedinih uzoraka za Z vrijednost prikazani su u Tablici 15. Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika (p<0.01, Tablica 14.) između četiri skupine.

Tablica 14. One-way analiza varijance za testiranje značajnosti razlike između aritmetičkih sredina Z vrijednosti (razmak između najviše i najniže točke) kod 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, F= F vrijednost, p= značajnost razlike: p vrijednost

Z (udaljenost između najniže i najviše točke)	**Suma kvadrata**	**df**	**Srednji kvadrat**	**F**	**P**
Između grupa	601,76	3,00	200,59		
Unutar grupa	5,38	20,00	0,27	745,37	<0,01
Ukupno	607,14	23,00			

Post-hoc Sheffeovi testovi pokazuju da su aritmetičke sredine Z vrijednosti uzoraka koji su bili samo polirani statistički značajno manje u odnosu na ostale tri skupine uzoraka (p<0,01). Polirani i pjeskareni uzorci imaju značajno veće Z vrijednosti od samo poliranih uzoraka, a imaju i značajno manje Z vrijednosti od poliranih i pjeskarenih uzoraka sa veznim sredstvom. Z vrijednosti poliranih i pjeskarenih uzoraka značajno se ne razlikuju jedino od poliranih i pjeskarenih uzoraka sa regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom (p>0.05). Polirani i pjeskareni uzorci samo sa veznim sredstvom imaju statistički značajno veće Z vrijednosti od ostale tri skupine uzoraka (p>0,05). Z vrijednosti poliranih i pjeskarenih uzoraka sa regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom značajno su veće od poliranih uzoraka (p<0,05), a značajno manje od poliranih i pjeskarenih uzoraka sa veznim sredstvom.

Tablica 15. Post-hoc testovi značajnosti razlike između aritmetičkih sredina Z vrijednosti 4 skupine uzoraka, df= stupnjevi slobode, NS=not significant, tj. nema statistički značajne razlike p= značajnost razlike: p vrijednost

Uzorci		Srednje vrijednosti razlike aritmetičkih sredina između poliranih i ostalih uzoraka	P
Polirani:	**Polirani i pjeskareni**	-1,50*	0,01
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-12,37*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	-1,13*	0,087NS
Polirani i pjeskareni:	**Polirani**	1,50*	0,01
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-10,87*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	0,37	0,681NS
Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom:	**Polirani**	12,37*	<0,01
	Polirani i pjeskareni	10,87*	<0,01
	Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom	11,24*	<0,01
Polirani i pjeskareni s regeneracijskim pečenjem i veznim sredstvom:	**Polirani**	1,13*	0,012
	Polirani i pjeskareni	-0,37	0,681NS
	Polirani i pjeskareni s veznim sredstvom	-11,24*	<0,01

Povezanost između srednjih vrijednosti hrapavosti površine (Ra, Z) (u mikrometrima) i vrijednosti vezne čvrstoće za uzorke bez veznog sredstva (u Newtonima), dakle povezanost između samo poliranih uzoraka i poliranih i pjeskarenih uzorka prikazana je u tablici 16. Piersonov koeficijent korelacije (r) pokazuje da postoji statistički značajna povezanost i iznosi 77% za Z vrijednosti (r^2x100), a 79% za srednju vrijednost hrapavosti Ra (r^2x100).

Tablica 16. Povezanost između vrijednosti vezne čvrstoće i hrapavosti površine kod uzoraka bez veznog sredstva

		Z vrijednost	**Srednja hrapavost (Ra)**
Vezna čvrstoća	Pearsonova korelacija (r)	0,88**	0,89**
	P (2-tailed)	<0,01	<0,01
	N	12	12

Kod uzoraka s nanesenim veznim sredstvom ne postoji značajna povezanost između vezne čvrstoće i srednje hrapavosti (Ra), r=0,235, p=0,461 (NS). Također ne postoji značajna povezanost između vezne čvrstoće i Z vrijednosti: r=0,288, p=0,365 (NS).

Analizom svjetlosnim mikroskopom i SEM-om utvrđeno je da su u prvoj skupini uzoraka (samo polirani) podjednako zastupljeni adhezivno-kohezivni i adhezivni lom, u drugoj skupini (polirani i pjeskareni) prevladavao je kohezivan lom dok je u trećoj skupini (polirani, pjeskareni s veznim sredstvom) koincidencija adhezivnog i kohezivnog loma bila podjednaka. U četvrtoj skupini (polirani, pjeskareni, vezno sredstvo i regeneracijsko pečenje) javljaju se adhezivni, kohezivni i adhezivno-kohezivni lom.

4. RASPRAVA

Laboratorijske studije uvijek odražavaju određenu ograničenost u izvedivosti istraživanja, analizi rezulata i njihovoj implementaciji u kliničkom radu. Kliničke studije daju pravu analizu i mjerilo su dobro postavljenog istraživanja te direktne primjenjivosti rezultata u praksi. Međutim, često su takve studije izuzetno skupe i nadilaze financijske mogućnosti institucije gdje se one provode. Isto tako, neka istraživanja ne mogu se direktno izvoditi u *in vivo* uvjetima. Ovo istraživanje jedno je od takvih. S obzirom na aktualnost teme, sve veću uporabu cirkonijoksidne keramike u dentalnoj protetici, a time i suočavanjem s neistraženim kliničkim problemima, ova studija dobiva na značaju. Pravilna interpretacija rezultata ovog istraživanja imat će višestruku korist i primjenjivost ne samo u kliničkom radu, nego i u unapređenju laboratorijskog rada. Postupci u zubnom laboratoriju u direktnoj su vezi s funkcijskom trajnosti fiksnoprotetskog rada. Kliničar svojom izvrsnošću ne može osigurati i izvrsnost cjelokupne protetske terapije. On je odgovoran za one radnje koje su vezane direktno za rad na pacijentu, ali u protetskom timu gotovo jednako mjesto zauzima i zubni tehničar koji svojim znanjem, vještinom i kompetencijom osigurava drugi, ne manje važan dio, izradu nadomjestka u laboratoriju. Detaljno poznavanje svih materijala i tehnologija iziskuje od zubnog tehničara cjeloživotnu edukaciju, angažman i zainteresiranost. Dentalna industrija osigurava izvrsne materijale koji daju mogućnost izrade nadomjestka zadovoljavajuće estetike i izdržljivosti na duži period, a na zubnom tehničaru je da tu mogućnost u potpunosti iskoristi. Velik broj studija apostrofira rad kliničara te ga često dovodi u središte ocjene uspješnosti protetske terapije. Protetičar funkcionira u timu sa zubnim tehničarom. Uspješnost protetske terapije osigurava se skladnim funkcioniranjem tima. Svaka karika trebala bi stalno ulagati u svoje znanje te unapređivati svoje vještine. Stoga je ovo istraživanje uvelike usmjereno na te potrebe i naglašava važnost ispravno provedenog laboratorijskog tijeka. Nove tehnologije i opreme smanjuju udio tehničara i zamijenjuju njegovo znanje i vještinu računalnim programima, međutim, još uvijek je njegova uloga neosporna.

Ograničavajući faktor ove studije je nemogućnost direktne usporedbe dimenzije i oblika ispitivanih uzoraka s nadomjescima u kliničkom radu, neusporedivost statičkog testa u suhom mediju sa situacijom u usnoj šupljini gdje su promjene temperature i pH vrijednosti uobičajena pojava. Pri rutinskoj laboratorijskoj izradi nadomjestka, slojevanje i pečenje obložne keramike više se puta ponavljaju nego kod *in vitro* ispitivanja uzoraka. Kontrakcije i ekspanzije koje se događaju pri tim postupcima svakako utječu na veznu čvrstoću.

Metoda kojom se u ovom istraživanju mjerila vezna čvrstoća jedna je od trenutno prihvaćenih metoda kojom su se koristili al Dohan (110), Kim (14), Mosharraf (111), Fischer (112), Choi (113) i njihovi suradnici, a koristi se i za mjerenje vezne čvrstoće caklinskih i dentinskih adheziva jer ne postoji standardizirani test za potpuno keramičke uzorke. Ova metoda izabrana je zbog jednostavnosti provedbe te relativno jednostavne izrade uzoraka. Test vezne čvrstoće ima i nedostatke kao što su visoke standardne devijacije, nastanak nejednolikih naprezanja na veznoj površini dvaju materijala te na njega utječe geometrija uzoraka.

Nadomjesci iz cirkonij-oksidne keramike izrađeni CAD/CAM sustavom nude adekvatnu zamjenu metal-keramičkim nadomjescima, premda je važno napomenuti da dugoročne kliničke studije još nisu u cjelosti provedene (114). Ban i Anusavice za istraživanja vezana uz razvoj keramičkih materijala, predlažu biaksijalni test opterećenja zbog lake pripreme uzoraka, za razliku od testa opterećenja u tri točke (115). Kako bi se dobili klinički vrijedni podaci, potrebno je utvrditi standardiziranu metodu za mjerenje vezne čvrstoće dvaju materijala (110). Fischer i sur. ispitivali su savojnu čvrstoću obložne keramike na jezgri od cirkonijevog oksida testom opterećenja u tri točke te su došli do zaključka da su vrijednosti savojne čvrstoće obložne keramike na cirkonijevom oksidu približno iste kao u obložnih keramika u metal-keramičkim sustavima (116). S obzirom da je čvrstoća obložne keramike u cirkonij-oksidnim sustavima približno jednaka kao i kod metal-keramike, zaključuje se da ona nije ograničavajući faktor neuspjeha terapije u sustavima cirkonij-oksidne keramike. Uspoređujući s metal-keramičkim sustavom, rezultati iz brojnih studija pokazali su neuspjeh terapije cirkonijevim oksidom zbog *chippinga* obložne keramike (13,117,118). Kako bi se ta pojava objasnila, u obzir treba uzeti naprezanje koje nastaje hlađenjem obložne keramike napečene na jezgri od cirkonijevog oksida. Kod metal-keramike, to naprezanje barem je djelomično smanjeno zbog elastične ili plastične deformacije metalne substrukture (43). Za razliku od metala, cirkonijev oksid rigidan je materijal koji se ne deformira te to dovodi do većeg naprezanja u keramici. Aboushelib i sur. smatraju da bi se istraživanja trebala usmjeriti prema prilagodbi koeficijenta termičke istezljivosti dvaju materijala te unapređenju mehaničke čvrstoće obložne keramike (119).

Fischer i sur. istraživali su utjecaj raznih načina obrade cirkonijevog oksida na veznu čvrstoću s pet raznih vrsta obložnih keramika, utjecaj veznog sredstva te utjecaj regeneracijskog pečenja cirkonijevog oksida. Rezultati tog istraživanja su pokazali da je priroda veze između cirkonijevog oksida i obložne keramike kemijska te da pjeskarenje

površine nije nužno da bi se pojačala vezna čvrstoća. Autori ne preporučuju regeneracijsko pečenje. Najslabija karika nije bio spoj cirkonijevog oksida i obložne keramike, nego sama obložna keramika. Neuspjeh pripisuju koncentraciji naprezanja blizu spoja dvaju materijala u dodiru zbog različitih KTI. Prema dobivenim rezultatima navedenog istraživanja, hipoteza da će razni načini obrade površine cirkonijevog oksida povećati veznu čvrstoću s obložnom keramikom, stoji. Poliranje i pjeskarenje nisu povećali veznu čvrstoću. U jednoj skupini samo je polirana površina pokazala najveću veznu čvrstoću što upućuje na to da su se pri pečenju stvorile snažne kemijske veze između dvaju materijala (112). Rezultati Fischera i sur. se slažu s rezultatima koje su dobili Al Dohan i sur. (110), ali su u obrnutoj korelaciji s rezultatima našeg istraživanja gdje najveće vrijednosti vezne čvrstoće imaju upravo uzorci koji su bili podvrgnuti postupcima poliranja i pjeskarenja. Aboushelib i sur. zaključili su da poliranje površine cirkonijevog oksida nije imalo utjecaja na veznu čvrstoću s obložnom keramikom (10). Mosharraf i sur. istraživali su utjecaj raznih obrada i različitih vrsta, bijele i obojane, cirkonijevog oksida na veznu čvrstoću s obložnom keramikom te su došli do spoznaja da vrste cirkonij-oksidne keramike nisu imale utjecaj na veznu čvrstoću, dok su razne obrade površine imale znatan utjecaj, osobito poliranje brusnim sredstvima koje je znatno smanjilo veznu čvrstoću (111). Kim i sur. dobili su rezultate slične našima te su zaključili da je aplikacija veznog sredstva znatno smanjila veznu čvrstoću dok ju je pjeskarenje površine povećalo. Smatraju da veza imeđu veznog sredstva i cirkonijevog oksida može biti kemijska ili mehanička (14). Tinschert i sur. zaključili su da nanošenje veznog sredstva znatno oslabljuje vezu i povećava postotak loma na spojnim površinama između cirkonijevog oksida i obložne keramike (120). Aboushelib i sur. tvrde da bi se vezno sredstvo trebalo pjeskariti kako bi se smanjila pojava *chippinga* obložne keramike (121) i adhezivnog loma (10), a inducira se transformacija faza bez razvoja visoke temperature ili velikog oštećenja površine (122). Pjeskarenje može ugroziti mehaničku čvrstoću keramike stvarajući oštećenja od kojih može krenuti propagacija pukotine koja će u konačnici dovesti do loma nadomjestka (124-126). Istraživanje koje su proveli Kosmac i sur. pokazalo je da je pjeskarenje nježan proces, unatoč malim naprezanjima koja se javljaju za vrijeme pjeskarenja, debljina transformiranog sloja na površini materijala deblja je nego kod poliranja brusnim sredstvima što ukazuje na to da su, osim naprezanja pri pjeskarenju, i temperature koje se razvijaju znatno niže (78). Guess i sur. zaključili su da pjeskarenje česticama aluminijevog oksida promjera 110 µm pri tlaku od 2,4 bara nema znatnog utjecaja na snagu veze između jezgre od cirkonijevog oksida i obložne keramike (127), dok se s time ne slažu Aboushelib i sur. koji tvrde da pjeskarenje utječe na

vezu (128). Kim i sur. uočili su da pjeskarenje površine povećava hrapavost, a time i dodirnu površinu cirkonijevog oksida i obložne keramike te time smanjuje postotak adhezivnog loma među materijalima, zaključivši da pjeskarenje znatnije poboljšava vezu od nanošenja veznog sredstva (14). Klinički, većina lomova kod nadomjestaka izrađenih od cirkonij-oksidne keramike događa se na spoju s obložnom keramikom. Lom se najčešće manifestira kroz *chipping* i delaminaciju (13,129). Razlozi neuspjeha terapije cirkonij-oksidnim nadomjescima su nepoduprti dijelovi i prekomjerna debljina obložne keramike te nekvalitetan spoj između jezgrenog i obložnog materijala. Priroda spoja između cirkonijevog oksida i obložne keramike još nije razjašnjena. Vjeruje se da pri spajanju dvaju materijala dolazi do difuzije nekih elemenata kroz spoj u drugi materijal. Ovaj koncept razjasnili su Smith i Al Dohan sa suradnicima (110,130).

In vitro studija, čiji su uzorci oponašali kliničku situaciju cirkonij-oksidnih krunica i mostova u usnoj šupljini, pokazala je da je materijal, koji je u podlozi kod dvoslojnih sustava, odgovoran za čvrstoću, trajnost i vrstu loma nadomjestka. Doprinos čvrstih jezgrenih materijala funkciji potpuno keramičkih nadomjestaka može biti oslabljen pod utjecajem obložnih keramika slabijih mehaničkih svojstava ako se ne uzme u obzir distribucija vlačnih sila kroz nadomjestak (124).

Kosmač i sur. istraživali su negativan utjecaj pjeskarenja i poliranja dijamantnim svrdlima površine Y-TZP na savojnu čvrstoću materijala. Poliranje površine dijamantnim svrdlima pri visokom broju okretaja smanjilo je čvrstoću i pouzdanost materijala, dok se pjeskarenje pokazalo kao metoda ojačanja čvrstoće na račun manje pouzdanosti. Takvi rezultati objašnjavaju se dvama razlozima koji utječu na čvrstoću površinski obrađene cirkonij-oksidne keramike; zaostatnim kompresivnim naprezanjima na površini koji ojačavaju i mehanički prouzročenim površinskim greškama koje slabe savojnu čvrstoću materijala (78,131).

Smatra se da poliranje površine dijamantnim svrdlima povećava broj defekata na površini stvaranjem zrakastih pukotina, za razliku od pjeskarenja česticama Al_2O_3 koje transformiraju veći broj zrna cirkonijevog oksida na površini, uz razvijanje znatno niže temperature i manjeg naprezanja tijekom samog postupka, čime se materijal dodatno očvršćuje (78).

Najveća vezna čvrstoća poliranih i pjeskarenih uzoraka 2. skupine u ovom istraživanju objašnjava se oprečnim utjecajem pjeskarenja i poliranja dijamantnim svrdlom na čvrstoću materijala. Preporučuje se pjeskarenje površina koje su bile polirane dijamantnim svrdlima. Na taj način uklanjaju se veće pukotine nastale poliranjem, dok u isto vrijeme nastaju kompresivna naprezanja koja očvršćuju materijal. Pouzdanost Y-TZP polirane površine znatno se može poboljšati korištenjem finijih dijamantnih svrdala, stoga ako pjeskarenje nakon grubog poliranja nije predviđeno, preporučuje se površinu prepolirati finijim svrdlom kako bi se uklonile veće pukotine i greške s površine (131). Guazzato i sur. slažu se da poliranje dijamantnim svrdlima i pjeskarenje povećavaju savojnu čvrstoću Y-TZP, ali samo ako nakon toga ne slijedi toplinska obrada za koju tvrde da utječe na smanjenje ukupnih vrijednosti čvrstoće materijala (122).

Hrapavost direktno utječe na veznu čvrstoću kod svih uzoraka osim onih skupina s veznim sredstvom. Objašnjenja ovoj tvrdnji je nekoliko. Pretpostavi li se da je zubni tehničar uzorke radio u različito vrijeme, za očekivati je da je nanošenje veznog sredstva bilo neujednačeno; moglo je biti naneseno u slojevima različite debljine te se nije ravnomjerno rasporedilo po cijeloj površini. To potvrđuju pikovi unutar Z vrijednosti (udaljenost od najviše do najniže točke na površini). Moguće je i da nije poštovan protokol pečenja veznog sredstva ili tehničkih neispravnost peći. Svakako je potrebno provesti daljnja istraživanja na skupinama uzoraka s veznim sredstvom gdje će se voditi računa o aplikaciji i sinteriranju.

Postavlja se i pitanje zašto su rezultati mjerenja hrapavosti pokazali da je površina 3. skupine uzoraka (polirani-pjeskareni-vezno sredstvo) znatno hrapavija od površine uzoraka 4. skupine (polirano-pjeskareno-regeneracijsko pečenje-vezno sredstvo). Jedno od mogućih objašnjenja za ovu tvrdnju je i to da su uslijed poliranja i pjeskarenja nastali defekti zbog transformacije zrna iz tetragonske u volumenom veću monoklinsku fazu. Dok je regeneracijskim pečenjem došlo do povratne transformacije promijenjenih zrna u volumenom manju tetragonsku fazu te se time površina zagladila prije aplikacije veznog sredstva.

Rezultati ovog istraživanja daju direktne smjernice za rad u zubotehničkom laboratoriju. Pravilnim provođenjem direktnih uputa dobivenih iz ove studije doprinosi se funkcijskoj trajnosti nadomjeska. Sigurno je da bi istraživanje trebalo napraviti na znatno većem broju uzoraka iz cirkonijoksidnih keramika različitih proizvođača kako bi se dobili relevantni pokazatelji kvalitete samih materijala. To iziskuje izuzetno velika financijska

sredstva koja uvelike premašuju potporu koju nam osigurava MZOŠ RH putem projekta u okviru kojeg se ovo istraživanje provelo.

5. ZAKLJUČAK

1. Najveće vrijednosti vezne čvrstoće registrirane su kod uzoraka koji su bili polirani i pjeskareni, a najmanje kod skupine uzoraka koji su bili polirani, pjeskareni, regeneracijski pečeni i tretirani veznim sredstvom.

2. Najveće srednje vrijednosti hrapavosti (Ra) i maksimalni raspon hrapavosti (Z) zabilježeni su kod skupine uzoraka koji su bili polirani, pjeskareni i tretirani veznim sredstvom, a najniže vrijednosti imali su samo polirani uzorci.

3. Postoji statistički značajna razlika varijable Ra ($p<0,01$) između 4 skupine uzoraka, a tu razliku čini skupina uzoraka koji su bili polirani, pjeskareni i tretirani veznim sredstvom. Kod te skupine izmjerene su statistički značajne najveće vrijednosti za prosječnu hrapavost te se statistički razlikovalo od svih ostalih skupina ($p<0,01$).

4. Postoji statistički značajna razlika varijable Z ($p<0,01$) između svih skupina uzoraka. Samo polirani uzorci statistički su značajno manje hrapavi u odnosu na ostale 3 skupine ($p<0,01$), a polirani i pjeskareni uzorci koji su tretirani veznim sredstvom imaju statistički značajno veće vrijednosti ($p>0,05$).

5. Postoji statistički značajna povezanost između samo poliranih i poliranih i pjeskarenih uzoraka (Piersonov koeficijent korelacije (r)) za Z vrijednosti od 77% (r2x100), a 79% za srednju vrijednost Ra.

6. Analizom loma svjetlosnim mikroskopom i SEM-om utvrđeno je da su u prvoj skupini uzoraka podjednako zastupljeni adhezivno-kohezivni i adhezivni lom, u drugoj skupini prevladavao je kohezivan lom dok je u trećoj skupini koincidencija adhezivnog i kohezivnog loma bila podjednaka. U četvrtoj skupini javljaju se adhezivni, kohezivni i adhezivno-kohezivni lom.

6. LITERATURA

1. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent. 1996;75:18-32.

2. Brune D. Metal release from dental biomaterials. Biomaterials. 1986;7:163-75.

3. McLean JW. New dental ceramics and esthetics. J Esthet Dent. 1995;7:141-9.

4. Cheung KC, Darvell BW. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. Dent Mater. 2002;18:163-73.

5. Krishna JV, Kumar VS, Savadi RC. Evolution of metal-free ceramics. J Indian Prosthodont Soc. 2009;9:70-5.

6. Della Bona A, Anusavice KJ, Hood JA. Effect of ceramic surface treatment on tensile bond strength to a resin cement. Int J Prosthodont. 2002;15:248-53.

7. Derand P, Derand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000;13:131-5.

8. Sailer I, Pjetrusson BE, Zwahlen M, Hammerle CHF. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed partial prostheses. Clin Oral Implants Res. 2007;18:86-96.

9. De Jager N, Pallav P, Feilzer AJ. The influence of design parameters on the FEA-determined stress distribution in CAD-CAM produced all-ceramic dental crowns. Dent Mater. 2005;21:242-51.

10. Aboushelib MN, De Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Dent Mater. 2005;21:984-91.

11. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical imolications. J Dent. 2007;35:819-26.

12. Saito A, Komine F, Blatz MB, Matsumura H. A comparison of bond strength of layered veneering porcelains to zirconia and metal. J Prosthet Dent. 2010;104:247-57.

13. Sailer I, Feher A, Filser F, Luthy H, Gauckler LJ, Scharer P, Franz Hammerle CH. Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3-year follow-up. Quintessence Int. 2006;37:685-93.

14. Kim HJ, Lim HP, Park YJ, Vang MS. Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. J Prosthet Dent. 2001;105:315-22.

15. Coli P, Karlsson S. Fit of a new pressure-sintered zirconium dioxide coping. Int J Prosthodont. 2004;17:59-64.

16. Magitot E. The history of the mutilation of teeth. Dent Items Int. 1892;15:356.

17. Baker CR. History of crown and bridge prosthodontics. U: Tylman SD,ed. Theory and practice of crown and bridge prosthodontics. St Louis: CV Mosby Co;1965.
18. Johnson WW.The history of prosthetic dentistry. J Prosthet Dent. 1959;9:841-6.
19. Ring ME. Dentistry, an illustrated history. New York: HN Abrams; 1985.
20. Kingery WD, Vandiver PB. Ceramic masterpieces. Art, structure, technology. New York: The Free Press; 1986.
21. Jones DW. Development of dental ceramics. Dent Clin North Am. 1985;29:621-44.
22. Mehulić K. Keramički materijali u stomatološkoj protetici. Zagreb: Školska knjiga; 2010.
23. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. Br Dent J. 1965;119:251-4.
24. McLean JW. The alumina reinforced porcelain jacket crown. J Am Dent Assoc. 1967;75:621-8.
25. Freese AS. Porcelain fused to iridio-platinum crowns. J Prosth Dent. 1959;9:847-50.
26. Weinstein M,Katz S, Weinstein AB. Fused porcelain to metal teeth. US Patent 3,052,983, 1962.
27. Powers JM, Sakaguchi RL. Craig's Restorative Dental Materials. St. Louis: Mosby Elsevier; 2006.
28. Wagner WC, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. J Prosthet Dent. 1996;76:140-4.
29. Ariko K. Evaluation of marginal fitness of tetragonal zirconia polycrystal all-ceramic restorations. Kokubyo Gakkai Zasshi. 2003;70:114-23.
30. Marquardt P, Strub JR. Survival rates of IPS Empress 2 all-ceramic crowns and fixed partial dentures: results of a 5-year prospective clinical study. Quintessence Int. 2006;37:253-9.
31. Anusavice KJ: Phillips` science of dental materials. St. Louis: Saunders Elsevier science; 2003.
32. Stamenković D. Stomatološki materijali. Knjiga 1. Beograd: Stomatološki fakultet u Beogradu; 2009.
33. O`Brien WJ: Dental materials, properties and selection. Chicago: Quintessence; 1989.
34.Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. J Dent. 2000;28:529-35.
35. Jones DW, Wilson HJ. Some properties of dental ceramics. J Oral Rehabil. 1975;2:379-96.

36. Mackert JR, Rueggeberg FA, Lockwood PE, Evans AL, Thompson WO. Isothermal anneal effect on microcrack density around leucite particles in dental porcelain. J Dent Res. 1994;73:1221-7.

37. Anusavice KJ, Gray A, Shen C. Influence of initial flaw size on crack growth in air tempered porcelain. J Dent Res. 1991;70:131-6.

38. Jones DW, Jones PA, Wilson HJ. The relationskip between transverse strength and testing methods for dental ceramics. J Dent. 1972;1:85-91.

39. Anusavice KJ, Lee RB. Effect of firing temperature and water exposure on crack propagation in unglazed porcelain. J Dent Res. 1989;68:1075-81.

40. Craig RG, Power JM, Wataha JC. Dental materials, properties and manipulation. St. Louis: Mosby; 2004.

41. Meyer JM, O`Brien WJ, Yu CU. Sintering of dental porcelain enamels. J Dent Res. 1976;55:696-9.

42. Claus H, Rauter H. The structure and microstructure of dental porcelain in relationship to the firing conditions. Int J Prosthodont. 1989;2:376-84.

43. Anusavice KJ, Dehoff PH, Hojjatie B, Gray A. Influence of tempering and contraction mismatch on crack development in ceramic surfaces. J Dent Res. 1989;68:1182-7.

44. Brkič S. Suvremene tehnologije dentalne keramike. Ljubljana: 2007.

45. Mc Lean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. J Prosthet Dent. 2001;85:61-6.

46. Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. Dent Clin N Am. 2004;48;513-30.

47. Judd DB, Wyszecki G. Color in business science and industry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons; 1975.

48. Kontayas SO, Kokaboura A, Hussein A, Strub JR. Colorometric evaluation of the influence of five different restorative materials on the color of veneered densely sintered alumina. J Esthet Restor Dent. 2003;15:353-60.

49. Magne P, Belser. Adhezivno cementirani keramički nadomjesci. Zagreb: Quintessence; 2010.

50. Magne P, Magne M, Belser U. Natural and restorative oral esthetics. Part I: Rational and basic strategies for successful esthetic rehabilitations. J Esthet Dent. 1993;5:161-73.

51. Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR. Introduction to ceramics. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 1976.

52. Brodbelt RH, O`Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. J Dent Res. 1980;59:70-5.

53. Ivušić V. Tribologija. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 1998.

54. Dunn B, Levy MN, Reisbick MH. Improving the fracture resistance of dental ceramic. J Dent Res. 1977;56:1209-13.

55. Kunzelmann KH, Kern M, Pospiech P, Raigrodski AJ, Strassler HE, Mehl A. et. al. All-Ceramic at a Glance. Introduction to indications, material selection, preparation and insertion of all-ceramic restorations. Ettilingen: Society for Dental Ceramics; 2006.

56. Binns D. The chemical and physical properties of dental porcelain. Dental Ceramics, Proc. 1st Int. Symp. on Ceramics, held in New Orleans, April 1982. McLean, J.W., Chicago: Quintessence Publishing; 1983.

57. Musić S, Živko-Babić J, Mehulić K, Ristić M, Popović S, Furić K. Microstructure of leucite glass ceramic for dental use. Mater Lett. 1996;27:195-9.

58. Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. St. Louis: Mosby Inc.; 2002.

59. Katz S, inventor. American Thermocraft Corp.,assignee. High strength feldspathic dental porcelains containing crystalline leucite. US Patent 4,789,536. Jan 17.1989.

60. Mehulić K, Živko-Babić J, Ivaniš T, Kustec-Pribilović M, Predanić-Gašparac H. Strukturne promjene IPS Empress keramike kao posljedica različitog načina hlađenja. Acta Stomatol Croat. 1997;31:107-12.

61. Mehulić K, Živko-Babić J, Ivaniš T, Kustec-Pribilović M, Predanić-Gašparac H. Staklokeramika u fiksnoj protetici-Dicor i Empress. Acta Stomatol Croat. 1997;3:149-55.

62. Luthy H, Dong JK, Wohlwend A, Sharer P. Effects of veneering and glazing on the strength of heat pressed ceramics. Schweiz Monatsschr Zahnmed. 1993;103:1257-60.

63. Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary fixed prosthodontics. 2nd ed. St. Louis: Mosby; 1995.

64. http://www.zirkonzahn.com/assets/files/anleitungen-informationen-studien/EN-The Steger-Method-for-dental-abrasive-measurements-web.pdf

65. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999;20:1-25.

66. www.periodni.com/hr/zr/html

67. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zr/spojevi.html#SPOJEVI

68. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials. 2006;27:535-43

69. Subbarao EC. Ziconia-an overview. Adv Ceram. 1981;3:1-24.

70. Wolten GM. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. J Am Ceram Soc. 1963;46:418-22.

71. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? Nature. 1975; 258:703-4.

72. Zang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long term performance of dental ceramics. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2004;15:381-6.

73. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia based ceramics. Dent Mater. 2004;20:449-56.

74. Stamenković D. Gradivni stomatološki materijali. Beograd: Stomatološki fakultet u Beogradu; 2007.

75. Sundh A, Molin M, Sjogren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. Dent Mater. 2005;21:476-82.

76. Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. J Esthet Dent. 1995;7:73-80.

77. Kern M, Wegner SM. Bonding to ziconia ceramic: adhesion methods and their durability. Dent Mater. 1998;14:64-71.

78. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater. 1999;15:426-33.

79. Fischer H, Rentzsch W, Marx R. Elimination of low-quality ceramic posts by proof testing. Dent Mater. 2002;18:570-5.

80. Swab JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. J Mater Sci. 1991;26:6706-14.

81. Chevalier J, Cales B, Drouin JM: Low temperature aging of Y-TZP ceramics. J Am Ceram Soc. 1999;82:2150-4.

82. Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. J Eur Ceram Soc. 1995;15:485-502.

83. Deville S, Guenin G, Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia, part I: nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief. Acta Mater. 2004;52:5697-707.

84. Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivityy of biomedical grade zirconia. Biomaterials. 2006;27:2186-92.

85. Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconi veramics for hip replacement prosthesis. Biomaterials. 2004;25:5539-45.

86. Wohlwend A, Studer S, Scharer P. The zirconium oxide abutment: An all ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. Quint Dent Tech. 1997;1:63-74.

87. Wegner SM, Kern M: Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. J Esthet Restor Dent. 2004; 16:327-8.

88. Raut A, Rao PL, Ravindranath T. Zirconium for esthetic rehabilitation: An overview. Indian J Res. 2011;22:140-3.

89. Carinci F, Pezetti F, Volinia S, Francioso F, Arcelli D, Farina E, Piattelli A. Zirconium oxide:analysis of MG63 osteoblast-like cell response by means of a microarray technology. Biomaterials. 2004;25:215-28.

90. Dion I, Bordenave L, Lefebvre F et al. Physico-chemistry and cytotoxicity of ceramics, Part II. J Mater Med. 1994;5:18-24.

91.Li J, Liu Y, Hermansson L, Soremark R. Evaluation of biocompatibility of various ceramic powders with human fibroblasts in vitro. Clin Mat. 1993;12:197-201.

92. Ito A, Tateishi T, Niwa S, Tange S. In vitro evaluation of the cytocompatibility of wear particles generated by UHMWPE-zirconia friction. Clin Mat. 1993;12:203-9.

93. Fujisawa A, Shimotoso T, Masuda S, Makinouchi K. The development of zirconia balls for THR with a high mechanical strength, low phase transformation. In: KokuboT, Nakamura T, Miyaji F, editors. Bioceramics. Amsterdam: Elsevier Science Publ.; 1996.

94. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci G, Piconi C, Marmo E, Burger W, Cittadini A: In vitro evaluation of mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. Biomaterials. 1999;20:371-6.

95. Brodbelt RH, O`Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. J Dent Res. 1980;59:70-5.

96. http://www.degudent.com/

97. http://www.sirona.com/en/products/

98. http://www.kavo-cadcam.com/Everest-System/Everest-engine/Features.aspx

99. http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/3M-ESPE-NA/dental professionals/products/

100. Baltzer A, Kurbad A. CAD/CAM i potpuna keramika. Zagreb: Quintessenz; 2009.

101. Baršić G. Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina. [predavanje]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2012.

102. Higgs WAJ, Lucksanasombool P, Higgs RJED, Swain MV. Evaluating acrylic and glass-ionomer cement strength using the biaxial flexure test. Biomaterials. 2001;22:1583-90.

103. Armstrong SR, Boyer DB, Keller JC. Microtensile bond strength testing and failure analysis of two dentine adhesives. Dent Mater. 1998;14:44-50.

104. Hammad IA, Goodkind RJ, Gerbrich WW. A shear test for the bond strength of ceramometals. J Prosthet Dent. 1987;58:431-7.

105. Hammad IA, Stein RS. A qualitative study for the bond and color of ceramometals. Part I. J Prosthet Dent. 1990;63:643-53.

106. Stacey GD. A shear stress analysis of the bonding of porcelain veneers to enamel. J Prosthet Dent. 1993;70:395-402.

107. Schmitz K, Schulmeyer M. Bestimmungder Haftfestigheit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dent Labor. 1975;23:1416-20.

108. Susz CP, Meyer JM, Payan J, Stoian M, Sanchez J. Effect of treatments preceding porcelain baking on the strength of the ceramic-metal bond. SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd. 1980;90:393-404.

109. Hammad IA, Talic YF. Designs of bond strength tests for metal-ceramic complexes: review of the literature. J Prosthet Dent. 1996;75:602-8.

110. Al Dohan HM, Yaman P, Dennison JB, Razzoog ME, Lang BR. Shear strength of core-veneer interface in bi-layered ceramics. J Prosthet Dent. 2004;91:349-55.

111. 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.

112. 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.

113. Choi BK, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. Shear bond strength of veneering porcelain to zirconia and metal cores. J Adv Prosthodont. 2009;1:129-35.

114. McLaren EA, Giordano RA. Zirconia-based ceramics: material properties, esthetics and layering techniques of a new veneering porcelain, VM9. Quintessence Dent Technol. 2005;28:99-111.

115. Ban S, Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. J Dent Res. 1990;69:1791-9.

116. Fischer J, Starwarczyk B, Hammerle CHF. Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. J Dent. 2008;36:316-21.

117. Vult von Steyern P, Carlson P, Nilner K. All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zircon technique. A 2-year clinical study. J Oral Rehab. 2005;32:180-7.

118. Sailer I, Feher A, Filser F, Gauckler LJ, Luthy H, Hammerle CHF. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. Int J Prosthodont. 2007;20:383-8.

119. Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of loading method on the fracture mechanics of two-layered all-ceramic restorative systems. Dent Mater. 2007;23:952-9.

120. Tinschert J, Schulze KA, Natt G, Latzke P, Heussen N, Spiekermann H. Clinical behavior of zirconia-based fixed partial dentures made of DC-Zirkon: 3-year results. Int J Prosthodont. 2008;21:217-22.

121. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Felzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics. Dent Mater. 2006;22:857-63.

122. Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. J Dent. 2005;33:9-18.

123. Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of surface heat treatments on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced dental ceramic. Dent Mater. 2005;21:454-63.

124. Guazzato M, Proos K, Quach L, Swain MV. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. Biomaterials. 2004;25:5052-4.

125. Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. J Dent Res. 2009;88:817-22.

126. FischerJ, Stawarczyk B, Sailer I, Hammerle CH. Shear bond strength between veneering ceramics and ceria-stabilized zirconia/alumina. J Prosthet Dent. 2010;103:267-74.

127. Guess PC, Kulis A, Witkovski S, Wolkevitz M, Zhang Y, Strub JR. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling. Dent Mater. 2008;24:1556-67.

128. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics. J Prosthodont. 2008;17:401-8.

129. Raidgorski A, Chiche G, Potiket N, Hochstedler J, Mohamed S, Billiot S, et al. The efficacy of posterior three-unit zirconium-oxide-based ceramic fixed partial dental prostheses: A prospective clinical pilot study. J Prosthet Dent. 2006;96:237-44.

130. Smith TB, Kelly JR, Tesk JA. In vitro fracture behavior of ceramic and metal ceramic restorations. J Prosthodont. 1994;3:138-44.

131. Kosmač T, Oblak Č, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. J Biomed Mater Res. 2000;53:304-13.

132. De Aza PN, De Aza AH, De Aza S. Cristalline bioceramic materials. Bol Soc Esp Ceram V. 2005;44:135-45.

7. ŽIVOTOPIS

Lana Bergman Gašparić rođena je 11. kolovoza 1980. godine u Zagrebu. Godine 1998. upisuje Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu na kojem diplomira 2004. godine. Pripravnički staž odrađuje na Klinici za stomatologiju KBC-a Zagreb. Državni ispit polaže pred povjerenstvom Ministarstva zdravstva RH u listopadu 2005. godine. Na Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu primljena je kao znanstvena novakinja na Zavod za fiksnu protetiku 2005. godine, u zvanju asistentice, gdje radi do danas. Poslijediplomski doktorski studij upisuje 2006. godine. Specijalistički ispit iz stomatološke protetike polaže 2011. Godine i stječe zvanje specijalista stomatološke protetike.

Član je Hrvatskog protetskog društva, Hrvatske komore dentalne medicine te *European prosthodontic association*. Majka je dvoje djece.

Popis radova:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. Bergman Gašparić L, Ćatović A, Komar D, Bergman V, Ćatić A. Epidemiological Study on Prosthodontic Appliance Deliveries within Elderly Cohorts in the Republic of Croatia, 2002– 2006. Coll Antropol. 2009;33: 315-9.

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. Ćatović A, Klaić B, Komar D, Baučić I, Ograjšek-Škunca D, Mravak-Stipetić M, Bergman Gašparić L. Istraživanje oralnog zdravlja starijih osoba u gradu Zagrebu - preliminarni rezultati I. Medix. 2008;14:193-6.
2. Bergman Gašparić L, Ćatović A. Gerontološki i gerijatrijski pacijenti u stomatologiji. Hrvatski stomatološki vjesnik. 2007;14:32-6.
3. Ćatović A, Vukšić J, Seifert D, Bergman Gašparić L. Suvremeni sustavi nadogradnje avitalnih zuba-estetska i biomehanička učinkovitost. Medix. 2007;71:157-8.
4. Bergman V, Ćatović A, Ćatić A, Bergman Gašparić L. Istraživanje povezanosti stanja protetskih nadomjestaka, oštećenja organskih sustava i stupnja pokretljivosti štićenika domova umirovljenika. Acta Stomatol Croat. 2005;39:91-4.

Ostali radovi u drugim časopisima:

1. Milardović Ortolan S, Strujić M, Aurer A, Viskić J, Bergman L, Mehulić K. Esthetic Rehabilitation of Complicated Crown Fractures Utilizing Rapid Orthodontic Extrusion and Two Different Restoration Modalities. Internat J Clin Ped Dent. 2012;5:64-7.
2. Bergman Gašparić L, Milardović Ortolan S, Viskić J, Mehulić K. Inlay mostovi. Sonda. 2012;24:27-9.
3. Milardović Ortolan S, Bergman L, Viskić J, Mehulić K, Salarić I. Određivanje boje u okviru fiksnoprotetske terapije. Sonda.2012;13:84-7.
4. Milardović Ortolan S, Medojević D, Bergman Gašparić L, Viskić J, Mehulić K. Klinički i laboratorijski tijek izrade staklokeramičke krunice. Sonda.2012;24:88-91.

5. Viskić J, Milardović S, Bergman Gašparić L, Mehulić K. Rotirajući instrumenti u fiksnoj protetici. Vjes Dent Med. 2012;20:9-11.
6. Bergman Gašparić L, Šegović S. Uporaba koferdama u stomatologiji. Medix. 2005;58:157-8.

Radovi u postupku objavljivanja:

1. Bergman Gašparić L, Schauperl Z, Mehulić K. Shear Bond Strength in Zirconia Veneered Ceramics Using Two Different Surface Treatments Prior Veneering. Coll Antropol.
2. Bergman Gašparić L. Correlation between surface roughness and shear bond strength in zirconia veneered ceramics - a preliminary report. Acta Stomatol Croat.

Sažeci u zbornicima skupova:

1. Milardović S, Strujić M, Aurer A, Viskić J, Bergman Gašparić L, Mehulić K. Esthetic rehabilitation of complicated crown fractures after rapid orthodontic extrusion. Abstracts of the 45th meeting of the CED-IADR with the Scandinavian division Journal of dental research 90. Budimpešta: 2011;290.
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak, stručni)
2. Viskić J, Milardović S, Rebić J, Bergman L, Mehulić K. Ridge-split osteotomy, augmentation and immediate implantation in infected tooth sockets. Book of abstracts of the 35th Annual Congress EPA. Bern: 2011;101.
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak, stručni)
3. Ćatić A, Volarević M, Bergman Gašparić L, Ćatović A. Occlusal adjustment time consumption analysis of FPDs made using electronic and non-electronic articulator-related bite registrations. Abstract book of the 34th Annual Conference of the European Prosthodontic Association. 2010;156.
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. Bergman Gašparić L, Ćatović A, Komar D, Klaić B, Ograjšek Škunca D, Lazić B. Tooth loss and periodontal status of elderly in Zagreb-Croatia. Abstracts of the 33rd Annual Congress European Prosthodontic Association. Innsbruck: European Prosthodontic Association. 2009;85-6.

(poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

5. Ćatović A, Komar D, Klaić B, Baučić I, Lazić-Šegula B, Bergman Gašparić L. Gubitak zuba i opskrba protetskim nadomjestcima osoba starije dobi u Zagrebu. Dentex 2009. Suvremeni protetski postupci s primjenom. Zagreb: 2009;37.
   (poster, sažetak, znanstveni).
6. Ćatović A, Komar D, Bergman V, Bergman Gašparić L, Klaić B, Lazić B. 5-year prosthodontic appliance distribution study in elderly in Croatia. 2008 PEF IADR Abstract book. London:2008;150
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
7. Bergman Gašparić L, Ćatović A, Bergman V, Komar D, Lazić B, Žarković D, Klaić B. Distribution of prosthodontic appliances in elderly in different regions of Croatia. Book of abstracts, FDI Annual Dental Congress. Dubai, UAE:2007.
8. Ćatović A, Komar D, Lazić B, Baučić I, Bergman Gašparić L, Ćatić A, Klaić B, Žarković D. Distribution of fixed and removable prosthodontic appliances among the elderly in the city of Zagreb. Abstracts of the 31th Annual Conference of the European Prosthodontic Association (EPA 2007) "From metal to glass and polymers". Atena:2007;107
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
9. Bergman Gašparić L, Ćatović A, Komar D, Lazić B, Bergman V. Consumption of the prosthodontic appliances in geriatric population in Croatia. FDI Annual World Dental Congress Proceedings. Shenzhen:FDI, 2006.
   (poster, međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).
10. Ćatović A, Bergman V, Ćatić A, Klaić B, Bergman-Gašparić L. Investigation of the state of prosthodontic appliances relative to organ system dysfunctions. EPA 2006 Conference Proceedings. London, Velika Britanija: Royal King's College: 2006;35. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
11. Ćatović A, Fiket D, Franz M, Seifert D, Ćatić A, Bergman-Gašparić L. Fracture strength of crowns of three different non-metal materials. EPA 2006 Proceedings. London, Velika Britanija, Royal King's College: 2006;55.
    (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).