Utjecaj starenja na monolitnu translucentnu cirkonij-oksidnu keramiku

Mešić, Korina

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:127:373937

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

Korina Mešić

UTJECAJ STARENJA NA MONOLITNU TRANSLUCENTNU CIRKONIJ-OKSIDNU KERAMIKU

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Korina Mešić

UTJECAJ STARENJA NA MONOLITNU TRANSLUCENTNU CIRKONIJ-OKSIDNU KERAMIKU

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ketij Mehulić

Zagreb, 2021.

University of Zagreb

School of Dental Medicine

Korina Mešić

EFFECT OF AGING ON MONOLITHIC TRANSLUCENT ZIRCONIUM-OXIDE CERAMIC

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Ketij Mehulić, DMD, MSc, PhD, Professor

Zagreb, 2021

Rad je ostvaren:

- na Zavodu za fiksnu protetiku Stomatološkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu,
- na Katedri za tisak Grafičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu,
- na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu,
- na Zavodu za obradu polimera Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu,
- u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu,
- u Nacionalnom laboratoriju za duljinu pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu,
- na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.

Lektor hrvatskog jezika:

Damir Matošević, mag. educ. philol. croat. et germ.

Lektor engleskog jezika:

Iva Gugo, mag. educ. philol. angl. et germ.

Sastav Povjerenstva za ocjenu doktorskog rada:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

Sastav Povjerenstva za obranu doktorskog rada:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

Datum obrane rada: _____

Rad sadrži: 174 stranice
32 tablice
93 slike
1 CD

Rad je vlastito autorsko djelo koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu. Osim ako nije drukčije navedeno, sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu su izvorni doprinos autora poslijediplomskoga doktorskog rada. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija odnosno propusta u navođenju njihova podrijetla.

Veliko hvala mojoj mentorici, prof. dr. sc. Ketij Mehulić na velikodušnoj pomoći u svim fazama provedbe i pisanja rada.

Hvala izv. prof. dr. sc. Igoru Majnariću za nesebičnu pomoć pri mjerenju i analizi optičkih svojstava.

Hvala prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu za pomoć i usmjeravanje pri mjerenju i analizi mehaničkih svojstava te dr. sc. Saši Popović i dr. sc. Ani Pilipović pri provedbi mjerenja tvrdoće i savojne čvrstoće.

Hvala doc. dr. sc. Gorani Baršić za pomoć pri mjerenjima površinske hrapavosti.

Hvala dr. sc. Jasmini Obhođaš za nesebičnu pomoć pri analizi kemijskoga sastava te za savjete i ohrabrenje za provedbu i pisanje doktorskog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima, osobito majci na moralnoj i financijskoj pomoći tijekom cijeloj studija.

Veliko hvala mom suprugu koji me je podržavao u svakom trenutku i čuvao našu kćerkicu Emu, a odnedavno i sina Dinu kad god je mama morala pisati rad.

Najveće hvala mojoj princezi Emi! Hvala ti što si bila dobra beba i omogućila mami da završi doktorat. Hvala sinu Dini što je bio dobar dok je mama pripremala prezentaciju za obranu disertacije.

Hvala dragom Bogu na zdravlju na cijelom tom putu.

SAŽETAK

UTJECAJ STARENJA NA MONOLITNU TRANSLUCENTNU CIRKONIJ-OKSIDNU KERAMIKU

U istraživanju su korišteni uzorci (N = 22) dimenzija 11 mm x 11 mm x 1.5 mm (± 5 %) monolitne translucentne cirkonij-oksidne keramike KATANA Zirconia (*Super Translucent Multi Layered*). Uzorci su, ovisno o načinu završne obrade površine, podijeljeni u dvije skupine: polirani (N = 10), glazirani (N = 10) te kontrolni (N = 2) bez završne obrade površine. Sva mjerenja provedena su u dvije faze: prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja. Analizirani su kemijski sastav uzoraka EDXRF-analizom, fazni sastav uzoraka XRD-analizom, optička svojstva izražena kolorimetrijskim parametrima CIE LAB te translucencija, stanje površine izraženo sjajem i hrapavošću (profilometrija) i mehanička svojstva uzoraka (tvrdoća po Vickersu, savojna čvrstoća). Eksperimentalni protokoli starenja predstavljaju način ispitivanja svojstava materijala simulacijom uvjeta koji vladaju u usnoj šupljini čime se može predvidjeti funkcijska trajnost nadomjeska. Provedeni su hidrotermalna degradacija u autoklavu: 134 °C, dva bara, 3 h te kemijska degradacija: 4 %-tna octena kiselina pH-vrijednosti 2.49, 80 °C, 16 h (ISO 6872). Nakon statističke obrade podataka (ANOVA, Bonferroni, HSD-test i LSD-test) rezultati su pokazali stabilnost kemijskoga sastava uz odsustvo tetragonsko-monoklinske transformacije. Kolorimetrijski parametri CIE ΔE, CIE ΔL i CIE ΔC pokazali su određeni stupanj promjene dok se translucencija uzoraka nije značajno promijenila. Sjaj uzoraka je značajno smanjen kod svih uzoraka. Hrapavost površine je povećana kod uzoraka svih podskupina, osim glaziranih starenih u autoklavu kod kojih je nastupilo smanjenje hrapavosti. Mehanička svojstva uzoraka nisu značajno promijenjena. Dobiveni rezultati ukazuju na postojanost materijala u agresivnome mediju. Materijal je prikladan za izradu pojedinačnih krunica i mostova kraćih raspona u frontalnoj te u lateralnoj regiji zubnoga niza kod pacijenata bez parafunkcija i s umjerenim žvačnim silama.

Ključne riječi: monolitna cirkonij-oksidna keramika, translucentna cirkonij-oksidna keramika, starenje, poliranje, glaziranje

SUMMARY

EFFECT OF AGING ON MONOLITHIC TRANSLUCENT ZIRCONIUM-OXIDE CERAMIC

AIM: The aim of this study is to examine the effect of aging protocols on the structure, composition, properties and surface state of a new-generation monolithic translucent zirconium-oxide ceramic – KATANA Zirconia Super Translucent Multi Layered (STML) (Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan), shade A2 – using two different methods of final surface treatment: glazing and polishing. Experimental aging protocols are a mode of examining material properties by simulating conditions in the oral cavity; they also serve to predict the behaviour of materials over a specific period of clinical application.

MATERIALS AND METHODS: The materials employed in this study were tile-shape specimens (N = 22) of monolithic translucent zirconium-oxide ceramic KATANA Zirconia STML, dimensions 11 mm x 11 mm x 1.5 mm (± 5 %). With respect to the mode of final surface treatment, the specimens were divided into two groups – polished specimens (N = 10) and glazed specimens (N = 10); control specimens (N = 2) were not subjected to a final surface treatment protocol. The chemical composition of specimens was examined using the EDXRF technique, while the XRD technique was employed for the analysis of phase composition. Optical properties were conveyed as CIE LAB colorimetric parameters and analysed alongside translucency. Surface state was assessed according to gloss and roughness (profilometry), with the mechanical properties of specimens (Vickers hardness, flexural strength) also being included in the analysis. Initial flexural strength measurements were administered on two glazed and two polished specimens, while the remaining specimens underwent experimental aging protocols and were divided into four subgroups (G1 - G4, G5 - G8, P1 - P4, P5 - P8). Specimens G1 - G4 and P1 - P4 were subjected to hydrothermal degradation in an autoclave at 134 °C and 2 bar pressure over a three-hour period, while specimens G5 - G8 and P5 - P8 were chemically degraded trough exposure to a corrosive medium (four-percent acetic acid (pH 2.49) at 80 °C over a sixteen-hour period) (ISO 6872). After all the analyses had been conducted, the results were statistically processed. Quantitative data were outlined as ranges, arithmetic means and standard deviations, i.e. medians and interquartile ranges in cases of non-parametric distribution. Intergroup differences were analysed using the Analysis of Variance (ANOVA) and the Bonferroni correction. The differences in categorical variables among tested groups were examined with

Tukey's (HSD) test and Fisher's (LSD) test. Graph charts (Box and Whisker plots) were employed together with numerical (table) charts. All P values under 0.05 were deemed to be statistically significant. STATISTICA 12.0 and XLSTAT statistical software packages were utilized in the analysis.

RESULTS: The results of this study point to a stability in chemical composition following aging protocols due to a high share of yttrium-oxide stabilizer (11 % - 12 %). The aging of materials, i.e. tetragonal-to-monoclinic phase transformation was not proven. Colorimetric parameters CIE ΔE, CIE ΔL and CIE ΔC displayed a certain degree of change, especially in polished specimens. Statistically, average colour change ΔE is significantly greater in polished specimens subjected to hydrothermal degradation in an autoclave (ΔE_{avg} = 2.75), polished specimens subjected to chemical degradation in a corrosive medium (ΔE_{avg} = 2.65) and glazed specimens subjected to chemical degradation in a corrosive medium (ΔE_{avg} = 2.87) than in glazed specimens that underwent hydrothermal degradation in an autoclave (ΔE_{avg} = 1.64). In comparison with other subgroups, polished specimens subjected to hydrothermal degradation in an autoclave displayed a statistically more significant decrease in lightness ΔL (ΔL_{avg} = -1.16). Light yellowing was observed in specimens subjected to aging protocols; it was not statistically significant in any specimens subgroup, although it was more pronounced in polished specimens than in glazed specimens (polished specimens in autoclave and corrosive medium: ΔC_{avg} = 1.25 and 0.43, respectively; glazed specimens in autoclave and corrosive medium: ΔC_{avg} = 0.28 and 0.73, respectively). In general, glaze on specimens reduces the magnitude of colour changes ΔE, ΔL and ΔC, i.e. glazed specimens manifest a greater stability of colour parameters than polished specimens. No significant changes occurred in terms of specimen translucency, which can be explained by the presence of a cubic structure and the absence of a monoclinic phase. A greater reduction in translucency (ΔTP), albeit statistically insignificant, occurred in polished specimens subjected to hydrothermal degradation in an autoclave (ΔTP_{avg} = -0.93) and polished specimens subjected to chemical degradation in a corrosive medium (ΔTP_{avg} = -0.5), when compared to glazed specimens after hydrothermal degradation in an autoclave (ΔTP_{avg} = -0.07) and chemical degradation in a corrosive medium (ΔTP_{avg} = -0.42). Significant surface gloss reduction was observed across all specimens, with average gloss reduction being somewhat greater in polished specimens exposed to hydrothermal degradation in an autoclave (ΔG_{avg} = -4.65 GU) and chemical degradation in a corrosive medium (ΔG_{avg} = -4.97 GU) than in glazed specimens exposed to hydrothermal degradation in an autoclave (ΔG_{avg} = -3.06 GU) and chemical

degradation in a corrosive medium (ΔG_{avg} = -4.38 GU). Gloss reduction in specimens, especially polished ones, points to possible repercussions on the aesthetic quality of restorations over a longer period of clinical application. An increase in surface roughness was recorded across all specimen subgroups, except in glazed specimens, the surface roughness of which was decreased by an aging protocol in an autoclave. The mechanical properties of specimens did not display significant changes; the values for Vickers hardness remained exceptionally high even after experimental aging protocols (≥1430 HV). The mean value for the flexural strength of glazed specimens at the beginning of the study was ~340 N/mm^2. After the experimental aging protocols, there was a reduction in the mean values for the flexural strength of glazed specimens subjected to hydrothermal degradation in an autoclave (~290 N/mm^2) and to chemical degradation in a corrosive medium (~287 N/mm^2), but it was statistically insignificant. The mean value for the flexural strength of polished specimens was ~420 N/mm^2 at the start of the research. Polished specimens subjected to hydrothermal degradation in an autoclave also evinced a reduction in the mean value of flexural strength (~366 N/mm^2), just like polished specimens subjected to chemical degradation in a corrosive medium (~355 N/mm^2), albeit without statistical significance. The measured values are similar to the values for the flexural strength of glass ceramics.

CONCLUSION: Monolithic translucent zirconium-oxide ceramic is a material that will remain constant over a longer period of a restoration's application in oral cavity. It is recommended to be used for single crowns and short-span fixed partial dentures (up to three crowns) in the anterior and posterior area of the dental arch for patients without parafunctions. Glaze on the surface of specimens facilitates better aesthetic, tribological and hygienic effects of material.

Keywords: monolithic zirconium-oxide ceramic, translucent zirconium-oxide ceramic, aging, polishing, glazing

SADRŽAJ:

1. UVOD 1

1.1 Estetski gradivni materijali u dentalnoj medicini 3

1.1.1 Sustavi CAD/CAM u dentalnoj medicini 6

1.1.2 Trajnost fiksnoprotetičkoga rada 8

1.2 Optička svojstva estetskih gradivnih materijala 8

1.2.1 Kolorimetrija 10

1.2.2 Optička svojstva zuba/zubnih keramika 18

1.2.3 Načini određivanja boje zubi 23

1.3 Mehanička svojstva estetskih gradivnih materijala u dentalnoj protetici 31

1.3.1 Princip mjerenja površinske hrapavosti pertometrom – profilometrija površine 34

1.3.2 Rendgenska difrakcijska analiza 36

1.3.3 Analiza kemijskoga sastava Energetsko disperzivnom fluorescencijom X-zraka (EDXRF) 37

1.4 Cirkonij-oksidna keramika 39

1.4.1 Cirkonij – svojstva i primjena 39

1.4.2 Cirkonijev dioksid 41

1.4.2.1 Svojstva i primjena cirkonijeva dioksida 41

1.4.2.2 Starenje cirkonij-oksidne keramike 46

1.4.2.3 Razvoj cirkonij-oksidne keramike 47

1.4.2.4 Biokompatibilnost cirkonij-oksidne keramike 49

1.5 Korozija 51

1.5.1 Korozija kod materijala s kristalnom strukturom 52

1.5.2 Korozivni milje usne šupljine 53

1.5.3 Načini ispitivanja korozijskih procesa 55

2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA 57

3. MATERIJALI I POSTUPCI 60

3.1 Priprema uzoraka 61

3.2 Eksperimentalni protokoli 70

3.3 EDXRF-analiza uzoraka 73

3.4 Rendgenska difrakcija uzoraka 77

3.5 Spektrofotometrija s kolorimetrijom i mjerenje sjaja površine 78

3.5.1 Spektrofotometrija s kolorimetrijom 78
3.5.2 Mjerenje sjaja površine 80
3.6 Mjerenje površinske hrapavosti uzoraka 81
3.7 Mjerenje tvrdoće uzoraka 83
3.8 Mjerenje savojne čvrstoće uzoraka 88
3.9 Statistička obrada rezultata 90
4. REZULTATI 91
4.1 EDXRF-analiza 92
4.2 Rendgenska difrakcijska analiza 95
4.3 Spektrofotometrija s kolorimetrijom 98
4.4 Sjaj površine uzoraka 113
4.5 Površinska hrapavost uzoraka 117
4.6 Tvrdoća uzoraka 121
4.7 Savojna čvrstoća uzoraka 128
5. RASPRAVA 135
6. ZAKLJUČCI 152
7. LITERATURA 156
8. ŽIVOTOPIS 172

POPIS KRATICA

Al_2O_3	aluminijev oksid
ANOVA	analiza varijance (engl. *analysis of variance*)
AS	aritmetička sredina
$BaSO_4$	barijev sulfat
BCC	prostorno centrirana kubična rešetka (engl. *body centred cubic*)
Bq/g	bekerel/gram
°C	Celzijev stupanj
CAD/CAM	računalno potpomognuto oblikovanje/računalno potpomognuta izradba (engl. *Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing*)
CD	kemijska degradacija (engl. *chemical degradation*)
CeO_2	cerijev oksid
CH_3COOH	octena kiselina
CIE	Internacionalna komisija za osvijetljenje (fran. *Commission Internationale de l`Eclairage*)
Cl_2	klor
DSD	digitalni dizajn osmijeha (engl. *Digital Smile Design*)
EDXRF	Energetsko disperzivna fluorescencija X-zraka (engl. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*)
F	sila (engl. *force*)
FCC	plošno centrirana kubična rešetka (engl. *face centred cubic*)
FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4	željezovi oksidi
FWHM	puna širina na pola maksimuma (engl. *full width at half maximum*)
G-0	nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće/točke loma glaziranih uzoraka
G-A	savojna čvrstoća/točka loma glaziranih uzoraka starenih u autoklavu
G-K	savojna čvrstoća/točka loma glaziranih uzoraka starenih u korozivnome mediju
GPa	gigapaskal
GU	mjerna jedinica za sjaj površine (engl. *gloss unit*)
HD	hidrotermalna degradacija (engl. *hydrothermal degradation*)
HfO_2	hafnijev oksid

HRN	Hrvatske norme
HSD	test iskrene značajne razlike (engl. *honestly significant difference*)
HV	tvrdoća po Vickersu (engl. *Vickers hardness*)
IAEA	Internacionalna agencija za atomsku energiju (engl. *International Atomic Energy Agency*)
ISO	Internacionalna organizacija za standardizaciju (engl. *International Organization for Standardization*)
itd.	i tako dalje
J	džul
K	Kelvin; kontrolni uzorci
$KAlSi_2O_6$	kalij-aluminij-silicij oksid (leucit)
kN	kilonjutn
kp	kilopont
kV	kilovolt
Li	litij
Li_2O	litijev oksid
LSD	test najmanje značajne razlike (engl. *least significant difference*)
LTD	degradacija pri niskim temperaturama (engl. *low temperature degradation*)
mA	miliamper
Max	Maksimum
MDL	minimalni detekcijski limit
MgO	magnezijev oksid
Mg-PSZ	magnezijem stabilizirani cirkonijev dioksid
µm	mikrometar
Min	minimum
mL	mililitar
ML	tvornički naziv cirkonij-oksidne keramike (engl. *machine learning*)
MPa	megapaskal
N	njutn
NO	dušikov oksid
P	statistička značajnost
P-0	nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće/točke loma poliranih uzoraka

P-A	savojna čvrstoća/točka loma poliranih uzoraka starenih u autoklavu
P-K	savojna čvrstoća/točka loma poliranih uzoraka starenih u korozivnome mediju
pm	pikometar
ppm	dijelovi po milijunu (engl. *parts per million*)
PSZ	parcijalno stabilizirani cirkonijev dioksid (engl. *partially stabilized zirconium-oxide*)
SD	standardna devijacija
SEM	*scanning* elektronska mikroskopija
Si	silicij
SiC	silicijev karbid
Si_2O	silicijev oksid
SO_2	sumporov dioksid
STL	format dokumenta (engl. *Standard Triangle/Tessellation Language*)
STML	super translucentni višeslojni material (engl. *Super Translucent Multi Layered*)
t-m	tetragonsko-monoklinski
TP	parametar translucencije (engl. *translucency parameter*)
3D	trodimenzionalni
TSR	telespektroradiometar
tzv.	takozvani
UTML	ultra translucentni višeslojni materijal (engl. *Ultra Translucent Multi Layered*)
Wm	vat metar
XRD	rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X-ray diffraction*)
Y_2O_3	itrijev oksid
$Y(OH)_3$	itrijev hidroksid
Y-TZP	itrijem stabilizirani cirkonijev dioksid
ZrO_2	cirkonijev dioksid
$ZrSiO_4$	cirkonijev silikat oksid

1. UVOD

Estetska dentalna medicina je područje dentalne medicine koje se danas razvija gotovo nevjerojatnom brzinom. Estetika u dentalnoj medicini po svojoj važnosti postala je gotovo ekvivalentna procjeni trajnosti i kvaliteti protetičkih radova. Pacijenti su sve zahtjevniji, društvene mreže „bombardiraju“ oglasima, prikazima slučajeva radova “prije-poslije“, konkurentnost nikad nije bila veća i izraženija. Doktorima dentalne medicine nameću se zahtjevi kojima se nastoji pratiti nove trendove i materijale kako bi zadovoljili i pridobili pacijente. To zahtijeva stalnu izobrazbu, usavršavanje i upoznavanje s novim materijalima na tržištu za koje proizvođači tvrde da su u mogućnosti, bolje nego ikad, imitirati tvrda zubna tkiva te ostvariti prirodnost, a opet svježinu i „bjelinu“ fiksnoprotetičkih radova u usnoj šupljini pacijenata zadržavajući kvalitetna svojstva kojima se odupiru zahtjevnom miljeu usne šupljine.

Pojavnost toliko novih materijala često i zbunjuje te izaziva osjećaj straha od nepoznatog. Kako će se taj materijal ponašati, hoće li osigurati željenu funkcijsku trajnost, što ako se dogode komplikacije u kratkom roku... Sva ta, i mnoga druga pitanja, nameću se i doktorima dentalne medicine, ali i pacijentima, koji traže garanciju za svoj novi nadomjestak. Uz staklokeramike koje se svakodnevno koriste u stomatološkoj praksi, koje i nadalje pružaju superiornu estetiku, nameće se potreba za korištenjem materijala koji bi osigurao visoka estetska, ali i fizičko-mehanička svojstva za primjenu u prednjoj i stražnjoj regiji zubnoga niza. Kvalitetan gradivni materijal je onaj od kojega se mogu izrađivati pojedinačni nadomjesci u prednjoj regiji zubnoga niza gdje su zahtjevi za estetikom izraziti, pojedinačni nadomjesci u stražnjoj regiji gdje su izraziti zahtjevi za čvrstoćom, ali i protetski radovi dužih raspona. U modernoj dentalnoj protetici teži se i za skraćivanjem potrebnoga vremena izrade nadomjeska te pojednostavljenju postupka izrade nadomjeska.

Cirkonij-oksidna keramika je već dugi niz godina materijal izbora za izradu nadomjestaka u stražnjoj regiji zubnoga niza, ali zbog nedovoljne translucencije nije zadovoljavao visoke estetske kriterije u sanaciji prednjega dijela zubnoga niza. Danas na tržištu postoje nove generacije tog materijala za koje proizvođač tvrdi da imaju izvrsnu translucenciju i mogućnost imitiranja prirodnih zubnih tkiva. Glavni problem cirkonij-oksidne keramike u kliničkoj praksi je starenje materijala, odnosno transformacija tetragonske kristalne rešetke u monoklinsku koja je posljedično dovodila do degradacije mehaničkih svojstava i loma nadomjeska (1, 2).

Pregledom relevantne literature nameće se potreba detaljno istražiti svojstva novih generacija gradivnih materijala, njihov sastav i strukturu te simulirajući uvjete u ustima pokazati kako bi se materijal ponašao kroz određeni vremenski period uporabe i bi li mogao zadovoljiti visoke kriterije današnje estetske dentalne medicine.

1.1 Estetski gradivni materijali u dentalnoj medicini

Estetska dentalna medicina područje je najintenzivnijega razvoja dentalne medicine s naglaskom na razvoj postojećih i izumu novih materijala te primjeni novih tehnologija. Novim materijalima želi se postići oponašanje prirodnosti tvrdih zubnih tkiva postizanjem adekvatnih optičkih svojstava, ali i osiguravanje fizičko-mehaničkih svojstava kako bi ti materijali mogli podnijeti opterećenja u ustima. Istraživanja iz područja dentalne medicine usmjerena su prema restauracijama koje ne sadrže metal upravo u svrhu poboljšanja estetskoga dojma nadomjestaka. Keramički materijali danas su prvi izbor u izradi fiksnoprotetičkih radova. Osim samih materijala (tzv. „bijela estetika“), estetiku definira izgled okolnih mekih tkiva koji su u kontaktu s nadomjeskom (tzv. „crvena estetika“) kao što su biotip gingive, gingivna ravnina, boja gingive, boja kože, dob pacijenta i slično. Jung i suradnici u svom istraživanju upućuju na važnost vrste materijala od kojeg se izrađuje fiksnoprotetički rad ili neka druga restauracija jer on direktno utječe na izgled mekih tkiva (3). Naglašavaju činjenicu da su nadomjesci od metala ili metala u kombinaciji s keramikom uzrokom estetski lošijega izgleda mekih tkiva (gingive) nego što on u stvarnosti jest (3).

Novije tehnologije uključuju izradu nadomjestaka isključivo od keramičkoga materijala, tzv. potpuno keramički nadomjesci koji zadovoljavaju, u današnje vrijeme, sve veće estetske zahtjeve pacijenata, točnije, postali su glavno uporište estetske dentalne medicine (4). Izrazito brz napredak keramičkih materijala i uvođenje novih tehnologija, učinili su mogućim oponašati prirodu uspješnije nego prije (4). Tradicionalna dentalna keramika dobiva se miješanjem praha i tekućine te pečenjem (4 - 6). Prije se prah dobivao od prirodnih sirovina (glinenci, kvarc, kaolin), a danas se sve više koriste sintetske sirovine (4 - 6). Na taj se način dobiva keramika znatno boljih mehaničkih svojstava – potpuna keramika (6, 7).

Dentalna se keramika može podijeliti:

1. prema namjeni, odnosno načinu izrade nadomjeska, razlikuju se monolitni i dvoslojni keramički fiksnoprotetički nadomjesci.

Monolitni sustavi omogućavaju izradu jednokomadne konstrukcije potpunoga oblika na koju nema potrebe nanositi obložnu keramiku. Individualizacija se postiže bojenjem. Dvoslojni sustavi, kao što im naziv kaže, sastoje se od osnovne konstrukcije ili čvrste jezgre (metal ili keramika) koja predstavlja prvi sloj. Drugi sloj čini obložna keramika.

2. prema kemijskom sastavu, keramike se dijele na silikatne i oksidne keramike. Silikatne se dijele na konvencionalne ili glinične i staklokeramike. Glinične keramike koriste se kao obložne keramike u svim metal-keramičkim sustavima te kao jezgreni i obložni materijal u potpuno keramičkim sustavima. To su „najmekše" keramike koje se koriste u dentalnoj medicini kod ručne i strojne izrade. Pokazuju najbolja optička svojstva. Sastav glinične keramike varira ovisno o težinskim udjelima pojedinih sastavnica, glinenaca, kvarca i kaolina. Sastav i struktura međusobno su ovisni i utječu na svojstva. Većina dentalnih keramika sastoji se od amorfne faze i kristala čija količina i veličina određuju njihova mehanička svojstva. Amorfni dio najvećim je dijelom silicijev dioksid (SiO_2), odnosno staklo. On keramici daje prirodan izgled te osigurava kemijsku vezu s kompozitnim cementom. Prednost uporabe blokova glinične keramike namijenjenih strojnoj izradi i obradi (tehnika glodanja) nad konvencionalnim načinom izrade nadomjeska je mogućnost postavljanja rada u pacijentova usta odmah nakon glodanja. Uporaba polikromatskih blokova omogućava bolje balansiranje boje i translucencije nadomjeska u ordinaciji. Posebni procesi proizvodnje omogućili su integraciju triju slojeva kroz tri različita stupnja saturacije boje kao i tri stupnja translucencije u keramičkim blokovima. Gornji caklinski sloj najmanjeg je intenziteta boje i najveće translucencije. Srednji dentinski sloj ima srednje vrijednosti, dok je donji cervikalni sloj kao i u prirodnoj denticiji najviše pigmentiran, a najmanje translucentan. Blokovi glinične keramike indicirani su za izradu krunica, *inlayja*, *onlayja, overlayja*, ljuskica i kao obložna struktura u višeslojnim sustavima (8). Staklokeramika je polikristalni materijal koji nastaje kontroliranom kristalizacijom stakla. Staklena talina za uporabu u dentalnoj medicini boji se dodavanjem malih količina metalnih oksida i sredstava za zamućenje poput oksida kositra, cirkonija i fosforita. Takvim postupkom nastaju različite vrste staklokeramika poput apatitno-mulitne, fluoroapatitne, litijeve staklokeramike, bioaktivnoga stakla i druge. Staklokeramike za glodanje koriste se za izradu *inlayja*, *onlayja*, parcijalnih i potpunih krunica.

Uz monokromatske blokove na tržištu postoje i polikromatski blokovi u više slojeva. Slojevi u bloku pridonose prirodnosti nadomjeska; gornji, caklinski sloj nižega je intenziteta boje i translucentniji dok je jezgra, koja predstavlja dentinski sloj, jače pigmentirana i manje translucentna. Posebno se izdvajaju litijeve disilikatne keramike nastale dodavanjem litijeva oksida (Li_2O) u aluminosilikatno staklo. Litijeve disilikatne keramike dostupne su svim vrstama tehnika izrade. Gusto raspoređena mreža litijev disilikatnih kristala jednolično se širi kroz cijelu strukturu materijala i time poboljšava mehanička svojstva. Koriste se za izradu krunica u prednjoj i stražnjoj regiji, osnovnih konstrukcija nadomjestaka te tročlane mostove u frontalnoj regiji zubnoga niza. Staklokeramika za strojnu izradu može biti ojačana i leucitima ($KAlSi_2O_6$). Ojačanje je postignuto razlikom u koeficijentima termičke istezljivosti leucita i staklene matrice zbog čega je čitav materijal u blagoj kompresiji. Staklokeramike su pogodne za izradu nadomjestaka u prednjoj regiji zubnoga niza zbog izrazitih svojstava translucencije sličnim caklini i dentinu bez potrebe nanošenja obložne keramike. Zbog visokoga udjela stakla, za razliku od oksidnih keramika, mogu se jetkati fluorovodičnom kiselinom i cementirati adhezivno. Oksidna keramika je materijal koji se uglavnom sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida koji se sastoje od jedne kristalne faze. Time osiguravaju vrlo stabilnu strukturu, poput metalne. Oksidne keramike imaju izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine su proizvedene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Pri visokim temperaturama sinteriranja od oko 1400 °C, nastaje ujednačena mikrostruktura koja je odgovorna za poboljšana svojstva. Najznačajnija svojstva su joj otpornost na trošenje i visoke temperature kao i korozijska postojanost. Većina oksidnih keramika potpuno su neprozirne ili imaju samo nisku razinu prosvjetljenja tako da ih treba završno obložiti silikatnom keramikom. Najnovije, potpuno oksidne keramike (monoblokovi), zahtijevaju glaziranje ili samo poliranje. Kao blokovi za glodanje na tržištu su dostupne aluminij-oksidna i cirkonij-oksidna keramika. Postoje i višekomponentni sustavi poput aluminijeva oksida ojačanim cirkonijevim oksidom (8 - 10).

3. prema <u>indikacijama</u> keramike se dijele na one za izradu krunica u prednjem segmentu zubnoga niza (tada se najčešće koristi staklokeramika), te u stražnjem segmentu gdje se mogu koristiti staklokeramike iako se prednost daje oksidnim keramikama (8, 9). Za izradu estetskih ljuski najčešće se koristi glinična keramika ili staklokeramika ojačana leucitima ili litij-disilikatima.

Mostovi u prednjem segmentu izrađuju se od litij-disilikatne staklokeramike ili oksidnih keramika, a u stražnjem segmentu prvenstveno od oksidnih keramika. Litij-disilikatne i oksidne keramike mogu se koristiti i za izradu korijenskih kolčića (10).

4. prema tehnici izrade nadomjeska razlikuju se četiri tehnike. Prva je tehnika lijevanja metala ili legure (odljev) ili 3D-gradnje, popularno nazvano printanje. Lijevanjem/printanjem se dobije osnovna konstrukcija na koju se nanese keramika tehnikom slojevanja i peče na odgovarajućoj temperaturi čime se postiže čvrst i stabilan proizvod. Ovdje se može ubrojiti i napečenje keramike na metalnu foliju. Druga je toplo-tlačna tehnika, slijedi tehnika infiltracije ili *slip cast* i tehnika strojnoga oblikovanja, tj. glodanja. CAD/CAM (engl. *Computer aided design/Computer aided manufacturing*) je tehnologija koja je danas visoko zastupljena u svim granama dentalne medicine (11).

1.1.1 Sustavi CAD/CAM u dentalnoj medicini

Strojnu izradu nadomjestaka u dentalnoj medicini prvi je primijenio Duret 1971. godine. Prvi sustav koji je ušao u svakodnevnu primjenu u dentalnoj medicini izradila je tvrtka Siemens - CEREC 1. Sustav se temeljio na snimanju kaviteta intraoralnom kamerom te direktnoj izradi *inlayja* u stroju za glodanje. CEREC se s vremenom usavršavao tako da je CEREC 3 posjedovao nekoliko tehničkih poboljšanja u odnosu na prethodnike: trodimenzionalnu intraoralnu kameru te mogućnost manipulacije slikom. Na tehnologiji CEREC - sustava temelje se gotovo svi sustavi danas dostupni na tržištu.

Sustavi CAD/CAM sastoje se od tri osnovna dijela. Jedinica za skeniranje, koja sadrži kameru visoke rezolucije, prikuplja geometrijske podatke o zubu i pretvara ih u digitalni trodimenzionalni oblik. Preparaciju uporišnoga zuba je moguće skenirati direktno intraoralno ili indirektno ekstraoralno na izlivenom radnom modelu. Nakon uzimanja optičkoga otiska, CAD-jedinica s pripadajućim računalnim programom obrađuje podatke te virtualno konstruira budući nadomjestak na zaslonu računala. Skenirani podaci konvertiraju se u STL-format, čitljiv gotovo svim CAD/CAM uređajima. Danas je nakon skeniranja bataljaka moguće odraditi i DSD – engl. *Digital Smile Design*, odnosno osmisliti izgled budućega nadomjeska te ga predočiti pacijentu prije glodanja. Informacija o radu upućuje se u CAM-jedinicu, stroj za glodanje, koji prema zadanome programu iz tvornički pripremljenih blokova materijala tehnikom glodanja izrađuje nadomjestak (12, 13). Keramički blok manualno se umetne u

glodalicu i učvrsti na nosač. Prema informaciji iz računala glodalica izrađuje nadomjestak. Keramički blok se u glodalici rotira dok se dijamantni disk i brusilo rotiraju i translatiraju oko bloka. Glodalice se razlikuju po broju osi za glodanje. Strojevi s tri osi imaju mogućnost kretanja u tri ravnine. Strojevi s četirima osima uz kretanje u tri ravnine mogu i rotirati držač bloka što je povoljno za veće mostne konstrukcije. Strojevi s pet osi uključuju i rotaciju glave stroja za glodanje što im omogućava glodanje nagnutih bataljaka. Dva su načina glodanja, suho i mokro. Suho glodanje koristi se za obradu blokova predsinteriranoga cirkonijeva dioksida. Pri mokrom glodanju rezno svrdlo hladi se mlazom vode da bi se spriječilo pregrijavanje materijala, a obavezno se koristi pri obradi metala i staklokeramike (12, 13). Neki od sustava CAD/CAM su CEREC Bluecam (Sirona) i Lava COS (3M ESPE). Primjenom novih tehnologija izrade sve više se koristi optički otisak. Osnova za uzimanje svakog (pa tako i optičkog) otiska je dobro isprepariran zub, a količina izbrušenoga tkiva ovisi o materijalu koji se planira koristiti za izradu nadomjeska (4, 5, 10). Iznad brušenoga zuba postavlja se kamera sa skenerom koji emitira infracrvene zrake koje kroz leću padaju na zub. Linije padaju u svjetlijem i tamnijem uzorku i reflektiraju se natrag te odlaze u fotoreceptor na kameri. Intenzitet reflektiranoga svjetla registrira se kao napon koji se kasnije pretvara u digitalnu formu. Tamniji dijelovi isprepariranoga zuba višeg su napona dok su svjetliji dijelovi nižega napona. Prednosti digitalne tehnike otiskivanja naspram konvencionalne su: kratko vrijeme skeniranja, kontrola i obilježavanje ruba preparacije, mogućnost skeniranja u ustima pacijenta, jednostavno ispravljanje pogrešaka, ugodniji su za pacijenta od konvencionalne tehnike otiskivanja, prijenos podataka internetom i automatska mogućnost arhiviranja u računalo. Krv i vlaga izrazito utječu na preciznost digitalnoga otiska, troškovi uređaja su veći, a održavanje zahtjevnije od rada konvencionalnom tehnikom. Materijali za strojnu obradu mogu biti prefabricirani blokovi metala, polimera, silikatnih keramika, oksidnih keramika i voskova (8, 12, 13).

Konačna odluka o odabiru protetskog nadomjeska ovisi o stupnju oštećenja ili gubitka pojedinog zuba ili skupine zubi, smještaju oštećenoga ili izgubljenoga zuba u zubnome nizu, o starosti pacijenta te o mehaničkim i optičkim svojstvima keramičkoga materijala, opremljenosti zubnoga laboratorija, kompetentnosti doktora dentalne medicine i financijskim mogućnostima pacijenta. Mlađim se osobama, kao i onima s manjim oštećenjima zubne strukture, preporučuje izrada estetske keramičke ljuske, *inlayja* ili *onlayja* i na taj se način postiže maksimalni estetski učinak minimalnim brušenjem zubnoga tkiva.

Kod opsežnijih zahvata izrađuju se potpune krunice, a kod gubitka zubi mostovi ili se primjenjuje implantoprotetička terapija (4, 10, 11).

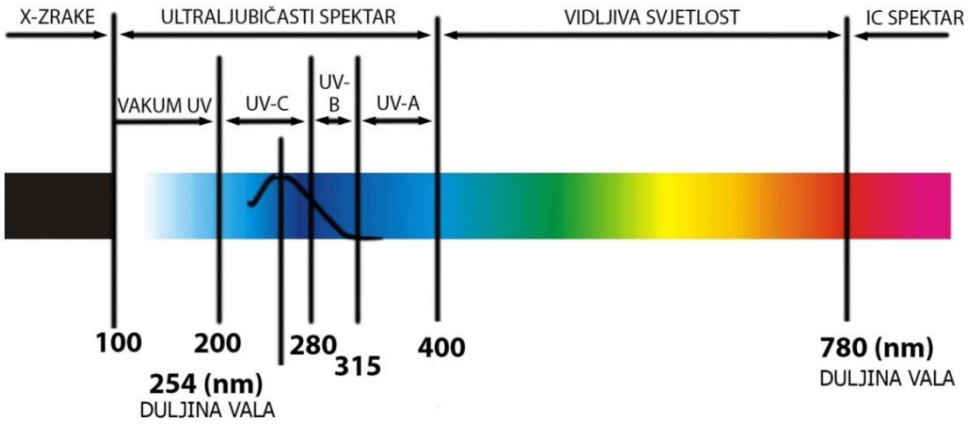
1.1.2 Trajnost fiksnoprotetičkoga rada

Važna kvalifikacija gradivnih materijala osiguranje je trajnosti protetičkoga rada. Funkcijsku ili uporabnu trajnost nadomjeska definiraju biološka i tehnološka trajnost. To daje mogućnost fiksnoprotetičkom radu da kroz određeno vrijeme pruža pacijentu optimalnu terapijsku i estetsku funkciju. Biološka trajnost ovisi o stanju uporišnih zuba i njihova potpornoga sustava dok je tehnološka trajnost određena svojstvima gradivnoga materijala i kvalitetom izrade i obrade nadomjeska. Potpuno keramički sustavi također pokazuju dobru trajnost iako su neki keramički materijali vrlo krhki pa su indicirani za izradu nadomjestaka u prednjoj regiji zubnoga niza gdje su žvačne sile manje. Noviji potpuno keramički materijali od cirkonijeva oksida omogućuju izradu vrlo kvalitetnih nadomjestaka koji se po mehaničkim svojstvima i otpornosti mogu mjeriti s metal–keramičkim (4, 5, 14).

1.2 Optička svojstva estetskih gradivnih materijala

Pojam *svjetlost* predstavlja emisiju ili prijenos energije u obliku elektromagnetskih valova ili čestica. Svjetlost je uvijek obojena, a zastupljenost pojedinih boja može se odrediti analizom pojedinih valnih duljina. Svjetlost ne može proizvesti nikakvu boju koje nema u spektru te svjetlosti. Ljudsko oko može registrirati elektromagnetske valove (spektar valnih duljina od 380 nm do 780 nm) (Slika 1.). Takav interval zračenja predstavlja "vidljivo zračenje" (15).

Bijela svjetlost sastavljena je od kontinuiranoga niza svih boja vidljivog spektra. Pod bojom nekoga tijela može se smatrati boja koju tijelo reflektira kada je osvijetljeno bijelom svjetlošću, tj. tijelo će biti obojeno nekom bojom ako reflektira točno određene valne duljine vidljivoga dijela spektra. Boja ovisi o frekvenciji reflektiranoga zračenja. Bijela boja u jednakoj mjeri reflektira sva valna područja bijele svjetlosti. Crna boja u potpunosti apsorbira bijelu svjetlost. Siva boja u jednakoj mjeri reflektira sva valna područja bijele svjetlosti, ali ih i djelomično apsorbira. Bijela, crna i siva su akromatske boje (razlikuju se prema svjetlini), a sve ostale boje su kromatske, tj. razlikuju se prema tonu, zasićenosti i svjetlini (15, 16).



Slika 1. Valne duljine spektra boja. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (15). Individualizirao i uredio autor.]

Kada se zraka svjetla susretne s površinom objekta, pojavljuju se četiri različite interakcije:

- ZRCALNA REFLEKSIJA povezana sa sjajem, odnosno hrapavošću površine
- RASPRŠENJE unutar materijala povezano s difuznom refleksijom/transmisijom - translucencijom
- APSORPCIJA unutar materijala povezana s bojom
- KONTINUIRANA TRANSMISIJA kroz objekt povezana s prozirnošću - transparencijom (16).

Do koje interakcije će doći, ovisi o svojstvima izvora svjetla, svojstvima osvijetljene površine objekta i njihova međudjelovanja. Ovisno o tome da li je površina objekta glatka ili hrapava, dolazi do zrcalne ili difuzne refleksije. Pri tome je indeks loma zrake svjetlosti između dvaju materijala jednak omjeru sinusa kuta upadne zrake svjetlosti i kuta loma svjetlosti. Ako se sve zrake apsorbiraju, objekt se doima crnim. Suprotno, ako se sve zrake reflektiraju, objekt će se doimati bijelim (17).

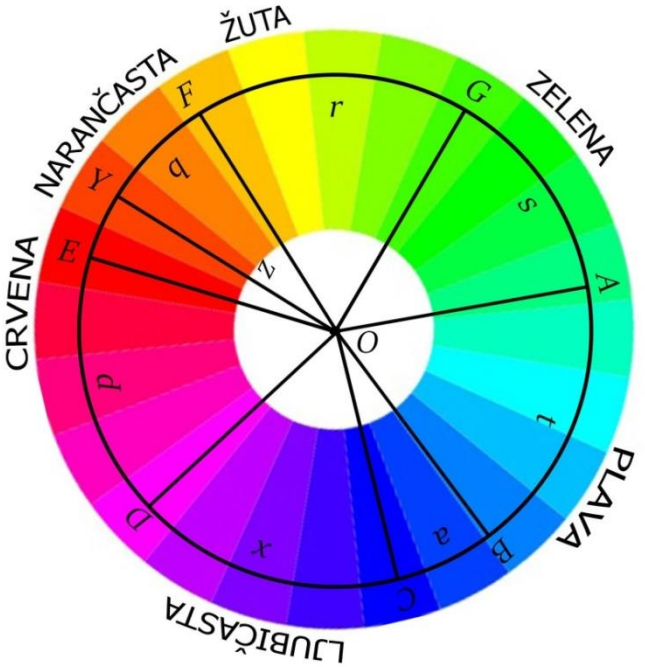
Prema zakonu loma ili refrakcije svjetlosti, kada svjetlost upada pod kutom na granicu prozirnoga sredstva, ona se djelomično odbija i djelomično lomi, prolazi, tj. transmitira se. Transmisija ili propuštanje svjetla događa se kad je objekt proziran (transparentan) ili poluproziran (translucentan) uslijed njegove molekularne strukture (17, 18). Transparentnost (prozirnost, engl. *pellucidity* ili *diaphaneity*) je fizikalno svojstvo koje omogućava svjetlosti da prođe kroz materijal bez raspršenja (transmisija svjetlosti) (17, 18).

Translucencija (prosvjetljenje ili engl. *translucidity*) omogućava svjetlosti da prođe kroz materijal, ali ne nužno, jer fotoni mogu biti razasuti na bilo koji od dva medija gdje je došlo do promjene u indeksu loma. Drugim riječima, translucentni medij omogućuje prolaz svjetlosti, a prozirni medij omogućuje, ne samo prolaz svjetlosti, već omogućuje i formiranje slike. Suprotno svojstvo prosvjetljenju je neprozirnost (opacitet) (19, 20).

Optička svojstva zubnih keramika ovise o interakciji upadne svjetlosti i objekta. Osim interakcije koja se odvija na samoj površini materijala gdje se dio svjetlosti reflektira zrcalno ili difuzno, ovisno o glatkoći, valja naglasiti da su keramike heterogeni materijali koji se sastoje od osnovne matrice i uklopljenih čestica ili kristala s indeksom loma različitim od matrice. Valne se duljine vidljive svjetlosti nalaze u rasponu od 0.4 μm do 0.7 μm, a keramički materijali mogu sadržavati čestice veće ili manje od tih valnih duljina. Na česticama većim od valne duljine svjetlosti dolazi do loma i refleksije svjetlosti što uzrokuje njezino raspršivanje, tj. promjenu smjera (21, 22). Sličan se fenomen javlja kao posljedica poroznosti keramičkoga materijala. Dakle, količina apsorbirane, reflektirane i propuštene svjetlosti ovisi o količini kristala uklopljenih u staklenu matricu, veličini čestica u usporedbi s valnom duljinom upadne svjetlosti, razlikama u indeksu loma čestica i poroznosti (16). Veličina i volumen čestica ili kristala utječu na stupanj zamućenosti pri čemu velik broj čestica veličine veće od valne duljine vidljive svjetlosti povećava opacitet. Jednak učinak ima i razlika između indeksa loma osnovne matrice i uklopljenih kristala – što je veća razlika, to su više izraženi lom i refleksija svjetlosti što ostavlja dojam većega opaciteta (19, 20). Smanjen udio kristala i sličan indeks loma svjetlosti, kristala i staklene matrice dovode do manjeg loma svjetlosti, a većeg propuštanja, što rezultira većim stupnjem translucencije. Općenito, što je veći udio stakla, keramika je translucentnija. Povećanjem sadržaja kristala, povećava se i stupanj zamućenja. Određena količina kristala na kojima će se svjetlost lomiti poželjna je kako bi se postiglo optičko ponašanje slično caklinskim prizmama (23).

1.2.1 Kolorimetrija

Kolorimetrija je znanost koja se bavi kvantitativnim mjerenjem, tj. vrednovanjem boja i prikazivanjem boje kao psihičkog doživljaja izazvanim fizičkim podražajem (stimulusom). Latinski izraz *colos*, engl. *colour* znači prekrivanje, skrivanje. Prvi kružni dijagram razvio je Isaac Newton nakon što je razlomio bijelu svjetlost u prizmi. Temeljio se na crvenoj, žutoj i plavoj boji, tzv. kotač (krug) boja (engl. *The color wheel*) (Slika 2.) (24).



Slika 2. Newtonov krug boja 1704. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (24). Individualizirao i uredio autor.]

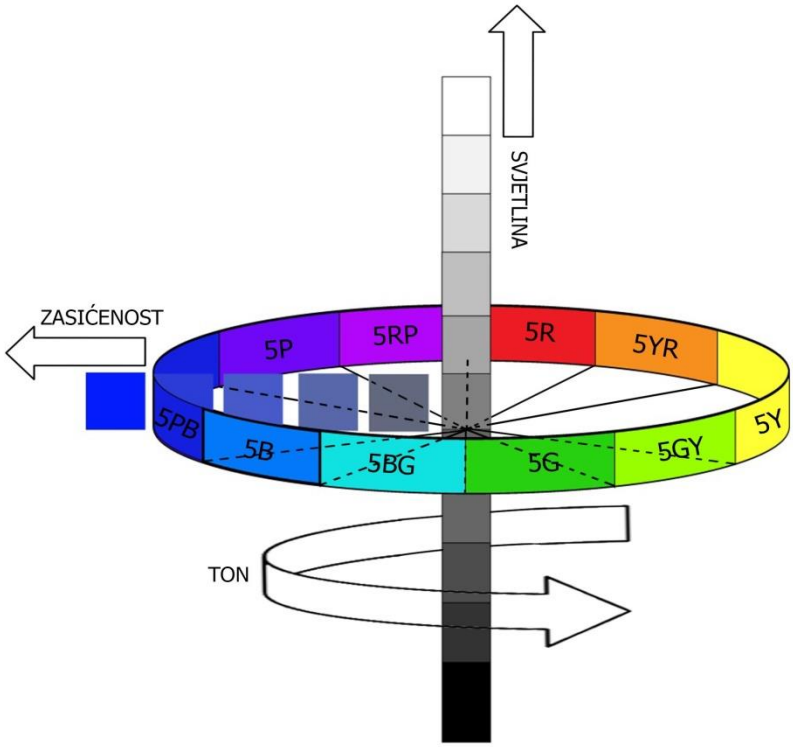
Tri osnovne boje su: crvena, žuta i plava. One se zovu i primarne boje. Tri složene boje dobivaju se miješanjem osnovnih boja: crvena + žuta = narančasta, plava + žuta = zelena i plava + crvena = ljubičasta. Te boje se nazivaju i sekundarne. Tercijarne boje dobivaju se miješanjem primarnih i sekundarnih (npr. plavozelena, žutozelena i dr.) (24).

Najstariji i najpoznatiji sustav klasifikacije boje koji se još i danas koristi svakako je Munsellov sustav (Slika 3.) (25). U Munsellovu sustavu svaka boja je klasificirana na temelju osnovnih karakteristika koje uže definiraju svaku boju, a to su:

ton (engl. *hue, colour*)

svjetlina (engl. *luminiscence, value*)

zasićenost (engl. *saturation, chroma, intensity*).



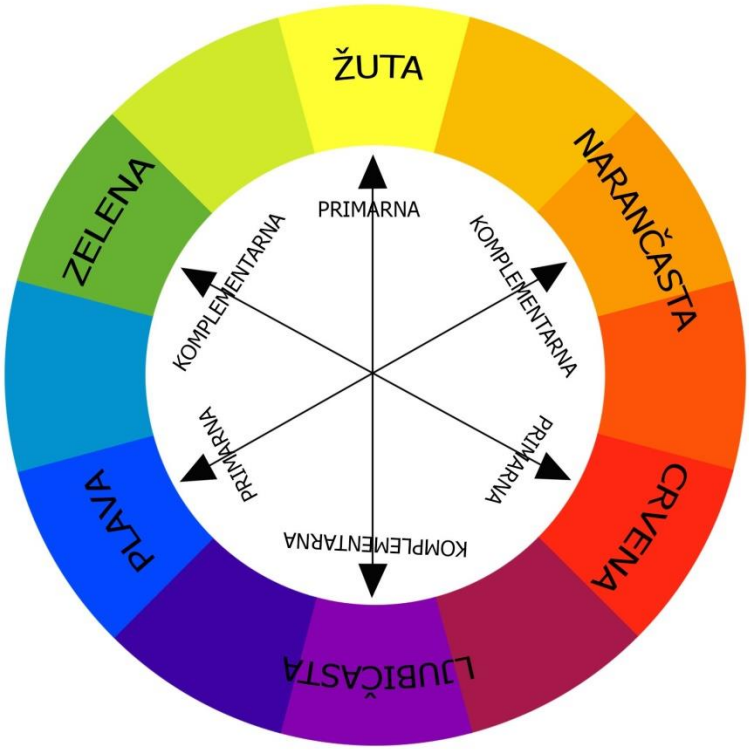
Slika 3. Konceptualni Munsellov sustav boja (1905.). [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (25). Individualizirao i uredio autor.]

Tonalitet boje ili ton (engl. *hue*) je kvalitativno svojstvo kojim se neka boja razlikuje od sive boje. Ton predstavlja samu boju po sebi, vrstu boje (crvena, plava, žuta).

Svjetlina, luminiscencija ili stupanj tamnoće (engl. *lightness*) je sadržaj crne boje u nekoj boji. Pri najvećem stupnju tamnoće - crno, ton boje je jednak nuli (25).

Zasićenje boje ili količina bijelog (engl. *chroma,* saturacija) je mjera za čistoću boje. Stupanj zasićenosti govori o odsutnosti bijele boje u nekoj boji. Mali stupanj zasićenja kaže da je boja blijeda. Zasićenje i ton određuju kromatičnost boje koja nije ovisna o svjetlini (25).

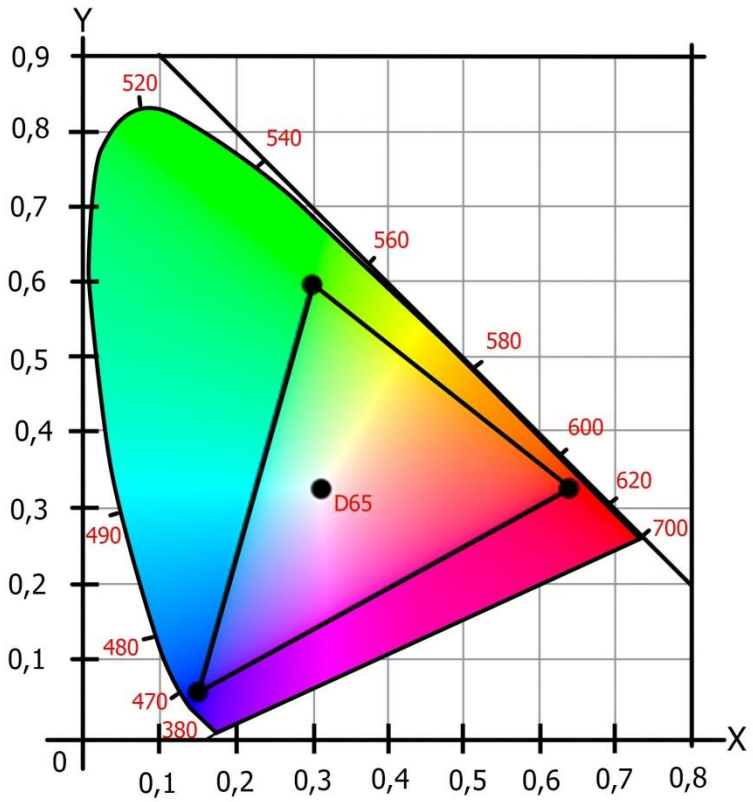
Prije Munsella nekoliko ranijih sustava uređenosti boja također smještaju boju u trodimenzionalni prostor, ali Munsell prvi separativno definira parametre tona, zasićenosti i svjetline kao osnovne, međusobno neovisne karakteristike vizualne percepcije boje. Munsell je prema tome prvi koji sistematično ilustrira boju u trodimenzionalnome prostoru (16, 25).
Komplementarni parovi su:
crvena – zelena
narančasta – plava
žuta – ljubičasta (Slika 4.).



Slika 4. Osnovni krug boja i komplementarni parovi boja. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (25). Individualizirao i uredio autor.]

CIE LAB sustav

Razvojem standardnoga dijagrama boja 1976. godine CIE prezentira LAB te LCh - sustav boje koji donose upotrebljivu mjeru za numeričko određivanje razlika boja. Ove istovrsne skale boja trebaju prevladati ograničenja standardnoga dijagrama boja, tj. kolorimetrijskoga linearnog sustava, CIE XYZ (Slika 5.) (26).



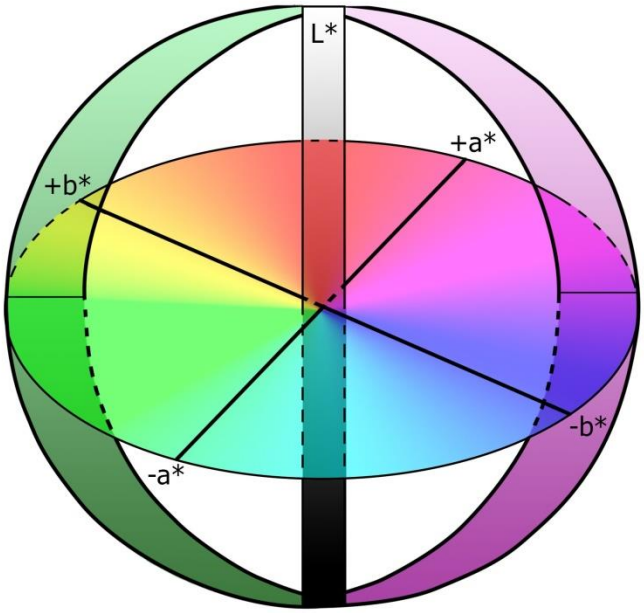
Slika 5. Kolorimetrijski linearni sustav CIE XYZ. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (26). Individualizirao i uredio autor.]

LAB trodimenzionalan prostorni prikaz, tj. sustav dobiven je pretvorbom *x, y*, *z* - vrijednosti koordinatnoga sustava u tri nove varijable, dajući numerički opis položaju boje u trodimenzionalnome prostoru boja:

y = *L**
x i y = *a**
z i y = *b**.

LAB - sustav koristi Kartezijeve koordinate za izračun boje u prostoru. Položaj boje opisuje se u odnosu na udaljenost od varijable *L*, a*, b** (26).
*L** predstavlja svjetlinu s rasponom od 0 do 100 (crno - potpuno bijelo) i okomita je na osi *a** i *b* ;* osi *a** i *b** predstavljaju ravninu obojenih tonova:

1. *a*,* kromatska os predstavlja prijelaz od zelenoga (s negativnim predznakom (-*a**)) prema crvenom (s pozitivnim predznakom (+*a**)),
2. *b*,* kromatska os predstavlja prijelaz od plavoga (s negativnim predznakom (-*b**)) prema žutom (s pozitivnim predznakom (+*b**)) (Slika 6.) (26).



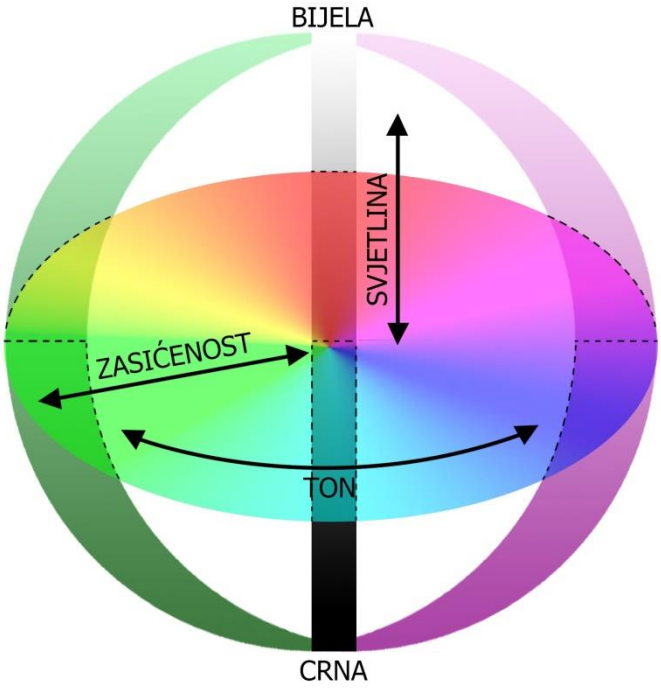
Slika 6. Prikaz Kartezijevih koordinata *L*, a*, b** za izračun boje u prostoru. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (26). Individualizirao i uredio autor.]

Ovaj vrlo primjenjiv i najčešće korišten sustav boja koristi se u brojnim znanstvenim istraživanjima koja se bave bojom i vizualnom percepcijom. Najprihvatljiviji je jer sve tri varijable (ton, zasićenje, svjetlina) daju numerički opis položaju boje u trodimenzionalnome prostoru boja (26).

CIE LCh - sustav

CIE LCh - sustav boja koristi polarne koordinate za izračun boje u prostoru. Položaj boje se drugačije računa, a da se pritom ne mijenja distribucija boje. Položaj boje opisuje se u odnosu na udaljenost od varijabli *L*, C** (engl. *chroma* - intenzitet boje, zasićenost) te kutom *h* (engl. *hue* - nijansa) koji položaj boje zatvara s osi *a** (Slika 7.) (26).

Kut vektora *ha*b** (kut boje) definira ton boje u ravnini koju tvore osi *a** i *b**. Pri tome 0 ° označava crveno, a 90 ° žuto. Duljina vektora *ha*b** označava se kao zasićenost C, a ona se kreće od 0 do 60, pri čemu 60 označava potpunu zasićenost (26).



Slika 7. LCh - sustav boja. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (26). Individualizirao i uredio autor.]

Kolorimetrijska razlika – ΔE - vrijednost

Kolorimetrijska razlika je prostorna udaljenost između dviju točaka koje opisuju boje u prostoru boja i označava se kao CIE LAB ΔE_{ab} (Slika 8.) (27).

Formula: $$\Delta E_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Jednadžba razlike u boji je samo okvirno prikladna za izračunavanje razlike u obojenju industrijskih boja. Iz tog razloga CIE 2000. godine preporučuje dodatnu formulu za izračunavanje koja se označava kao CIE LAB ΔE_{2000}:

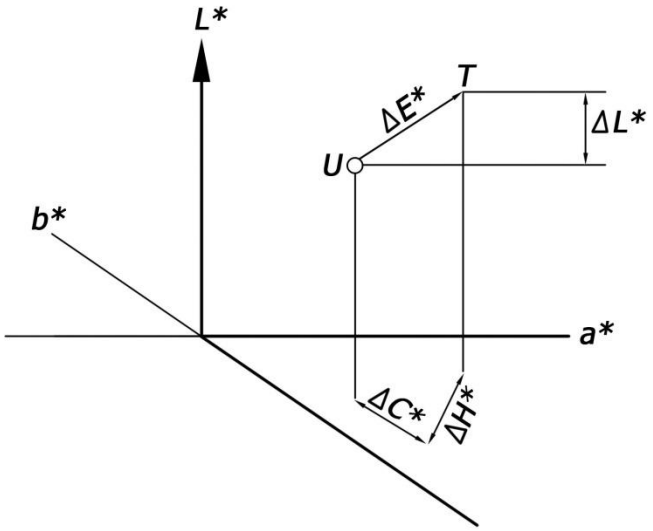
$$\Delta E_{2000} = [(\Delta L'/k_L S_L) + (\Delta C'_{ab}/k_C S_C) + (\Delta H'_{ab}/k_H S_H) + R_T(\Delta C'_{ab}/k_C S_C)(\Delta H'_{ab}/k_H S_H)]^{1/2}$$

gdje su CIE LAB zasićenost (kroma) i ton razlike modificirane i dodaju se parametri S i R koji predstavljaju referentnu boju i boju uzorka:

S_L, S_C i S_H - korekcije funkcija za svjetlinu, zasićenost i ton

R – rotacijski izraz zasićenosti (engl. *hue rotation term*)

k_L, k_C, k_H - koeficijenti svjetline, zasićenosti, tona (27).



Slika 8. Parametar Δ*E.* [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (27). Individualizirao i uredio autor.]

Parametrom Δ*E* (njem. *Empfindung* - doživljaj, percepcija) dobiva se vrijednost razlike između najsvjetlije i najtamnije boje objekta, tj. udaljenost između dva položaja koja zauzimaju te dvije boje u koordinatnome sustavu (prostoru boja). Pretpostavlja se da su svjetliji zubi manje intenzivne boje i pripadaju žutom prostoru koordinatnoga sustava, a tamniji zubi imaju intenzivniju boju i zahvaćaju više prostor crvene boje. Da bi se postigla zadovoljavajuća objektivnost i preciznost prilikom određivanja boje zubi, najučinkovitiji način je uporaba digitalnih aparata za mjerenje boje zubi (kolorimetara, spektrofotometara i digitalnih kamera). Takvi uređaju izračunavaju, osim prosječne Δ*E* vrijednosti, i točne razlike u svjetlini, zasićenosti i nijansama (15, 16, 27).

U praktičnoj primjeni, zbog individualnih razlika u percepciji, moguća su značajna odstupanja. Stoga je vrlo važno pomoću Δ*E* vrijednosti utvrditi granice vizualne percepcije razlika u boji.

Brojni autori smatraju vrijednost:

Δ*E* < 0.5 zanemarivom razlikom koja se pripisuje nepreciznosti mjernog uređaja,

Δ*E* < 1 neprimjetnom razlikom u boji,

Δ*E* 1 - 2 raspoznaju trenirani promatrači s izvježbanim okom,

Δ*E* > 2 uočava i netrenirano oko i smatra se značajnom ili signifikantnom razlikom,

Δ*E* > 2.5 ili 2.72; u kliničkim uvjetima stupanj tolerancije je veći jer se teže zamjećuju odstupanja u boji u nekontroliranim uvjetima,

Δ*E* > 3.7 ili = 5.5 smatraju se klinički neprihvatljivima (15, 16, 27).

Opažanje razlike ovisi o:
- veličini slike,
- kontrastu,
- karakteristici površine,
- okruženju i
- osvijetljenosti (16).

Spomenute vrijednosti vrlo su važne u procjeni razlika u boji. Često se u kliničkoj praksi događa pogrešna i nezadovoljavajuća procjena nijanse boje zuba, a time i nezadovoljstvo rezultatima protetičke terapije. Pri određenim uvjetima, rasvjeti (dnevna svjetlost, stomatološka lampa) ljudsko oko dovoljno ne primjećuje razliku između dviju nijansi boje zuba dok je u stvarnosti jedan zub svjetliji, drugi tamniji (16, 24, 25, 27).

1.2.2 Optička svojstva zuba/zubnih keramika

Kruna zuba (lat. *corona dentis*) je vidljivi dio zuba u usnoj šupljini, prekriven caklinom. Caklina je najdeblja na žvačnoj plohi lateralnih zuba i incizalnom bridu prednjih zubi. Postupno se stanjuje i završava tankim slojem na zubnome vratu u caklinsko-cementnom spojištu. Caklina (lat. *substantia adamantina s. enamelum)* je djelomično prozirna (polutransparentna) tako da boja zuba (koja varira od žućkaste do svijetlosive i bjeličastoplave) ovisi o boji dentina i prozirnosti cakline. Što je caklina manje prozirna, to su zubi bjelji, a na prozirnost utječu debljina, gustoća, stupanj kalcifikacije i homogenost cakline. Indeks loma svjetlosti iznosi 1.62. Dentin (lat. *substantia eburnea*) je čvrsto tkivo koje izgrađuje najveći dio zuba. Pokriven je caklinom (u području krune) i cementom (u području korijena) (28).

Boja prirodnih i umjetnih zubi važan je čimbenik estetike. Estetika zubi vrlo je složena jer sadrži velik broj parametara koji se isprepliću, nadopunjavaju te mijenjaju s obzirom na okolnosti u jednom općem estetskom dojmu, stvorenom kao skladna kompozicija. Pronalazak ispravnoga tona, zasićenosti i svjetline boje restaurativnoga materijala te njegova prilagodba prirodnom obliku zuba predstavlja izazov za svakog praktičara. Doživljaj boje zuba rezultat je fiziološkoga odgovora oka - mozga na svjetlosni podražaj. Zub je izgrađen od više slojeva te je kristalne strukture i često se opisuje kao „polikromatski“ s različitim tonovima, svjetlinama i zasićenosti. Posljedično dolazi do percepcije boje koja također proizlazi iz složenog svjetlosno-optičkog slijeda događaja.

Svaki čovjek ima jedinstvenu boju zuba. Obojenost zuba ovisi o nizu subjektivnih i objektivnih faktora kao što su optička svojstva zuba, histološka građa, vitalitet, dob pacijenta, pigmentacije, karijes, ispuni, erozije te svojstvu izvora svjetlosti (29). Zanimljiva je i činjenica da boja kože ili ruža utječe na boju zuba. Efekt optičke varke može biti važan faktor za određivanje bjeline zuba. Unutrašnjost usta je tamna zbog slabijeg prodora svjetlosti. Samim tim zubi u kutovima prividno djeluju tamniji. Osobe tamnije puti prividno imaju bjelje zube. Kontrast između tamne kože i svjetlijih zuba proizvodi pozitivan efekt bijelih zuba. Sastav tkiva zubi se mijenja s obzirom na nicanje, razvoj zuba i starost osobe. Ovo je još jedan od razloga zbog kojega zubi s vremenom tamne. Stariji ljudi imaju nešto tamnije zube kao i tamnije gornje u odnosu na donje zube. Grizni bridovi prednjih zubi (sjekutići i očnjaci) imaju nešto svjetliju boju od predjela zubnoga vrata, a lateralni zubi (pretkutnjaci i kutnjaci) imaju nešto tamniju nijansu uslijed različitoga indeksa loma svjetla. Također, zubni kamenac i mnoge druge tvrdokorne zubne naslage mogu promijeniti boju zuba. Navike konzumacije tamnih pića: kava, crno vino, čaj, Coca-Cola ili tamnija hrana, zatim duhan daju zubima smećkastu boju. Zubni karijes, ispuni i oboljenja zubne pulpe utječu na tamnjenje zuba. Pravilna dentalna higijena koja je redovita ne mora jamčiti bijele zube. Također, vremenom se zubi troše, caklina se stanjuje, čime boja podležećega dentina koja je tamnija sve više dolazi do izražaja (30, 31).

Boja

Prirodna boja zuba proteže se od žute, preko sive prema bijeloj. Fiziologija prirodne boje zuba ovisi o interakciji svjetlosti s caklinom i dentinom. Privid primarne boje prirodnoga zuba nastaje lomom i refleksijom upadne zrake svjetlosti na bezbojnim kristalima cakline i dentina. Jedan dio upadnih zraka svjetlosti reflektira se od površine zuba, a drugi se dio djelomično apsorbira. Apsorbirana svjetlost lomi se na samim kristalima čija veličina i struktura određuju nastanak boje (31). Isto je kod zubnih keramika. Na već opisanim kristalima uklopljenim u matricu stakla dolazi do istih procesa pri interakciji sa svjetlosti pri čemu dolazi do stvaranja boje (32).

Zubna caklina je, zbog visokoga postotka minerala (oko 95 %), najtvrđe tkivo u našem organizmu. Visoka mineraliziranost, kao i svojstva i poredak kristala hidroksilapatita, daju ovom zubnom tkivu tvrdoću, čvrstoću, translucenciju i određeni rendgenski opacitet.

Debljina cakline u cervikalnoj trećini iznosi samo 0.2 mm – 0.3 mm, a osnovna boja dentina u ovom dijelu zuba najviše dolazi do izražaja (32). Optička svojstva cakline ovise o gustoći kao i o sastavu. Boja dentina prosijava ispod cakline i na taj način određuje boju zuba.

Boja zubne cakline može se razvrstati kronološki na caklinu mlađe osobe koju karakterizira bijeli ton boje s visokom opalescencijom i niskom translucencijom, na caklinu odrasle osobe s neutralnim tonom boje, umjerenom opalescencijom i srednjom translucencijom te caklinu starije osobe, sa žućkastim ili sivkastim tonom i većom translucencijom. Fini kristali cakline daju sivkasti ton zubu, a prizmatski kristali dentina u kombinaciji s kolagenom daju zubu žuti ton. Nijanse boja i tonovi svjetline razlikuju se unutar pojedinog zuba ili između zubi unutar zubnoga niza. Zub nije jednolične boje, već ga obilježavaju različite nijanse i stupnjevi translucencije. Središnji dio zuba je uglavnom najsvjetliji, dok prema incizalnom bridu, a posebice cervikalnom dijelu dominiraju tamnije nijanse. Očnjaci, istureniji zubi, imaju najtamniju boju u predjelu vrata zuba. Također, okolne meke strukture oralnog sustava mogu utjecati na određivanje boje zuba, kao i stupanj vlažnosti samoga zuba. Prirodan zub, od vrata do vrha krune, pokazuje različitu nijansiranost boje zuba. Tijekom života boja zuba se mijenja zbog taloženja minerala u dentinu. Zubna pulpa, dentin i caklina posjeduju različita optička svojstva. Zubna pulpa ima važnu ulogu u prividu boje zuba. Crvena boja pulpe tvori središte zuba. U mladih pacijenata pulpa je svijetle ružičaste boje, što je osobito vidljivo na stražnjim plohama zuba. S vremenom sužava se pulpni prostor, čime se smanjuje utjecaj pulpe na boju zuba (31, 32).

Translucencija

Translucencija ili poluprozirnost je optičko svojstvo koje se opisuje propuštanjem svjetla s površine zuba u unutrašnjost strukture. Fizikalno, difuzna transmisija kod koje površina dio upadne svjetlosti apsorbira označava se kao translucencija. Translucentnu caklinu karakterizira tamniji incizalni dio zuba zbog prosijavanja tamne pozadine usne šupljine i nešto žućkastiji cervikalni dio zbog prosijavanja dentina (33). Optički efekt cakline mladih pacijenata očituje se laganom translucencijom zbog niskog sadržaja minerala, ali zato izrazitom debljinom. Kod starijih osoba caklina je bogata mineralima, ali znatno tanja zbog prirodnog trošenja. To za posljedicu ima izražajnu translucenciju i transparentnost (Slika 9.) (33).



Slika 9. Prikaz stupnjeva translucencije zubi. [Izvorna fotografija preuzeta iz (16). Individualizirao i uredio autor.]

Translucencija se najbolje prikazuje razlikama u svjetlini zuba ili nadomjeska. Visoko translucentni zubi imaju manju svjetlinu, s obzirom na to da propuštaju svjetlost kroz tkivo (veća apsorpcija svjetla) i apsorpciju sjena i tamnih dijelova usne šupljine te okolnih tkiva. Neprozirni zubi ne dopuštaju velik prodor svjetlosti; posjeduju veću sposobnost refleksije te stoga izgledaju svjetlije. Translucencija i svjetlina su najvažnija svojstva odabira boje, s obzirom na to da je nijansu teško opaziti, a svjetlije nijanse posjeduju vrlo nizak stupanj zasićenosti (poput boje A1 i B1). Kromatičnost i svjetlina obrnuto su proporcionalne (16). Translucencija je jedan od najvažnijih čimbenika u postizanju zadovoljavajućega rezultata estetike nadomjestaka. Kad su nadomjesci neprozirni, mramorastoga ili beživotnoga izgleda, navedeno estetsko ograničenje zapravo je rezultat loše reprodukcije translucencije. Ona je apstraktna i neopipljiva i teško ju je izmjeriti i standardizirati. Zapravo je jedno od najvažnijih svojstava u estetskoj restaurativnoj dentalnoj medicini. Kada se izrađuje „nevidljiva restauracija“, doktori dentalne medicine inzistiraju na što većoj translucenciji (33). Pri izradi estetskoga rada nije dovoljno ostvariti polutransparentnost, nego je važno postići što je više moguće sjaja i efekata prirodnosti i „živosti“ (34). Zbog toga je razumljiva gotovo isključiva primjena keramika kao gradivnih materijala u suvremenoj dentalnoj protetici. S keramikama se mogu ostvariti najbolji estetski rezultati, odnosno moguće je najviše se približiti optičkim svojstvima prirodnih zubnih tkiva (34).

Opacitet

Svojstvo opalescencije i translucencije obrnuto su razmjerni i nedjeljivi pojmovi. Međusobno su povezani pojmovi, a opisuju propusnost, odnosno nepropusnost svjetlosti kroz neki objekt. Opacitet, tj. opalescencija je pojam koji opisuje zamućenost (mutnoću) nekog objekta. Veći dio upadnih zraka svjetlosti se ne propušta, nego reflektira. Primjer potpuno

opaknoga materijala je metal, a s druge strane, primjer potpuno prozirnoga, transparentnoga je staklo. Dentin je intenzivno obojen, zamućen i neproziran (opakan) za razliku od cakline koja pokazuje translucenciju. Kod gušćih keramika, s većim udjelom kristala, kao i s većim udjelom kristala malog promjera, svjetlost će se u puno većoj mjeri rasipati odnosno reflektirati, nego lomiti i propuštati kroz materijal tako da će one djelovati opaknije (33, 34).

Fluorescencija

Fluorescencija (vrsta luminiscencije) je pojava koja daje privid bjeline i "svjetlucanja" zuba, a nastaje kao posljedica apsorpcije zraka nevidljivoga dijela spektra (ultraljubičaste zrake) i njihove spontane emisije u zrake vidljivog spektra (većih valnih duljina, obično plavoga, zelenoga) (35). Zbog većeg sadržaja organskih tvari dentin zuba je fluorescentniji od cakline. Fluorescenciju pokazuju samo neke molekule te neki kristali. Povećanjem fluorescencije smanjuje se zasićenost boje te se povećava svjetlina jer se veća količina svjetla vraća u oko. Od osobitog značenja kod izrade nadomjeska i oponašanja boje prirodnih zubi je da tako postignuta svjetlina nema negativan utjecaj na stupanj translucencije. Rani pokušaji u dobivanju „prirodne fluorescencije" zubne keramike uključivali su unošenje malih količina radijuma u sastav keramike, ali sada se takva praksa više ne primjenjuje. Umjesto radijuma uključuju se drugi fluorescentni elementi (36, 37).

Površinska tekstura i refleksija

Na percepciju optičkih svojstava značajno utječe i luminencija, odnosno površinska tekstura i sjaj određenog objekta. Prilikom oponašanja izgleda prirodnog zuba u fiksnoprotetičkoj terapiji velik naglasak se stavlja na uspješnu reprodukciju površinske teksture. Zbog različitog loma svjetlosti razlike u teksturi izazivaju različitu percepciju boje. Svjetlost se reflektira dvojako:

- hrapave (strukturirane) površine dovode do difuzne refleksije
- glatke i sjajne površine dovode do zrcalne refleksije (38).

Sjajne, glatke površine doimaju se svjetlijima i svježijima za razliku od nepoliranih i hrapavih površina koje izgledaju tamnije i zasićeno. S godinama dolazi do trošenja površine zubi, erozija te abrazija, a time i gubitka sjaja, a sjaj pridonosi zdravijem i vitalnijem dojmu. Zbog toga je veliki naglasak na završnoj obradi keramičkih nadomjestaka. Od velike je važnosti kvalitetno ispolirati/glazirati površinu nadomjeska jer će to doprinijeti završnom estetskom dojmu i što prirodnijem izgledu (38).

1.2.3 Načini određivanja boje zubi

Za preciznu reprodukciju boje zuba važno je poznavanje optičkih svojstava materijala kojim se zubno tkivo nadoknađuje (39). U dentalnoj medicini koriste se različite metode određivanja i mjerenja boje budućega fiksnoprotetičkog rada, a osnovne u kliničkoj praksi su vizualna i instrumentalna metoda.

Ključ boja kao vizualna metoda

Vizualna metoda određivanja boja je najčešće korištena metoda u svakodnevnoj kliničkoj praksi. Zbroj je fiziološkoga i psihološkoga odgovora na podražaj te je subjektivna i nepredvidljiva. Temelji se na vizualnoj usporedbi s nekim poznatim standardom koji je prihvaćen kao referentan. Ova metoda je praktična, prihvatljiva i vrlo dostupna (Slika 10.) (39).



Slika 10. Vizualna metoda određivanja boje pomoću ključa boja (ljubaznošću doc. dr. sc. Lane Bergman).

Godine 1931. Clark ED je prvi terapeut koji je sustavno analizirao tri dimenzije boje i postavio temelje vizualnog određivanja boje u dentalnoj medicini. Ključ boja je u uporabi od 1949. godine kada ga je Russell HJ patentirao u SAD-u. Još tada su kliničari primijetili problem u određivanju boje umjetnih zubi i ispuna u odnosu na boju prirodnih zubi. Uočili su da su prirodni zubi translucentni i da je usporedba s njima složena (40).

Boju zuba, a time i budućega nadomjeska, određuje doktor dentalne medicine u suradnji sa zubnim tehničarom. U odabiru može sudjelovati i sam pacijent. S obzirom na subjektivnost i individualni pristup svakoga terapeuta koji odabire boju, prisutni su neki čimbenici koji imaju velik utjecaj na odabir određene boje: iskustvo i psihofizičko stanje, dob, umor, uvjeti osvjetljenja, umjetno ili prirodno osvjetljenje, kut promatranja, sposobnost razlikovanja boja te spol. Određivanje boje budućega nadomjeska potrebno je napraviti pri danjem svjetlu i vedru vremenu. Boju je najbolje odrediti prije početka terapijskoga postupka pažljivom usporedbom s ključem boja za određeni estetski materijal uz prethodno kvalitetno čišćenje mekih i tvrdih naslaga na zubima. Ne smije se određivati nakon anestezije, brušenja zuba ili ukoliko je osoba koja određuje boju umorna. Da bi se regenerirala sposobnost stanica retine za percepciju žute boje, oči treba odmoriti kraćim gledanjem u sivu boju. Najbolje je boju određivati pri dnevnoj svjetlosti između 10 i 15 sati, ali određenu boju provjeriti i na drugim izvorima svjetlosti kako bi se mogućnost metamerije svela na minimum. Boju bi trebalo određivati u što neutralnijem okruženju (zidovi sive boje), a u slučaju dvojbe, odabrati boju veće svjetline i manje zasićenosti (41). Također je važno prilikom vizualnoga određivanja boje održavati konstantan razmak između očiju i zubi koji se promatraju. Zub kojem se određuje boja trebao bi biti u visini očiju promatrača na udaljenosti oko 50 cm. Ako pacijent nosi odjeću jarkih boja, prekriti je neutralnim sivim pokrovom, a ako se radi o pacijentici, ukloniti ruž s usana. Svjetlinu treba određivati kroz poluzatvorene oči, čime se smanjuje količina svjetlosti koja dopire u oko, zbog čega se inaktiviraju čunjići pa se štapićima omogućuje razlučivanje svjetline (41 – 43). Boja zuba promatra se najprije u njegovu središnjem dijelu, a prvi dojam je od izrazite važnosti. U mlađih pacijenata nijanse su obično svjetlije, u starijih se mijenjaju od žućkaste do tamnosive te smeđe. Osnovnu boju osigurava dentinski sloj, a caklinski i materijali za posebne učinke pridonose konačnomu izgledu. Promjena nijanse iz vratnoga dijela zuba prema incizalnom bridu postulat je u nanošenju keramičkoga materijala. Upravo tim slojevitim nanošenjem keramičkoga materijala tijekom modelacije krunice pridonosi se translucenciji buduće krunice. Raspodjela translucentnih i transparentnih zona pridonijet će „prirodnosti“ nadomjeska (4, 41 – 43).

Popularnost primjene ključa boja u dentalnoj medicini temelji se već stotinjak godina na njihovoj jednostavnosti, dostupnosti te konceptu koji se nije mijenjao od samih početaka. Temelji se na prikazu dvadesetak različitih boja i grupa boja (žuta, narančasta, smeđa i sivo-plava) koji nudi izbor boja raspoloživih nadomjesnih materijala, ali nikako i sve moguće boje zubi.

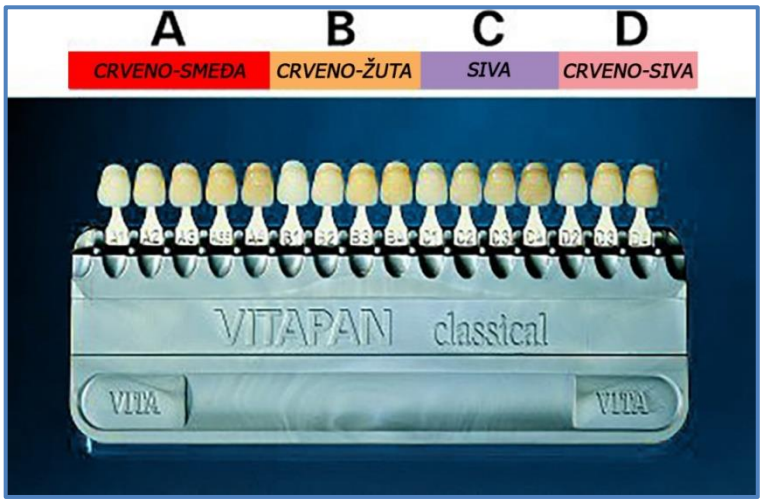
Najvažniji parametar je svjetlina jer su naše oči, zato što imaju više štapića nego čunjića, osjetljivije na promjene svjetlosti i tame te zasićenost, nego na blage promjene nijanse (41, 42).

Najčešće korišteni u kliničkoj praksi su:

- *Vitapan Classical* ključ boja (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Njemačka) -

u dentalnoj medicini desetljećima predstavlja zlatni standard, podijeljen je u skupine prema bojama i svjetlini (Slika 11.)

- *Chromascop* ključ boja (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)
- *Vitapan 3D Master* (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Njemačka) ključ boja.



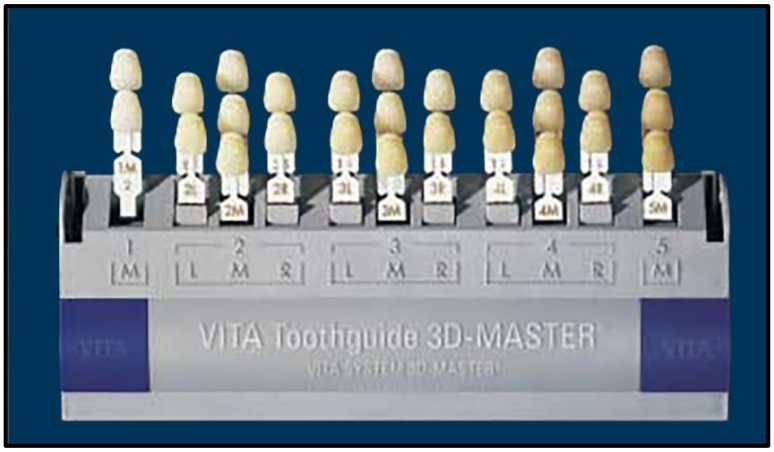
Slika 11. *Vitapan Classical* ključ boja. [Izvorna fotografija preuzeta iz (41) i (42). Individualizirao i uredio autor.]

Chromascop ključ boja uzorke prema osnovnim tonovima dijeli na pet skupina: skupina 100 - bijela, skupina 200 - žuta, skupina 300 - svijetlosmeđa, skupina 400 - siva i skupina 500 - tamnosmeđa. Unutar skupina uzorci su poslagani prema rastućoj zasićenosti boje (Slika 12.). Svaka se skupina sastoji od četiriju uzoraka označenih brojem koji predstavlja zbroj oznake skupine i oznake zasićenosti 10, 20, 30 i 40. Tako su u prvoj skupini uzorci boja označeni brojevima 110, 120, 130 i 140.



Slika 12. *Chromascop* ključ boja. [Izvorna fotografija preuzeta iz (41) i (42). Individualizirao i uredio autor.]

S *Vitapan 3D Master* ključem boja može se boja reproducirati s velikom pouzdanošću (Slika 13.). Sastoji se od 26 uzoraka boja koji su prema svjetlini podijeljeni u pet skupina i pokriva gotovo sve nijanse boja u prirodi. Unutar tih skupina uzorci su poredani vertikalno prema zasićenosti i horizontalno prema tonu boje. U prvoj skupini nalaze se dva uzorka, u drugoj, trećoj i četvrtoj skupini po sedam, a u petoj tri.



Slika 13. *Vitapan 3D Master* ključ boja. [Izvorna fotografija preuzeta iz (41) i (42). Individualizirao i uredio autor.]

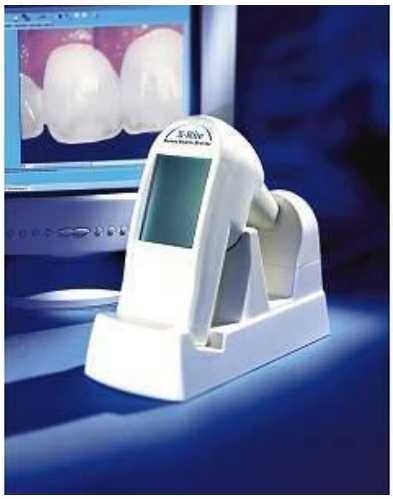
Brojevi od 1 do 5 ispred slova označavaju skupinu, a time i svjetlinu; što je manji broj, veća je svjetlina. Broj koji se nalazi ispod oznake skupine (1, 1.5, 2, 2.5, 3) označava zasićenost; veći broj znači veću zasićenost. Slovo M označava srednju vrijednost zasićenosti unutar svake skupine dok slova L (engl. *left* = lijevo) i R (engl. *right* = desno) označavaju zelenije (L) i crvenije (R) tonove u usporedbi sa središnjim tonom (M).

Kao važan nedostatak komercijalnih ključeva boja valja navesti činjenicu da su uzorci rijetko izrađeni od materijala od kojih se izrađuju nadomjesci te su deblji od konačne debljine nadomjeska zbog čega se boja doima zasićenijom. Problem je i činjenica da različiti ključevi nisu usklađeni s bojama materijala svih proizvođača.
Strojno (instrumentalno) mjerenje cijeloga zuba ili pojedinačnih područja na zubu puno je pouzdanije od ljudskog oka i praktičaru omogućuje davanje konkretnih uputa za korekciju i prilagodbu (kolorimetar, spektrofotometar i spektroradiometar). Mora se provoditi na način da je ono u korelaciji s vizualnom procjenom (16, 41 - 43).

Kolorimetar

Kolorimetri su uređaji koji se temelje na tri osnovne boje. Rade uz pomoć standardiziranih izvora svjetlosti i filtera za crvenu (R), zelenu (G) i plavu (B) boju. Stoga je njihova funkcija slična percepciji boja ljudskoga oka (43). Prilagodbom se stvara mješavina crvene, zelene i plave boje koja je najbliža referentnom zubu te je s tim dobivena određena vrijednost RGB definirana kao tristimulus. Za svaku percepciju boje postoji pripadajuća vrijednost RGB. Većina kolorimetara prikazuje vrijednosti u jednome od CIE - prostora boja (XYZ, LAB*)*. Kolorimetrijskim određivanjem se utvrđuje RGB - vrijednost referentnoga zuba koja odgovara određenom uzorku iz ključa boja (44 – 46).

Najvažnija prednost kolorimetra je izračunavanje ΔE vrijednosti na temelju razlika u tonu, svjetlini i zasićenosti. Smatraju se manje preciznima od spektrofotometara ili spektroradiometara jer su ograničeni na standardnog promatrača i na samo jedan standardni izvor svjetla. *Shade Vision* (X-rite, Grandville, SAD) je klinički primjer intraoralnoga kolorimetra u dentalnoj medicini kojim se provode segmentalna mjerenja - zasebno za cervikalnu, srednju i incizalnu trećinu zuba (Slika 14.) (44 – 46).

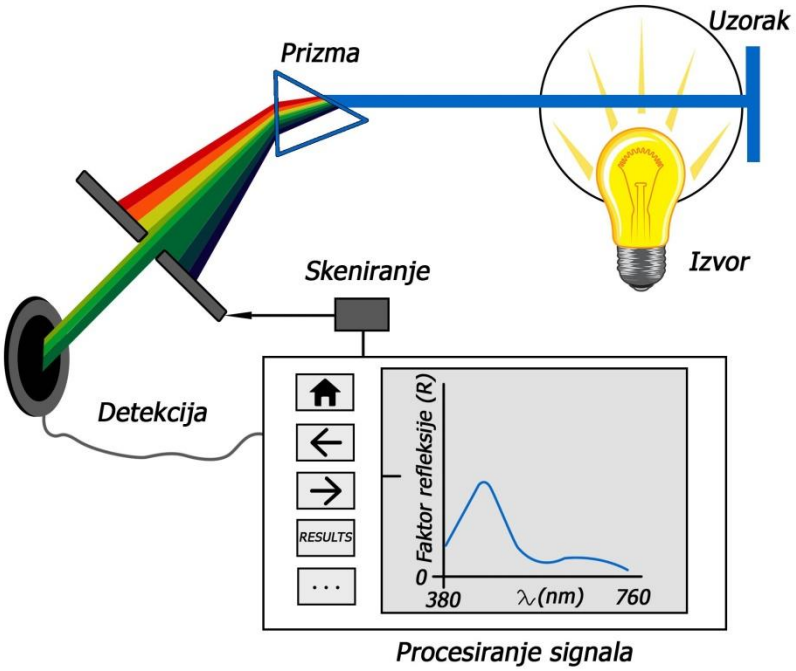


Slika 14. *Shade Vision* kolorimetar. [Izvorna fotografija preuzeta iz (44). Individualizirao i uredio autor].

Spektrofotometar

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskoga zračenja. Sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora (mikroračunala). Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar (47). Spektrofotometri mjere količinu reflektirajućega svjetla u spektru i transmisiju od površine obojenoga predmeta u svim intervalima vidljivih valnih duljina. Mjerenja se odvijaju kontinuirano (valna duljina slijedi valnu duljinu) te nisu u korelaciji s vizualnom percepcijom oka. Rade na principu izdvajanja uskih valnih duljina bijele svjetlosti, uporabom prizme, optičke rešetke ili interferencijskih filtera (monokromator). Prvo osvjetljavaju promatrani uzorak s bijelom svjetlošću te zatim izračunavaju količinu svjetlosti koju uzorak reflektira. Spektralna refleksija se dobiva uspoređivanjem refleksije s uzorka boje i bijelog standarda (MgO ili $BaSO_4$) u monokromatskom svjetlu (47, 48).

Reflektirana svjetlost dolazi do fotoćelije koja je pretvara u električne impulse. Impulsi se dalje preračunavaju tako da se na skali može očitati faktor refleksije ili transmisije pri određenoj valnoj duljini u odnosu na bijeli standard. Kao rezultat mjerenja dobiva se spektrofotometrijska krivulja u obliku grafičkoga prikaza ili tablično prikazane numeričke vrijednosti. Suvremeni spektrofotometri daju informacije o CIE - standardnom promatraču, krivuljama spektralne emisije za mnoge standardne izvore svjetla i mikroračunalo za izračunavanje CIE - tristimulusnih vrijednosti (Slika 15.) (47, 48).



Slika 15. Shematski prikaz rada spektrofotometra. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (16). Individualizirao i uredio autor].

Neki od najpoznatijih predstavnika su:

- *Vita Easy Shade Compact* (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Njemačka), bežični, prijenosni spektrofotometar koji boju mjeri točkasto ili segmentalno (cervikalna, srednja i incizalna trećina)

- *Shade X* (X-rite, Grandville, SAD) kompaktni je bežićni spektrofotometar za točkasto mjerenje (promjer vrha 3 mm)

- *SpectroShade Micro* (MHT, Verona, Italija) je spektrofotometar koji daje i slikovni prikaz, a sadrži unutarnje računalo s analitičkim *software*om

- *Crystaleye* (Olympus, Tokyo, Japan), koji kombinira prednosti spektrofotometra i digitalne fotografije (16).

Spektrofotometri se često koriste i u znanstvenim istraživanjima koja se bave bojom. Primjenjuju se za ispitivanje preciznosti samih uređaja, usporedbu vizualne i instrumentalne metode određivanja boje, ispitivanja granica percepcije razlika u boji, podudarnosti boje prirodnih zubi i umjetnih materijala, stabilnosti boje materijala koji se koriste u dentalnoj medicini. Ovisno o postavkama istraživanja, mogu se koristiti dentalni spektrofotometri ili oni koji su namijenjeni primjeni u nekim drugim granama industrije, npr. grafičkoj (47, 48).

Spektroradiometar

Spektroradiometri su uređaji koji se koriste za mjerenje spektralnog zračenja, ultraljubičastog i vidljivoga zračenja (engl. *irradiance*) ili gustoće usmjerenoga zračenja (engl. *radiance*). Radiometrijska energija se kod vidljivoga spektra mjeri u intervalima od 5 nm, 10 nm i 20 nm.

Za reprodukciju boje koristi se telespektroradiometar (TSR) koji se sastoji od teleskopa, monokromatora i fotoreceptora. Omogućuje gledanje boje bez kontakta gdje su boje mjerene pod jednakim uvjetima kao da su gledane ljudskim okom. Pogodan je za mjerenje same boje kao i njezine površine. Za mjerenje površine boje potreban je izvor svjetlosti koji nije nužan kada se mjeri boja koja zrači. Za materijale koji propuštaju svjetlost boja se mjeri projekcijom svjetlosti i mjerenjem transparencije ili mjerenjem emitirane svjetlosti na bijelome ekranu. Može se također koristiti za usporedbu reprodukcije boja u različitim faktorima (npr. usporedba boje na ekranu i na otisnutome papiru). Međutim, vrlo male promjene u poziciji iz koje se mjeri dovode do pogrešaka u rezultatima (16, 45 – 47).

Digitalna kamera

Primjena fotografije u dentalnoj medicini danas je sastavni dio brojnih dijagnostičkih i terapeutskih postupaka i često vrlo važan dokument na početku, u tijeku i na kraju protetičke terapije. Važno je razlikovati intraoralne i ekstraoralne fotografije kao i digitalne kamere od intraoralnih kamera. Intraoralne kamere su nastale adaptacijom medicinskih endoskopskih instrumenata. Vrlo su važne u komunikaciji terapeuta i pacijenta u svakodnevnoj praksi. U dentalnoj medicini danas je digitalna fotografija vrlo popularan način prijenosa informacija o boji zuba zubotehničkom laboratoriju. Međutim, kakvoća fotografije ovisi u velikoj mjeri i o kakvoći osvjetljenja, ali i vještini fotografa. Problem je i činjenica da fotografiju interpretira čovjek čime nije otklonjena subjektivnost. Stoga su u novije vrijeme razvijeni posebni programi za analizu boje zubi i usporedbu s poznatim standardima (ključevima boja), npr. *Clear Match* (Smart Technology, Hood River, SAD) (49 – 51).

1.3 Mehanička svojstva estetskih gradivnih materijala u dentalnoj protetici

Pregledom literature najčešće spominjana svojstva su:

TVRDOĆA - mehaničko svojstvo materijala koje se definira kao otpor prodiranju drugog, tvrđeg materijala kroz površinu. Riječ je o složenom svojstvu koje je vezano uz čvrstoću i postojanost na trošenje pa se viša tvrdoća obično veže uz veću čvrstoću i veću otpornost na trošenje jer su obje posljedice građe materijala. Tvrdoća se također definira kao otpornost materijala na lokaliziranu deformaciju, što uz utiskivanje uključuje i abraziju, rezanje i čak savijanje (52 – 54).

Jedna od metoda ispitivanja tvrdoće je metoda po Rockwellu. Kao utisno tijelo rabi se dijamantni stožac s vršnim kutom od 120 °. Od metode po Brinellu razlikuje se po tome što se umjesto površine otiska određuje dubina prodiranja utisnoga tijela pa nije potrebno računati tvrdoću iz mjerenih dimenzija otiska, već se izravno može očitati s kalibriranoga instrumenta. Prije mjerenja uzorak se predoptereti manjom silom da bi se uklonile površinske nepravilnosti i tvrdoća se određuje iz razlike dubine prodiranja nakon punog radnog opterećenja i one nakon rasterećenja. Pritom se mjeri dubina prodiranja, tj. ona koja zaostaje nakon uklanjanja radnoga opterećenja. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu (HV) temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantne četverostrane piramide s vršnim kutom od 136 ° određenim opterećenjem (silom F) na ispoliranu površinu uzorka. Utiskivanjem Vickersova indentora u materijalu ostaje otisak oblika piramide što je ustvari kvadrat gledano dvodimenzionalno. Zbog netočnosti rada, nesavršenosti uzorka i sličnoga (često puta je kvadrat iskrivljen), mjere se duljine dijagonala kvadrata (d_1 i d_2) i uzima se njihova srednja vrijednost (52 – 54).

Tvrdoća po Vickersu (HV) iskazuje se kao naprezanje na površini udubljenja:

$$HV = F / A$$

gdje je: A – površina udubljenja dijamantne četverostrane piramide (mm^2), F – tlačna sila utiskivanja (N).

Primijenjena sila kod Vickersove metode može se kretati u rasponu od 49.03 N (HV5) do 980.07 N (HV100) i tada govorimo o mjerenju konvencionalne tvrdoće. U određenim uvjetima može se primijeniti i manja sila. Ukoliko se opterećenje kreće u rasponu od 1.961 N do uključivo 49.03 N (HV0.1 – HV5), radi se o semitvrdoći. Mjerenje semitvrdoće provodi se prvenstveno pri ispitivanju tanjih uzoraka i prevlaka, tj. kada se mjeri tvrdoća keramičkih

uzoraka najčešće se upravo mjeri semitvrdoća. Nadalje, primjenom malih sila utiskivanja moguće je mjeriti tvrdoću pojedinih zrna (kristala). Tada se govori o mikrotvrdoći u užem smislu. Mikrotvrdomjeri koji rade po Vickersovoj metodi raspolažu silama utiskivanja od 0.09807 N (HV0.01) do 0.9807 N (HV0.1). Za mjerenje semitvrdoće i mikrotvrdoće u užem smislu nije dovoljno mjerno povećalo već mjerni mikroskop s većim povećanjima (52 – 54).

Vrijeme potrebno da se ispitni uzorak potpuno optereti ispitnom silom ne smije biti manje od 2 sekunde niti veće od 8 sekundi. Kod mjerenja tvrdoće ovo vrijeme ne smije preći 10 sekundi. Trajanje ispitne sile treba biti između 10 i 15 sekundi, a za iznimno mekane materijale može se i produljiti. Ukoliko je trajanje utiskivanja produljeno, to je potrebno navesti u oznaci (npr. 150 HV10/50 znači da je izmjerena tvrdoća 150 HV, sila utiskivanja 10×9.81 N, a trajanje utiskivanja 50 sekundi). Brzina kojom se indentor - dijamantno utisno tijelo primiče ispitnoj površini ne smije biti veća od 0.2 mm/s. Mjerenje se provodi pri temperaturi 10 °C do 35 °C dok optimalni uvjeti ispitivanja podrazumijevaju temperaturu od 23 ± 5 °C. Za vrijeme mjerenja ne smije biti nikakvih vibracija. Kod više uzastopnih mjerenja, razmak između središta dva susjedna otiska mora biti trostruko veći od srednje dijagonale otiska (52 – 54). Otisak je vrlo malen pa ne oštećuje površinu (važno pri mjerenju tvrdoće gotovih proizvoda). Moguće je mjeriti i vrlo tanke uzorke primjenom male sile (54).

ŽILAVOST - sposobnost materijala da plastičnom deformacijom apsorbira opterećenje te na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Svojstvo materijala koje govori o žilavosti odnosno krhkosti materijala je udarni rad loma. Udarni rad loma određuje otpornost materijala krhkom lomu i mjera je za žilavost materijala. Udarni rad loma je energija utrošena za lom ispitnoga uzorka kod ispitivanja. Izražava se u džulima (J) (53, 55).

Kod žilavoga loma prisutna je snažna plastična deformacija materijala (53, 55). Kod krhkoga loma djelovanjem opterećenja ne postoji plastična deformacija, već se početna mikropukotina širi duž kristalne ravnine. Osim sklonosti nekih materijala krhkom lomu (npr. keramika), on se javlja kod sniženih temperatura i velikih brzina naprezanja (53, 55).

Na žilavost materijala utječe prije svega radna temperatura (radni uvjeti) i vrsta materijala (kemijski sastav, nečistoće, mikrostruktura, toplinska obrada i drugo). Radna temperatura ima najveći utjecaj na žilavost. Sa snižavanjem temperature žilavost opada kod materijala s prostorno centriranom kubičnom rešetkom (BCC, engl. *body centred cubic*).

Prijelazna temperatura ispitivanja označava temperaturu na prijelazu s visokih prema niskim vrijednostima udarnoga rada loma, odnosno to je temperatura koja odvaja područje žilavoga od područja krhkoga ponašanja materijala (53, 55).

Materijali koji imaju plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku (FCC, engl. *face centred cubic*) imaju uglavnom visoku žilavost (npr. gama-željezo (γ-Fe) ili austenit). Materijali s velikom čvrstoćom obično imaju nisku žilavost. Kod materijala s prostorno centriranom kubičnom rešetkom (BCC) žilavost ovisi o temperaturi (sa snižavanjem temperature žilavost opada). Mikrostruktura ima isto veliki utjecaj na žilavost materijala. Što je kristalno zrno manje, to je žilavost veća (53, 55).

ELASTIČNOST - svojstvo materijala da nakon otklanjanja naprezanja u cijelosti vrati svoj prvotni oblik. Povezanost naprezanja i deformaciju tijela opisuje Hookeov zakon (52, 53).

Hookeov zakon je zakonitost koja opisuje ovisnost promjene oblika čvrstoga tijela u obliku štapa o djelovanju vanjske sile što ju je utvrdio Robert Hooke. Opterećenjem izazvano naprezanje σ razmjerno je deformaciji ε, odnosno:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Faktor razmjernosti E je modul elastičnosti i karakterističan je za pojedini materijal (52, 53).

ČVRSTOĆA – omjer maksimalne sile i poprečnog presjeka uzorka. Razlikuju se aksijalna čvrstoća (tlačna i vlačna) i smična čvrstoća. Uobičajeno je da čvrstoća i krutost poroznih materijala u značajnoj mjeri ovise o njihovoj gustoći. Savojni testovi mogu biti izvedeni kao testovi opterećenja na tri, odnosno četiri točke, u kojima se uzorci materijala postavljaju u mjerni uređaj za testiranje transverzalne čvrstoće koja predstavlja lomnu čvrstoću mjerenu savijanjem. Uzorci se postavljaju u uređaj namijenjen testiranju tako da se postavljaju simetrično na krajeve nosača. Uzorak se potom opterećuje sa stalnim pomakom trna od 1 mm – 1.5 mm/min do loma. Kao rezultat dobiju se numeričke vrijednosti sile koja dovodi do loma u njutnima (N) te savojne čvrstoće u N/mm^2 ili MPa (52, 53, 56, 57).

GUSTOĆA - masa po jedinici volumena. Ako je gustoća tvari ili tijela jednaka u svakoj točki (to jest jednaka u svakom dijelu volumena), kaže se da je tvar ili tijelo homogeno (u kontekstu razmatranja gustoće ili mase). Prava gustoća homogenoga tijela jednaka je njegovoj prosječnoj gustoći. Tvari koje su čisti kemijski elementi ili spojevi homogene su u dijelu

volumena koji se nalazi u istim uvjetima (tlak, temperatura i drugo). Gustoća nije nepromjenjiva karakteristika neke tvari, već ovisi ponajprije o temperaturi što vrijedi za sve tvari u svim agregatnim stanjima. Za plinovito agregatno stanje gustoća jako ovisi i o tlaku koji vlada u tom plinu. U pravilu, gustoća svih tvari opada s porastom temperature. No, to neće biti slučaj ako je toplinsko širenje tvari na neki način mehanički spriječeno; na primjer tada će se kod plinova povećati tlak, a kod čvrstih tvari će se pojaviti naprezanje. Najpoznatije odstupanje od uobičajenoga pada gustoće s porastom temperature je anomalija vode. Kod keramika gustoća ovisi o kemijskom sastavu i odnosu staklene matrice i kristala. Kod blokova za računalno oblikovanje i izradu nadomjeska, dijelom sama proizvodnja determinira strukturu, a time i konačnu kristalnu rešetku u materijalu (52, 53).

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

Sumirano, keramički materijali imaju jedinstvenu kombinaciju dobrih svojstava: visoku temperaturu taljenja, visoku tvrdoću i čvrstoću, veliku otpornost na koroziju, mali koeficijent termičkoga istezanja, malu gustoću. Od loših svojstava, imaju vrlo malu savojnu čvrstoću i čvrstoću na udar, izuzetno su krhki, neelastični te nisu otporni na progresivan rast mikropukotina (52 - 54, 57).

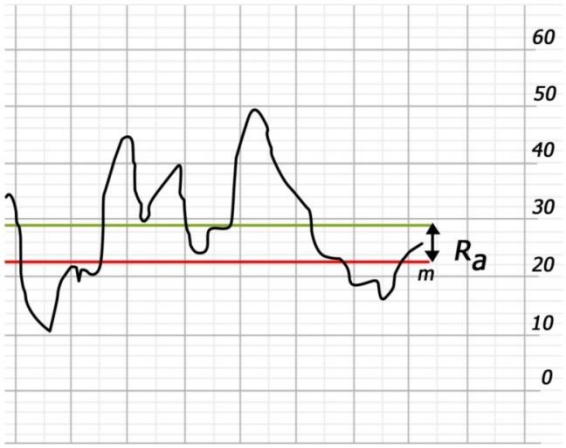
1.3.1 Princip mjerenja površinske hrapavosti pertometrom – profilometrija površine

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 aktivnome mediju. Hrapavost uključuje kratkovalne nepravilnosti površine. Općenito je posljedica proizvodnoga procesa. Prouzrokovana je metodom obrade, odnosno rezultat je postupka obrade površine (58).

Uređaji za mjerenje hrapavosti površine su 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

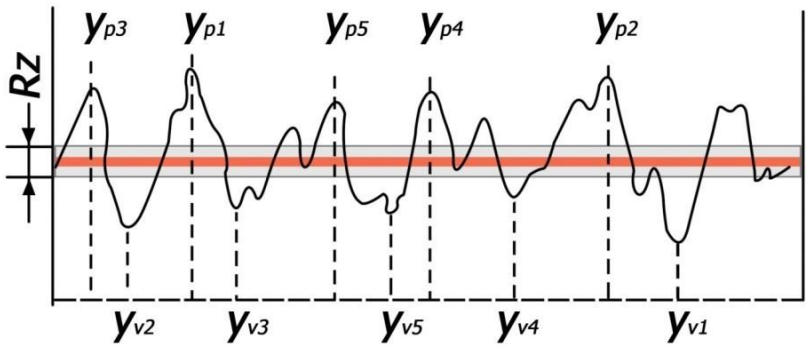
u industrijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s rezolucijom u nanometrima te s mogućnošću uzdužnog skeniranja preko 100 mm (58, 59).

Za procjenjivanje hrapavosti površine u praksi najčešće se upotrebljava srednje aritmetičko odstupanje profila R_a koje je jednako aritmetičkoj vrijednosti apsolutnih vrijednosti visine profila neravnina na mjernoj duljini l (Slika 16.) (58).



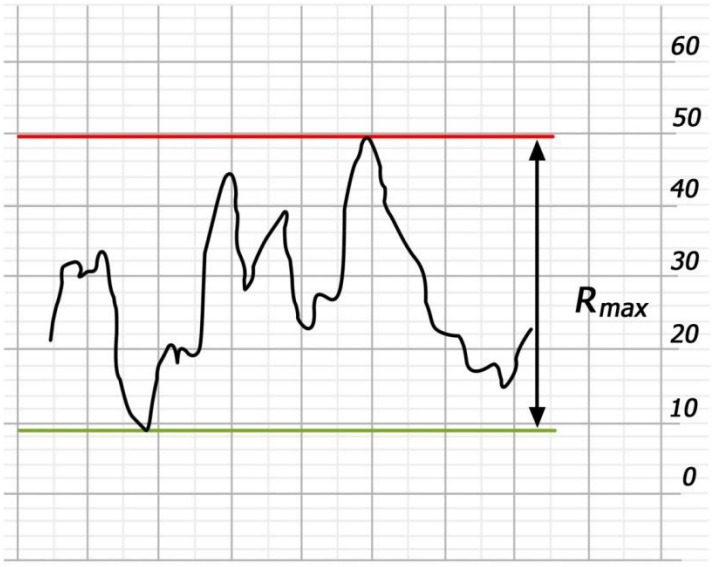
Slika 16. R_a – srednje aritmetičko odstupanje profila. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (58). Individualizirao i uredio autor.]

Kao parametar hrapavosti često se upotrebljava srednja visina neravnina R_z koja je jednaka zbroju aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti visine pet najviših vrhova i aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti pet najvećih dubina udolina na mjernoj duljini l (Slika 17.). Približno vrijedi $R_z \sim 4\ R_a$.



Slika 17. R_z – srednja visina neravnina u 10 točaka. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (58). Individualizirao i uredio autor.]

Važan parametar hrapavosti jest i najveća visina profila R_y koja je definirana kao udaljenost između dva pravca paralelna sa srednjom linijom profila, povučena tako da u granicama mjerne duljine dodiruju najvišu, odnosno najnižu točku profila. Ovaj parametar jednak je parametru R_{max} (najveća visina neravnina) (Slika 18.) definiranom HRN-standardom. Približno je $R_{max} = 6.4\ R_a$ (58, 59).



Slika 18. R_{max} – maksimalna visina profila odnosno dubina profila. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (58). Individualizirao i uredio autor.]

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 (58).

1.3.2 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction,* XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala, tj. kristalnoj strukturi praha i tankih filmova.

Rendgenska strukturna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršenjem rendgenskoga zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanoga uzorka. Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnoga zračenja jest da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske (istoga reda veličine ili višekratnik). To je zadovoljeno jer je valna duljina X-zračenja 10^{-9} m - 10^{-11} m što je istoga reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (1-10 x 10^{-10} m). Kada rendgenske zrake padnu na kristal, atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do raspršenja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između raspršenih zraka dolazi do međudjelovanja pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava. Ova pojava poznata je kao difrakcija. Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije: Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe (60, 61).

1.3.3 Analiza kemijskoga sastava Energetsko disperzivnom fluorescencijom X-zraka (EDXRF)

Analiza kemijskoga sastava metodom EDXRF (engl. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence,* EDXRF) analitička je metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u uzorku neovisno o njihovom kemijskom obliku. U energetsko disperzivnom sustavu, emitirane rendgenske zrake detektiraju se putem njihovih energija. To je nedestruktivna i multielementarna analitička tehnika primjenjiva na uzorke različitih sastava i svojstava. Temelji se na činjenici da pojedini atomi pobuđeni vanjskim izvorom energije emitiraju rendgenske zrake karakterističnih energija i valnih duljina. Mjerenjem energije rendgenskih zraka koje su emitirane s uzorka, kemijski elementi koji su prisutni u uzorku mogu biti identificirani i kvantificirani. Začetnik XRF-spektrometrije je Henry Moseley koji je utemeljivši svoj rad na otkriću W. C. Röntgena sagradio rendgensku cijev koju je koristio za pobuđivanje uzoraka elektronima visoke energije. Moseley je 1912. godine otkrio matematički odnos između frekvencije emitiranih rendgenskih zraka i atomskoga broja kemijskog elementa. U 1970-ima razvijen je litijsko-silicijski detektor koji je i danas u uporabi (62 – 64). Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka temelji se na činjenici da elementi koji se izlože rendgenskom zračenju imaju određenu vjerojatnost emitiranja karakterističnih energija rendgenskih zraka jedinstvenih za svaki element.

Energija (*E*) zračenja jedinstvena je i ovisna o kemijskom elementu koji emitira karakteristične rendgenske zrake prema Moseleyevu zakonu:

$$E = K \cdot (Z-s)$$

gdje su *K* i *s* konstante koje se mijenjaju sa spektralnom serijom dok je *Z* atomski broj kemijskog elementa (62 - 64).

Kada rendgenska zraka djeluje na uzorak ona će reagirati s atomima uzorka na tri načina: fotoelektričnim efektom, koherentnim (Rayleighovim) i nekoherentnim (Comptonovim) raspršenjem. Da bi se ostvario fotoelektrični efekt, energija upadnih fotona mora biti dovoljno velika da stvori šupljinu u jednoj od ljusaka elemenata uzorka koji se analizira. Fotoelektrični efekt može rezultirati emisijom karakterističnih rendgenskih zraka, ali nakon stvaranja šupljina u unutarnjoj ljusci atom se može vratiti u početno stanje emisijom Augerovih elektrona. Vjerojatnost da će karakteristične rendgenske zrake biti emitirane, a ne Augerovi elektroni, različita je od elementa do elementa i opisuje se kao fluorescentni prinos. Za kemijske elemente niskih atomskih brojeva dominira emisija Augerovih elektrona dok je emisija karakterističnih rendgenskih zraka vjerojatnija za elemente viših atomskih brojeva (62 – 64). Na temelju Moseleyeva zakona valna duljina ili energija emitiranoga zračenja je karakteristična za pojedini element koji se tako može identificirati. Postoje dvije vrste raspršenja, koherentno i nekoherentno. Vjerojatnost obje vrste raspršenja mijenja se u odnosu na energiju fotona i sastav uzorka. Raspršene rendgenske zrake važan su dio pozadinskoga zračenja iznad kojeg se izdižu karakteristični maksimumi. Kvantitativna evaluacija koncentracije elemenata putem energetsko disperzivne fluorescencije X-zraka ovisi o tome je li izvor monokromatski ili sadrži raspon različitih energija. Međutim, polikromatski izvori rendgenskoga zračenja mogu se tretirati kao suma (integral) monokromatskih izvora. U ovom slučaju, s daljnjim ograničenjima homogenosti uzorka i u odsutnosti međuelementarnih efekata, može se dobiti jednostavan odnos između površinske gustoće *mi* specifičnog elementa i izmjerenog intenziteta *Ii* karakterističnoga rendgenskog vrha:

$$Ii = Io \cdot Ki \cdot mi \cdot Di$$

Io predstavlja intenzitet primarne zrake energije *E0* na koju, u slučaju da je izvor rendgenska cijev utječe anodni materijal te napon i struja; *Ii* je intenzitet karakterističnih rendgenskih zraka (K ili L-zračenje) elementa "i" energije Ei; *Di* je korektivni faktor za slabljenje obaju ulaznih rendgenskih zraka i karakterističnih X-zraka elementa "i" u uzorku; *Ki* je faktor koji ovisi o postavkama instrumenta i osnovnih fizičkih procesa (62 – 64).

Ki zato ovisi o instrumentalnim faktorima i o osnovnim fizičkim parametrima povezanim s energijama ulaznih i karakterističnih rendgenskih zraka elementa. *Ki* se može odrediti kroz kalibraciju instrumenta prema primjerenim standardima kalibracije u dobro definiranim uvjetima. U nekim slučajevima također je neophodno u obzir uzeti činjenicu da karakteristično zračenje elementa kao i raspršeno zračenje može prouzročiti fluorescenciju drugoga elementa. Ovaj efekt vodi do jačanja jedne spektralne linije. Kako bi se izvela kvantitativna evaluacija, treba znati jesu li u materijalu spektrometra ili detektora prisutne nečistoće. Navedene jednadžbe zahtijevaju unos neto površine signala koji odgovaraju karakterističnim vrhovima u spektru rendgenskih zraka za određivanje koncentracije elemenata u uzorku. To se može obaviti i automatski pomoću računalnoga programa. U procjeni neto površina signala u spektru, pozornost treba obratiti na problem interferencije/preklapanja između spektralnih linija (62 – 64).

1.4 Cirkonij-oksidna keramika

1.4.1 Cirkonij – svojstva i primjena

Cirkonij je 1789. godine otkrio Martin Heinrich Klaproth. Ime mu potječe od sirijske riječi *zargun* za zlatnu boju. Usprkos imenu, to je sjajni, tvrdi, srebrni metal na čijoj se izloženoj površini stvara oksidni film (Slika 19.). Prilikom zagrijavanja lako se spaja s ugljikom, kisikom i s dušikom. Kisik na njegovoj površini stvara okside koji ga štite od daljnje oksidacije dok spajanjem s dušikom i vodikom postaje krhak. Za razliku od kompaktnoga cirkonija, metalni prah se sam zapali na zraku, naročito na povišenim temperaturama. Otporan je na koroziju i lužine, a od kiselina reagira s fosfornom, sumpornom te fluorovodičnom. Najvažnije rude za dobivanje cirkonija su cirkonijev silikat oksid ($Zr(SiO_4)$) i badelit (ZrO_2). U tablici 1. prikazana su osnovna svojstva cirkonija (65).



Slika 19. Cirkonij u elementarnom obliku. [Izvorna fotografija preuzeta iz (66). Individualizirao i uredio autor.]

Tablica 1. Osnovna svojstva cirkonija (66).

Atomski broj	40
Skupina	4
Perioda	5
Elektronska konfiguracija	[Kr] $4d^2$ $5s^2$
Relativna atomska masa	91.224
Elektronegativnost	1.33
Atomski radijus / pm	159
Oksidacijski broj	+4

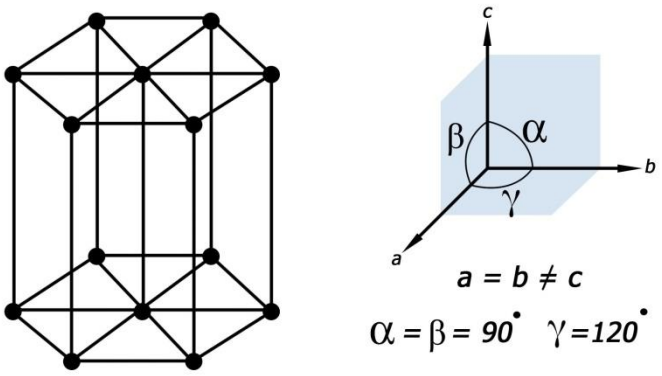
Rasprostranjenost cirkonija (66):

u atmosferi / ppm: -

u Zemljinoj kori / ppm: 100

u oceanima / ppm: 0.000026.

Čisti cirkonij je mekan, savitljiv i kovak metal koji na sobnoj temperaturi kristalizira u gustu heksagonsku kristalnu strukturu (Slika 20.) dok zagrijavanjem između 862 °C i 1852 °C prelazi u kubičnu rešetku. Zagrijavanjem iznad 1852 °C prelazi u tekuće stanje (66).



Slika 20. Heksagonska kristalna rešetka cirkonija. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (66). Individualizirao i uredio autor.]

Cirkonij slabo apsorbira neutrone pa se upotrebljava kao obloga gorivih elemenata u nuklearnome reaktoru. Nuklearne elektrane troše preko 90 % proizvodnje cirkonija. Koristi se za proizvodnju poludragoga kamenja, superprovodnika, pri proizvodnji stakla i keramike, kao i za uklanjanje tragova kisika i dušika iz vakuum cijevi zbog sposobnosti reagiranja s istim (66).

1.4.2 Cirkonijev dioksid

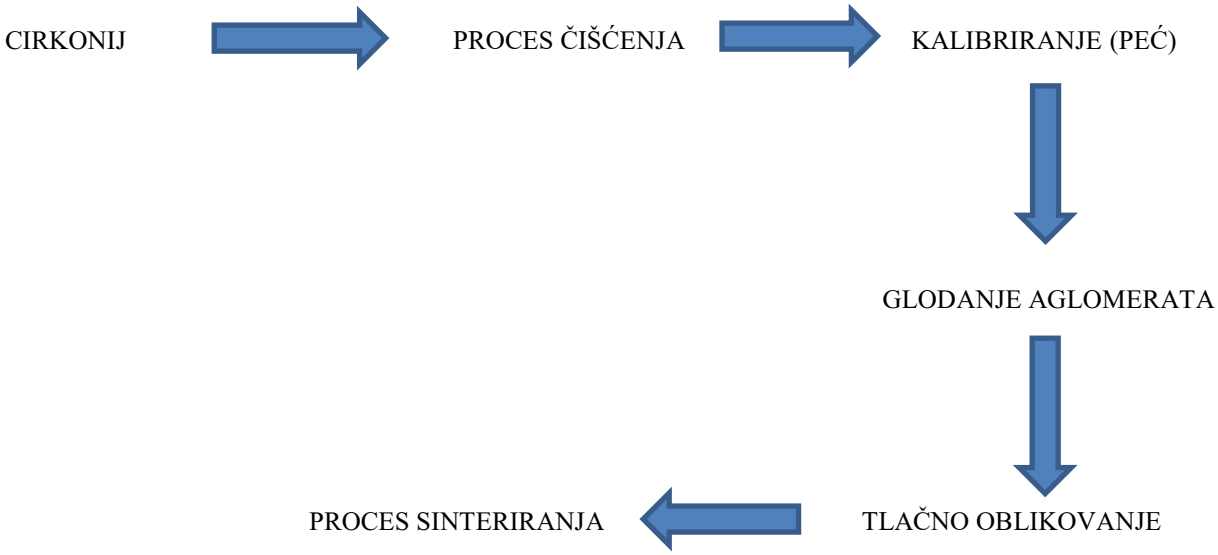
Spominjući naziv cirkonijev dioksid nailazimo na nekoliko desetaka tisuća publikacija objavljenih od prve polovice 20. stoljeća, do danas.

1.4.2.1 Svojstva i primjena cirkonijeva dioksida

Oksid metala koji se koristi u dentalnoj medicini, cirkonijev dioksid (ZrO_2), tehnološki je keramički materijal. Netopljiv je u vodi. Ima odlična mehanička svojstva jer mu je savojna čvrstoća od 900 MPa do 1200 MPa i tvrdoća oko 1200 HV (67 - 69). Te su vrijednosti gotovo istovjetne onima legura za tehnologiju metal-keramika i znatno su veće od vrijednosti svih ostalih keramika koje se koriste u dentalnoj medicini. Osim što nema amorfni dio, razlog za tako izvrsna mehanička svojstva jest i mogućnost cirkonijeva dioksida pri naprezanjima da zatvara i zaustavlja pukotinu (67 – 70). Dobiva se nakon ekstenzivnoga i ekspanzivnoga procesa prikazanog na slici 21. (70).

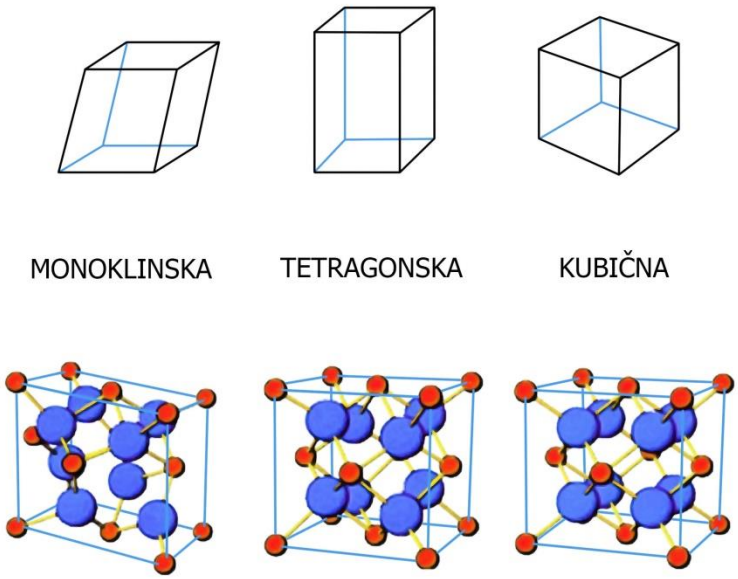
Mehanička svojstva cirkonijeva dioksida (70):

Gustoća / g/cm^3	>6
Poroznost / %	<0.1
Savojna čvrstoća / MPa	900 – 1200
Tlačna čvrstoća / MPa	2000
Youngov modul / GPa	210
Otpornost na pucanje / MPa/m	7 - 10
Koeficijent toplinskog širenja / K^{-1}	11 x 10^{-6}
Provodljivost topline / Wm/K	2
Tvrdoća / HV0.1	1200.

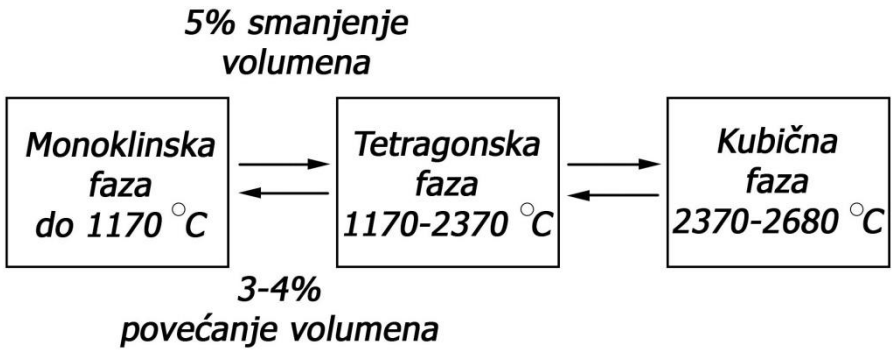


Slika 21. Priprema praha cirkonijeva dioksida. [Izvorni koncept ilustracije preuzet iz (70). Individualizirao i uredio autor.]

Nakon skupoga procesa proizvodnje i čišćenja, dobiva se bijeli, visoko taljivi kristalinični prah. Cirkonijev dioksid postoji u tri kristalografska oblika: monoklinskoj, tetragonskoj i kubičnoj fazi (Slika 22.) (71). Tijekom procesa hlađenja rastaljenog materijala najprije se kristalizira kubična faza na temperaturi od 2680 °C, potom se hlađenjem na 2370 °C kristalizira tetragonska faza. Na temperaturi od 1170 °C dolazi do transformacije u monoklinsku fazu, u kojoj se cirkonijev dioksid nalazi i na sobnoj temperaturi (Slika 23.) (72).



Slika 22. Cirkonijev dioksid u tri kristalne rešetke. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (70). Individualizirao i uredio autor.]



Slika 23. Faze konverzije cirkonijeva dioksida. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (72). Individualizirao i uredio autor.]

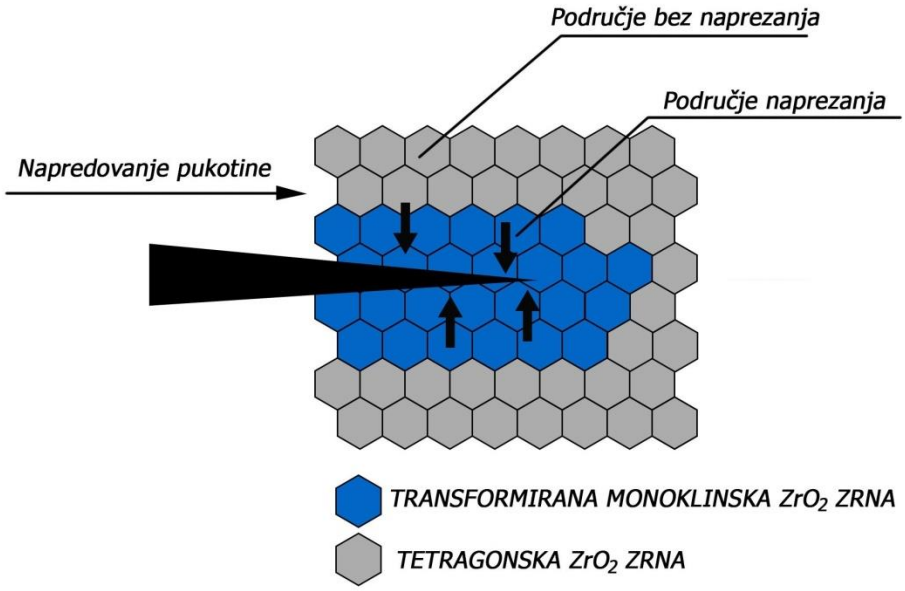
Transformacija kristalne rešetke iz tetragonske u monoklinsku naziva se još i martenzična transformacija te je karakterizirana promjenom volumena od oko 3 % - 4 %. Zbog nagloga porasta volumena prilikom hlađenja čistog cirkonijeva dioksida, nemoguće je proizvesti sinteriranu keramiku od koje bi se izrađivali kvalitetni fiksnoprotetički radovi. Nagli porast volumena dovodi do porasta napetosti u materijalu i razvoja mikropukotina u strukturi keramike. Zbog te činjenice uporaba cirkonij-oksidne keramike bila je dugo vremena ograničena (73).

Kasnih 20-ih i ranih 30-ih godina 20. stoljeća, Passerini i Ruff, neovisno jedan o drugome, dolaze do spoznaja kako je dodatkom određenih oksida cirkonijevom dioksidu moguće održati tetragonsku, odnosno kubičnu kristalnu rešetku i na sobnoj temperaturi (74, 75). Zbog toga je danas u uporabi niz cirkonijevih dioksida različitih proizvođača kojima su dodani stabilizacijski oksidi, inkorporirani u kristalnu strukturu, kojima se sprječava martenzična transformacija prilikom faze hlađenja. Na ovaj način dobiva se cirkonijev dioksid čija struktura se i na sobnoj temperaturi zamrzava u tetragonsku ili tetragonsko-kubičnu kristalnu rešetku. Brojna istraživanja i nakon Passerinija i Ruffa su pokazala da se dodacima malih količina kalcijevog, magnezijevog, cerijevog te itrijevog oksida može dobiti multifazni materijal poznat pod nazivom parcijalno stabiliziran cirkonijev dioksid (PSZ) koji se na sobnoj temperaturi najčešće nalazi u kubičnoj te manjim dijelom u tetragonskoj i monoklinskoj fazi (76 – 78).

Passerini je dodatkom cerijeva i hafnijeva oksida uspio dobiti stabilnu kristalnu rešetku na sobnoj temperaturi. Dodatkom cerijeva oksida cirkonijevom, u to vrijeme, dobivali su se izvrsni materijali, dobrih mehaničkih svojstava. Savojna je čvrstoća ostajala nepromijenjena, a potpuna stabilnost tetragonske faze dobila se dodatkom 12 % molekularnog udjela CeO_2 (79). Još jedna karakteristika cerij-cirkonij sustava je mogućnost savijanja prije loma, tzv. pseudoplastično ponašanje (80, 81). Međutim, uporaba takvoga sustava nije zaživjela. Problem je otkriven u lakoj redukciji cerijevih iona iz Ce^{4+} u Ce^{3+}. Stabilnost tetragonske faze cirkonijeva dioksida je moguća s Ce^{4+}, međutim Ce^{3+} nemaju mogućnost kvalitetne stabilizacije tetragonske faze cirkonijeva dioksida. Samo sinteriranje toga materijala dovodi do redukcije cerijevih iona, a neka istraživanja su pokazala da redukcija može biti potaknuta i na sobnoj temperaturi lokalno nastalim naprezanjem uzrokovanim tetragonsko-monoklinskom transformacijom (t-m) (82). Još jedan veliki problem uporabe takve keramike u dentalnoj medicini je neadekvatnost boje – cerijev oksid je žut, a sustavi cerij-cirkonij variraju u boji od raznih nijansi žute do smeđe nijanse. Također, redukcijom cerijevih iona u takvim sustavima dolazi do sivoga obojenja što znači da bi nadomjesci izrađeni od takvih materijala bili izuzetno estetski neprihvatljivi i ne bi zadovoljavali današnje visoke estetske zahtjeve pacijenata (83).

Najčešći oksid koji se danas dodaje za stabilizaciju strukture je itrijev oksid u različitim postocima (84). Utjecaj itrijeva oksida (Y_2O_3) bit će detaljnije opisan u idućim poglavljima.

Garvie i Hannink su u drugoj polovici 20. stoljeća pokazali kako se tetragonsko-monoklinska transformacija do koje dolazi u materijalu može iskoristiti za zaustavljanje širenja pukotina zbog ekspanzije zrna prilikom te transformacije (85). Naprezanje je induktor koji dovodi do prelaska nekih kristala iz tetragonske u monoklinsku fazu. Veći volumen razvijajućeg monoklinskoga oblika dovodi do lokalnoga tlačnog opterećenja na vrhovima napuknuća. Daljnje napredovanje pukotine je onemogućeno kompresijom rubova pukotine zrnima većega volumena (Slika 24.). Ta se pojava naziva transformacijsko očvrsnuće cirkonij-oksidne keramike (84).



Slika 24. Prikaz svojstva transformacijskoga očvrsnuća cirkonij-oksidne keramike. [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (86). Individualizirao i uredio autor.]

Zbog izvrsnih mehaničkih svojstava uporaba cirkonijeva dioksida je izrazito rasprostranjena. Koristi se u strojarstvu za izradu dijelova motora. Oštrice noževa se izrađuju od toga materijala. Stabilizirani cirkonijev dioksid koristi se u senzorima kisika i ćelijama za gorivo jer ima mogućnost propuštanja iona kroz vlastitu strukturu na visokim temperaturama. Koristi se i kao čvrsti elektrolit u električnim uređajima. Vrlo niska termička provodljivost kubične faze cirkonijeva dioksida omogućuje njegovu uporabu za termalne izolatore u dizelskim motorima (87).

Uporaba cirkonij-oksidne keramike kao biomaterijala zaživjela je u drugoj polovici 20. stoljeća. Godine 1969. cirkonijev dioksid je prvi put korišten kao materijal u ortopediji za izradu umjetnog kuka umjesto dotadašnjega titana zahvaljujući visokoj čvrstoći i tvrdoći (88).

Procjenjivala se reakcija tkiva na ZrO_2 ugrađenog u bedrene kosti majmuna i izvješteno je da nema reakcije. Upravo su prve studije bile *in vivo* jer metodologija za *in vitro* istraživanja nije bila dovoljno razvijena. Po ISO-standardu 13356, cirkonijev dioksid koji se koristio u tu svrhu stabiliziran je itrijevim oksidom (68). Međutim, problem starenja toga materijala i posljedične fazne transformacije koja degradira mehanička svojstva doveo je do lomova implantiranih kukova čime se njegova uporaba u tu svrhu ograničila (89).

U dentalnoj medicini se cirkonij-oksidna keramika koristi za izradu krunica, mostova, *inlayja, onlayja, overlayja,* bravica u ortodonciji te kirurških implantata i implantatnih nadogradnji, pokrovnih vijaka za formiranje i zacjeljivanje zubnoga mesa nakon ugradnje implantata. Primjena cirkonij-oksidne keramike za izradu monolitnih pojedinačnih nadomjestaka u prednjoj regiji zubnoga niza dosad je bila limitirana zbog nepovoljnih optičkih svojstava prijašnjih generacija toga materijala. Nove generacije otvaraju i te mogućnosti (4, 89).

1.4.2.2 Starenje cirkonij-oksidne keramike

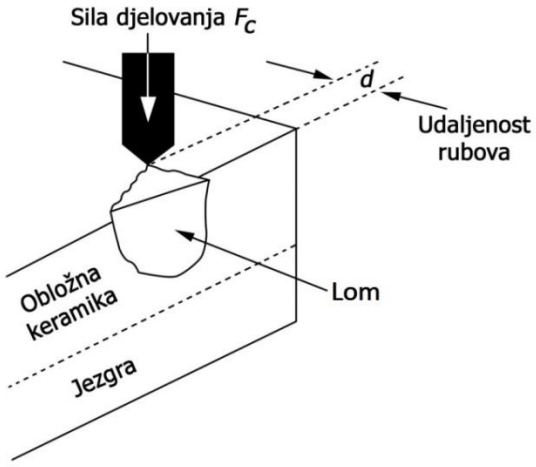
Starenje cirkonij-oksidne keramike, engl. *low temperature degradation* (LTD) definirano je kao spontana transformacija tetragonske u monoklinsku kristalnu rešetku koja nije potaknuta lokalnim djelovanjem naprezanja na materijal, već do nje dolazi spontano na temperaturama koje su od interesa u dentalnoj medicini – od sobne do 100 °C. Swab je kao kritičnu temperaturu na kojoj nastupa starenje naveo vrijednosti između 200 °C i 300 °C (1). Učinci starenja su degradacija mehaničkih svojstava – čvrstoće i tvrdoće te povećanje udjela monoklinske faze. Zbog toga kod već transformiranog materijala, kada dođe pod utjecaj opterećenja, dolazi do loma, tj. nema mogućnost transformacijskoga očvrsnuća. Jasno je po definiciji da se i kod transformacijskoga očvrsnuća i kod LTD-a događaju isti fenomeni, samo su izazvani drugim uvjetima i imaju drugačiju posljedicu (85). Starenje cirkonij-oksidne keramike ispituje se u autoklavu pod određenim uvjetima: pri poznatoj temperaturi, tlaku i trajanju izloženosti jer je na taj način moguće točno kontrolirati eksperimentalne uvjete. Ispitivani rezultat takvoga eksperimenta je uvijek udio monoklinske faze. Istraživanja su pokazala da je starenje u autoklavu u uvjetima temperature od 134 °C pod tlakom od 2 bara kroz 15 h jednako 45 - 60 godina u usnoj šupljini. Očekivana funkcijska trajnost fiksnoprotetičkih radova je od 5 do 10 godina u usnoj šupljini zbog čega su relevantni oni radovi kojima je starenjem u autoklavu simuliran taj period.

Istraživanja na cirkonij-oksidnoj keramici stabiliziranoj 3 %-tnim molekularnim udjelom itrij oksida koja je podvrgnuta uvjetima u autoklavu od 134 °C, tlaku od 2 bara i trajanju od 1 h, ekvivalentna su periodu od 3 do 4 godine na 37 °C u pacijentovoj usnoj šupljini (2, 90).

1.4.2.3 Razvoj cirkonij-oksidne keramike

Prvu generaciju cirkonij-oksidne keramike predstavlja parcijalno stabilizirani cirkonijev dioksid (PSZ) razvijen prije više od 15 godina, a poznat i pod nazivom „konvencionalni cirkonij“. Struktura mu je dominantno tetragonska, a zbog male veličine zrna visok je indeks loma svjetlosti, tj. svjetlost se rasipa na velikom broju veznih mjesta kristala pri čemu ima izrazito opakni karakter. Takva cirkonij-oksidna keramika nikako ne zadovoljava estetski te se raznim tehnikama nastoji simulirati boja i izgled prirodnoga zuba. Jedan način kojim se to postiže je tzv. *staining* tehnika ili tehnika bojenja gdje se površina nadomjeska boji (4, 10). Uzorci se opisuju kao monolitni kada se sastoje od jednoga materijala i jedne jedinice. Da bi se mogao koristiti monolitni materijal za monolitni nadomjestak, on mora imati zadovoljene određene zahtjeve. Jedan od najvažnijih je da postane estetski zadovoljavajući, tj. da ima zadovoljavajuću translucenciju, što je u prvoj generaciji cirkonij-oksidne keramike bilo nemoguće (84). Drugi, daleko prihvatljiviji način kod ove generacije, zbog opaknosti materijala, jest slojevanje jezgre parcijalno stabiliziranoga cirkonijeva dioksida keramikama visoke translucencije – staklokeramikama te gliničnim keramikama, tzv. dvoslojni sustavi. Dvoslojni se sustavi koriste i danas, iako u manjoj mjeri nego prije zahvaljujući proizvodnji novih generacija cirkonij-oksidne keramike te staklokeramikama boljih mehaničkih svojstava (4, 84). Problem dvoslojnih sustava je odlamanje obložne keramike – kohezivni i adhezivni lom. Adhezivni lom najčešće nastaje zbog naprezanja koja se stvaraju pri temperaturnim promjenama, a rezultat su neujednačenosti koeficijenata termičkoga rastezanja jezgre/osnovne konstrukcije i obložne keramike. Shematski prikaz loma prikazan je na slici 25. (91). Uzrokom naprezanja su i složeni geometrijski oblici protetskih radova (92, 93). Osnovna konstrukcija izrađena od cirkonijeva oksida trebala bi biti oblikovana zaobljeno i osiguravati dobru potporu obložnoj keramici koja pritom mora imati i zadovoljavajuću debljinu za održavanje strukturalne trajnosti (4, 91, 92). Denry i Kelly pregledom kroz literaturu navode da je postotak odlamanja obložne keramike na cirkonij-oksidnoj osnovnoj konstrukciji unutar jedne do dvije godine iznosio 8 % - 50 % (94). Opterećenjima unutar materijala mora se pridodati i utjecaj žvačnih sila koje zajedno mogu dovesti do loma. Važno je naglasiti da su i cirkonijev dioksid, kao i obložna keramika (glinična ili staklokeramika), krhki materijali te nisu u mogućnosti podnositi opterećenja koja

na njih djeluju. Savojna čvrstoća obložne keramike je daleko manja od cirkonij-oksidne, te zbog toga ona puno brže frakturira – kohezivni lom (4, 5). Ukoliko dođe do odvajanja obložne keramike od cirkonij-oksidne jezgre, tada se govori o adhezivnom lomu koji nastaje kao posljedica slabe vezne čvrstoće između dvaju materijala na njihovu spoju. Problem kohezivnoga loma, kao i problem već opisanog starenja cirkonij-oksidne keramike u vlažnom mediju, te nezadovoljavajuća estetika monolitnih restauracija, stvara potrebu za novim generacijama tog materijala.



Slika 25. Shematski prikaz *chippinga.* [Osnovni koncept ilustracije preuzet iz (91). Individualizirao i uredio autor.]

Modifikacija cirkonij-oksidne keramike itrijem - Y-TZP (itrijem stabilizirani cirkonijev dioksid) na molekularnoj razini rezultirala je predstavljanjem druge generacije 2012. godine. Kod druge generacije sastav nije bitno promijenjen u odnosu na prvu. Ovisno o sadržaju itrija, u materijalu se oblikuju i dijelovi kubično-tetragonske faze, a ne isključivo tetragonske faze (maseni udio Y_2O_3 od 4 % do 8 %). Glavna promjena je fuzioniranje kristala cirkonij-oksida s Al_2O_3, koji su puno manjih dimenzija i smješteni su rubno na kristalima ZrO_2, ali stapanjem sa zrnima ZrO_2, stvaraju veća zrna na kojima se svjetlost manje lomi i dolazi do većega propuštanja svjetlosti kroz materijal, a samim time i do veće translucencije materijala. Na tržištu su dostupni Zenostar i Zenotec tvrtki Ivoclar Vivadent i Wieland Dental kao proizvodi poznatih proizvođača. Takav je materijal zadržao dobra fizičko-mehanička svojstva dok su mu optička znatno unaprijeđena u odnosu na prvu generaciju (95).

Može se koristiti za monolitne restauracije, kao i za dvoslojne sustave u kojima se obložna keramika može toplo-tlačnom tehnikom nanositi na cirkonij-oksidnu jezgru ili ručno slojevati (4).

Budući da je druga generacija i dalje bila inferiornija staklokeramici po pitanju translucencije, a i nije eliminiran problem starenja, pojavila se potreba za cirkonij-oksidnom keramikom veće translucencije. Godine 2015. prvi je put predstavljena treća generacija cirkonij-oksidne keramike na kojoj je provedena modifikacija kristalne strukture. Modifikacija kristalne strukture znači da taj materijal više ne sadrži dominantno tetragonsku fazu, već kubičnu fazu u visokom postotku (i do preko 50 %) te miješanu kubično-tetragonsku fazu, koja je, prema navodima proizvođača, stabilna i ne dolazi do t-m transformacije (84). Kubična je faza stvorena zahvaljujući većem udjelu itrij oksida kao stabilizatora strukture nego što je to bilo u prijašnjim generacijama. Riječ je o proizvodnji potpuno stabiliziranoga cirkonijeva oksida. Takav materijal ima veću translucenciju od prethodnih generacija zahvaljujući većem volumenu kristala kubične faze na kojima je manji rasap svjetlosti, a veće je propuštanje svjetlosti kroz materijal. Kubični su kristali izotropniji od tetragonskih što znači da se svjetlost emitira ravnomjernije u prostoru. Proizvođač navodi da je zbog svih navedenih promjena kristalne strukture izbjegnuto starenje materijala, tj. transformacija tetragonske faze u monoklinsku (84). Zbog nedovoljno znanstvene literature na tu temu, kao i zbog činjenice da proizvođači zadržavaju informacije o detaljnome kemijskom sastavu i strukturi tajnom, postoji potreba za detaljnim istraživanjima o ponašanju toga materijala, svojstvima i promjeni istih (ukoliko do promjena dolazi) kroz određeni vremenski period imitirajući uvjete kojima je on izložen u usnoj šupljini (84). Nakon izlaska toga materijala na tržište, danas postoji i cirkonij-oksidna keramika posve kubične mikrostrukture.

1.4.2.4 Biokompatibilnost cirkonij-oksidne keramike

Biokompatibilnost je definirana kao sposobnost materijala da ne izaziva nepoželjnu reakciju u organizmu s kojim je u kontaktu. Biokompatibilnost cirkonij-oksidne keramike jedna je od njenih najvećih prednosti, a dokazana je brojnim istraživanjima. Prvi testovi koji su se koristili za dokazivanje biokompatibilnosti cirkonij-oksidne keramike bili su *in vitro* na staničnim kulturama fibroblasta, osteoblasta te krvnim stanicama (96). Garvie i suradnici ugrađivali su implantate od magnezijem stabiliziranoga cirkonij-oksida (Mg-PSZ) u paraspinalnu muskulaturu zečeva te procijenjivali tkivnu reakciju i fizičko-mehanička svojstva ugrađenih implantata nakon jednog i tri mjeseca te nakon šest mjeseci.

Nisu uočili nikakvu nepoželjnu tkivnu reakciju niti je došlo do promjene mehaničkih svojstava u samome materijalu (97).

Josset i suradnici su u svome istraživanju kultivirali diskove cirkonij-oksidne i aluminij-oksidne keramike s humanim osteoblastima. Osteoblasti su pokazali dobru adheziju s keramikom i zadržali su svoju sposobnost proliferacije (98). Christel i suradnici su u svome istraživanju pokazali odsutnost bilo kakve citotoksične reakcije izazvane cirkonij-oksidnom keramikom *in vivo* i *in vitro* (99). Ichikawa i suradnici su u svom *in vivo* istraživanju ugrađivali implantate Y-TZP subkutano te procijenili tkivnu reakciju i stabilnost keramike nakon 12 mjeseci. Ugrađeni implantati su u tom periodu kapsulirani vezivnim tkivom debljine od oko 80 mikrona te na trotočkastom testu čvrstoće nije utvrđena promjena vrijednosti savojne čvstoće ugrađenih implatata (100).

Istraživanja su također pokazala da cirkonijev dioksid nema mutageni učinak na staničnome genomu. Degidi i suradnici su pokazali manju tkivnu reakciju oko cirkonij-oksidnih *gingivoformera* nego oko titanskih. Upalni infiltrat, prokrvljenost te vaskularni endotelni čimbenik rasta bili su veći kod titanskih nego kod cirkonij-oksidnih *gingivoformera* (101).

Bakterijska adhezija na sami materijal je također jedna od metoda evaluacije biokompatibilnosti zbog izazivanja upalnih reakcija izazvanih bakterijama i njihovim toksinima. Kod cirkonij-oksidnih restauracija Scarano je utvrdio 12.1 % površine prekrivene bakterijama, za razliku od 19.3 % kod titanskih (102). Sva navedena istraživanja, kao i još mnoga nespomenuta, pokazala su bioinertnost cirkonij-oksidne keramike.

Zbog sadržaja malih količina radionuklida kao što su uranij, radij i torij, postavlja se pitanje postojanja ili nepostojanja radioaktivnosti cirkonij-oksidne keramike. Izdvajanje tih elemenata iz strukture cirkonij-oksidne keramike je gotovo nemoguće, a ako do njega i dođe, utjecaj na tkiva je zanemariv. Uostalom, tijekom procesa purifikacije gotovo su svi radionuklidi odstranjeni iz materijala (103). Nakon procesa purifikacije praha cirkonija, koncentracija uranija iznosi od 0.001 Bq/g do 0.007 Bq/g, a maksimum po ISO-standardu 6872 je 1.0 Bq/g. Iznosi zračenja praha cirkonija su puno manji od zračenja koja postoje u našoj okolini i kojima smo izloženi u svakodnevnom životu.

1.5 Korozija

Korozija je fizikalno-kemijska reakcija između materijala i okoliša čiji su najčešći rezultat promjene u svojstvima materijala koje dovode do smanjenja funkcionalnosti materijala. Naziv korozija dolazi od latinske riječi *corrodere* što znači nagristi ili oglodati. Iako se pojam korozije primarno odnosi na metale, procesu korozije podliježu i nemetali (staklo, keramika, beton) te tvari organskoga porijekla (drvo, plastika, tekstil itd.). Korozija predstavlja skup kemijskih i elektrokemijskih procesa tijekom kojih materijal ima tendenciju prelaska u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Tako metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (okside) iz kojih su dobiveni (104). Upravo ta egzotermna reakcija predstavlja pokretačku silu korozije. Kod keramika je dinamika korozije drugačija. Ona nije rezultat nestabilnosti spojeva jer se keramika smatra izuzetno stabilnim materijalom, već je rezultat topljivosti u različitim medijima što dovodi do kemijske degradacije. Zbog toga se u literaturi susrećemo s nazivima kao što su degradacija ili starenje keramičkih materijala, a ne korozija istih (104, 105). Kemijska degradacija zubnih keramika specifična je kemijska reakcija koja omogućuje oslobađanje iona iz keramike, oslabljuje konstrukciju, uzrokuje hrapavost površine nadomjeska i pospješuje nakupljanje plaka. Oslobađanje određenih elemenata uzrokuje promjene na mekim tkivima, subjektivne poteškoće te u nekih osoba alergijske reakcije. Kako oslobađanje iona prati i gubitak specifične mase, mijenjaju se svojstva oslabljenoga materijala u funkciji. Utjecaj hrapavosti površine keramičkih nadomjestaka odražava se na trošenje antagonista, akumulaciju plaka pogotovo na rubnome dijelu gdje postoji potencijalni čimbenik stvaranja sekundarnoga zubnog karijesa. Postojanje plaka također naknadno oslabljuje strukturu keramike uzrokujući nastavak kritične izmjene iona na površini i povećava osjetljivost keramike na buduće kemijske agense (104, 105).

U literaturi se opisuju dva osnovna oblika korozije:

- kemijska korozija: nastaje djelovanjem vrućega i suhoga zraka i plinova ili neelektrolita na površinu metala čime dolazi do kemijskih reakcija, pretežno oksidacije. Primjer takvoga tipa korozije je stvaranje željeznih poroznih oksida (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4) pri povišenim temperaturama (>500 ºC) (104 – 106);

- elektrokemijska korozija: razvija se uz postojanje elektrolita (vodljive kapljevine ili vlažni plinovi) pri čemu se materijal koji korodira ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu.

Elektrokemijski proces nastupa kada postoji razlika elektropotencijala dvaju kratkospojenih galvanskih elemenata, npr. dva različita metala u elektrolitu, različiti mikrostrukturni konstituenti ili nehomogenosti u strukturi (106). Zbog već opisanoga i poznatoga fenomena starenja keramike u vlažnom mediju taj tip korozije je primjer elektrokemijskoga procesa.

Pojavni oblici korozije:

1. Opća/ravnomjerna korozija – zahvaća cijelu površinu materijala tako da je intenzitet oštećenja svugdje jednak.
2. Selektivna korozija – započinje najčešće na površini i prodire u unutrašnjost ili započinje u unutrašnosti. Nalazi se kod višekomponentnih ili višefaznih materijala kod kojih zahvaća jednu komponentu/fazu. Starenje cirkonij-oksidne keramike, odnosno t-m transformacija je primjer selektivne korozije.
3. Rupičasta/jamičasta ili engl. *pitting* korozija – očituje se u obliku malih jamica koje prerastaju u rupice, a uzrokovana je lokalnim nehomogenostima u materijalu.
4. Kontaktna ili bimetalna korozija – nastaje dodirom dvaju materijala različitih elektropotencijala uronjenih u agresivni medij, pri čemu se onaj neplemenitiji ponaša kao anoda, tj. više korodira. Galvanski članak u usnoj šupljini može nastati između amalgamskih ispuna i protetičkih radova na plemenitim legurama ili kod postojanja plemenite i neplemenite legure, gdje slina djeluje kao agresivni medij/elektrolit.
5. Interkristalna korozija – javlja se na granicama zrna i napreduje duž granica zrna u unutrašnjost materijala. Rijetko je vidljiva na površini.
6. Napetosna korozija – javlja se u prisutnosti agresivnog medija i djelovanja vlačnog naprezanja. Širi se transkristalno ili intrakristalno, ali ne i između kristala, a napukline se javljaju okomito na smjer vlačnog naprezanja (107).

1.5.1 Korozija kod materijala s kristalnom strukturom

Kod svake vrste keramike kao materijala s kristalnom strukturom postoji različit obrazac ponašanja kada se radi o kemijskoj postojanosti. Razlikuje se nekoliko oblika korozije kristalnih materijala.

1. Kongruentno otapanje s jednostavnom disocijacijom

Naziv „kongruentno“ znači da je odnos kemijskih elemenata sastavnica u otopini isti kao u čvrstoj tvari koja se otapa. Kako se materijal otapa, površina kristalnih zrna se povlači. Otapanje ne ovisi o pH-vrijednosti (105).

2. Kongruentno otapanje uz reakciju s otapalom

Otapanje predstavlja kiselo-baznu reakciju ili reakciju hidrolize. Otapanje i vrsta reakcije ovise o pH-vrijednosti. U prisutnosti vodikovih iona (kisela sredina) odvija se acido-bazna reakcija, a u neutralnome okolišu reakcija hidrolize. Pritom dolazi do povlačenja površine materijala koji se otapa.

3. Inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije

Tijekom inkongruentnoga otapanja dolazi do reakcije keramičkoga materijala s otapalom uz stvaranje nove čvrste faze drugačijega sastava. Nastaje manje topljiv produkt reakcije koji se može i ne mora taložiti na površini materijala stvarajući zaštitnu barijeru.

4. Inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfnih slojeva

Prilikom otapanja dolazi do stvaranja spojeva koji se po kemijskom sastavu razlikuju od početnoga keramičkog materijala. Na površini keramičkoga materijala stvaraju se parcijalno hidrolizirani i polimerizirani spojevi koji stvaraju tzv. „gel sloj“ koji predstavlja amorfnu strukturu. Površina je kemijski modificirana, ali ne dolazi nužno do njenoga povlačenja, već može ostati netaknuta.

5. Ionska izmjena

Nema oštre granice između otapanja materijala uz stvaranje amorfnoga sloja i ionske izmjene. Ioni se s površine materijala odvajaju i izlučuju u „gel sloj“ dok se drugi vraćaju i talože. Neki odlaze u okolinu pa se može javiti i neznatno kongruentno otapanje površine. Originalna površina uglavnom ostaje netaknuta (59, 105).

1.5.2 Korozivni milje usne šupljine

Usna je šupljina izuzetno dinamična okolina s mnoštvom utjecaja za sve objekte koji se u njoj nađu. Zbivanja u usnoj šupljini utječu direktno na zube i zubna tkiva, ali i na druge materijale koji se restaurativnom ili protetičkom terapijom tu nalaze. Razlozi za to su međudjelovanja materijala u kontaktu sa slinom koja djeluje kao elektrolit - otapalo, a istovremeno ima i važan neizostavni puferski kapacitet, utjecaj bakterija i njihovih produkata te utjecaj različitih sredstava za higijenu usne šupljine koja se svakodnevno koriste. Razgradnja hrane započinje već u usnoj šupljini djelovanjem enzima iz sline, osobito alfa-amilaze na ugljikohidrate. Razgradnja ugljikohidrata idealan je pokretač za rast i razmnožavanje bakterija. Konzumacijom jednostavnih ugljikohidrata bakterije ih direktno razgrađuju do kiselina što dovodi do pada vrijednosti pH i posljedično demineralizacije tvrdih

zubnih tkiva. Nagli pad pH-a kompenzira se puferskim sposobnostima sline. Bakterije razgradnjom jednostavnih ugljikohidrata dobivaju supstrat za proizvodnju polisaharida (dekstran, levan, amilopektin) (59, 108). Dekstran s proteinima u slini stvara netopljive precipitate koji adheriraju na površinu zubnih tkiva, ali i na površinu fiksnoprotetičkoga rada stvarajući biofilm – plak. Akumulacijom plaka u njegovim dubljim slojevima dominiraju kariogene gram-negativne bakterije. Plak sam po sebi, kao ni posljedični pad pH-a u usnoj šupljini, neće uzrokovati promjene na tvrdim zubnim tkivima i fiksnoprotetičkome radu ukoliko ne djeluju kroz dulje vrijeme. Na taj način dolazi do tzv. biokorozije protetičkih i restaurativnih materijala. To je naziv za elektrokemijsku koroziju u biološkome mediju kao što je usna šupljina, tj. slina. Koroziju može ubrzati postojanje ili djelovanje naprezanja u materijalu (59, 108).

Kemijski čimbenici koji doprinose razvoju biokorozije u oralnome miljeu su: vlaga, udio soli, pH-vrijednost, ravnoteža i topljivost karbonata (pufera).

Fizikalni čimenici koji utječu na razvoj biokorozije su: tlak, temperatura, naprezanja.

Biološki čimbenici koji utječu na razvoj biokorozije su: djelovanje mikroorganizama, proizvodnja kiselih nusprodukata njihovog metabolizma, odnosno vrsta bakterija koje dominiraju i njihovi metaboliti (59, 108).

Veća koncentracija vodikovih iona ubrzava proces korozije. Zubne keramike su u odnosu na metale korozijski inertni materijali iako su u literaturi opisane mogućnosti reakcije keramike s biološkom okolinom. Poznata je reakcija silikata s vodom koja dovodi do statičkoga zamora materijala. U keramičkome materijalu prisutan je primarni porozitet nastao lošom kondenzacijom keramičkoga praška, neodgovarajućim veličinama čestica keramičkoga praška, nedovoljnim vlaženjem keramike tijekom modeliranja i neadekvatnim postupkom sinteriranja (postupci u zubotehničkom laboratoriju). Prilikom ponavljajućega opterećenja u ustima dolazi do zamora gradivnoga materijala nadomjeska, a pod utjecajem biološkoga korozivnog medija dolazi do nastanaka pukotine u materijalu, tzv. sekundarnoga poroziteta. Pukotina s vremenom raste, kida kovalentne i ionske veze unutar kristala i širi se u dubinu. Tako narušena struktura rezultira promjenama mehaničkih svojstava, a može uzrokovati u konačnici i lom nadomjeska (108). Već spomenuta kemijska degradacija rezultira otpuštanjem iona u okolinu čime se oslabljuje konstrukcija i povećava hrapavost površine što dodatno doprinosi akumulaciji plaka i napredovanju korozije. Površinske nepravilnosti, osobito

udubine, mjesta su jačeg zadržavanja plaka i sline, te manje koncentracije kisika. U tim područjima izraženije je djelovanje anaerobnih bakterija i posljedično dolazi do pada pH-a i napredovanja korozije (108). Oslobađanje iona u okolinu (usnu šupljinu) može i ne mora dovesti do nekih lokalnih ili sistemskih nepoželjnih reakcija, npr. alergijske reakcije. Dokazano je nastajanje sekundarnih karijesa, gingivitisa, ponekad i aftoznoga stomatitisa (109). Kod keramika je brojnim istraživanjima potvrđena njihova izuzetna biokompatibilnost i bioinertnost (96 – 103). Povećanje hrapavosti keramike utječe na pojačano trošenje antagonista u funkciji. Svi opisani procesi se intenziviraju u uvjetima loše oralne higijene (109). Na koroziju keramičkih materijala uvelike utječe količina staklene faze jer upravo staklena faza korodira. Naravno, ovaj podatak je važan kod suvremenih oksidnih keramika gdje je zastupljenost staklene faze vrlo mala ili je uopće nema. Oksidne keramike i s ovoga aspekta dobivaju na značaju u kliničkoj primjeni (110).

1.5.3 Načini ispitivanja korozijskih procesa

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

A) Korozija u kapljevitoj fazi

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

a) ispitivanje penetrantima

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

b) promjene dimenzija

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

c) gubitak mase Δm

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

d) smanjenje savojne čvrstoće

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

e) smanjenje tvrdoće ΔHV

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

f) otpornost na trošenje

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

g) ispitivanje optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom

Ispitivanjem korodiranih uzoraka optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom može se pratiti proces i mehanizam korozije tijekom vremena (59).

B) Korozija u talinama

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

C) Korozija uzrokovana vrućim plinovima

Načelno su svi oksidni materijali otporni na koroziju u zraku i oksidirajućoj atmosferi gotovo do temperature taljenja. Svi neoksidni materijali osjetljivi su na kisik pri temperaturama višim od 1200 °C. Mnogi neoksidni materijali, kao na primjer materijali na bazi silicijeva karbida (SiC), stvaraju, kad su izloženi oksidaciji, gusti zaštitni sloj silicijeva oksida koji štiti od daljnje oksidacije. Korozijsko ponašanje keramike pri izlaganju drugim plinovima (Cl_2, SO_2, NO itd.) nije dovoljno poznato. Ispitivanje korozije vrućim plinovima obavlja se izlaganjem uzoraka poznatim koncentracijama plina pri određenoj temperaturi (59).

Između različitih keramika (silikatnih, oksidnih, neoksidnih) kao i između različitih materijala općenito, postoji različita otpornost prema procesima korozije, tzv. korozijska postojanost. Korozijska postojanost procjenjuje se i mjeri preko:

- gubitka mase (debljine) i volumena,
- promjene mehaničkih i ostalih svojstava tijekom korozijskog djelovanja,
- opažanja pojava površinskih oštećenja ili strukturnih promjena u nutrini presjeka, kao i na druge načine (16, 59).

2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Svrha ovoga istraživanja je ispitati utjecaj protokola starenja kojima se simuliraju agresivni uvjeti usne šupljine na strukturu, sastav, svojstva kao i stanje površine monolitne cirkonij-oksidne keramike novije generacije – KATANA Zirconia *Super Translucent Multi Layered* - STML (Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan), boje A2 s dva različita načina završne obrade površine, glaziranjem i poliranjem. Proizvođač ističe da se tim materijalom mogu postići puno bolja optička svojstva nalik prirodnom zubu, zadovoljavajuće translucencije i prirodnosti uz zadržavanje kvalitetnih mehaničkih svojstava kojima bi materijal obnašao svoju funkciju u ustima kroz duži niz godina. Ističe se važnost drugačije kristalne strukture u odnosu na prethodne generacije cirkonij-oksidne keramike i eliminacija fazne transformacije iz tetragonske u monoklinsku čime se produljuje trajnost takvih nadomjestaka i omogućavaju bolja optička svojstva. Stanje površine važno je s tribološkog, estetskog i higijenskog aspekta. Novijim generacijama cirkonij-oksidne keramike nastoje se objediniti dobra mehanička svojstva sa zadovoljavajućim estetskim svojstvima. Na tržištu su trenutno prisutne nove generacije monolitne cirkonij-oksidne keramike upitnih svojstava. Pregledom postojeće literature došlo se do zaključka da je potrebno detaljnije ispitati nove generacije ovih materijala jer koristiti materijal o kojemu nema dovoljno znanstveno potkrijepljenih dokaza o svojstvima i strukturi je moralno i klinički neprihvatljivo.

Cilj ovoga istraživanja je ispitati utjecaj dvaju različitih eksperimentalnih protokola starenja, i to:

1. hidrotermalne degradacije u autoklavu (134 °C, 2 bara tijekom 3 h)
2. kemijske degradacije u korozivnom mediju (4 %-tna octena kiselina, pH-vrijednosti 2.49 tijekom 16 h na 80 °C (ISO 6872)),

na:

1. kemijski sastav (EDXRF-analiza)
2. mikrostrukturu (fazni sastav – XRD-analiza)
3. optička svojstva izražena kolorimetrijskim parametrima L^*, a^*, b^* odnosno CIE ΔE, CIE ΔL, CIE ΔC kao i na translucenciju
4. stanje površine izraženo sjajem i hrapavošću (profilometrija)
5. mehanička svojstva (tvrdoća po Vickersu, savojna čvrstoća).

Prije i poslije eksperimentalnih protokola kvalitativno i kvantitativno će se određivati vrijednosti mjerenja i analiza s ciljem dobivanja uvida u promjene koje su nastupile.

Svrha eksperimentalnih protokola jest simuliranje ponašanja gradivnoga materijala kroz duži vijek kliničke primjene. Hidrotermalna degradacija u autoklavu na 134 °C, 2 bara tijekom 3 h prema dostupnoj literaturi predstavlja simulaciju uvjeta u usnoj šupljini kroz period od 10 do 15 godina (1, 2, 90, 111). Korozijska degradacija u agresivnom mediju (4 %-tna octena kiselina pH-vrijednosti 2.49 na 80 °C tijekom 16 h) predstavlja način ispitivanja kemijske postojanosti materijala oponašajući dinamičke uvjete u usnoj šupljini, kao što su promjene pH-vrijednosti i temperature do kojih dolazi konzumacijom hrane i pića, kao i utjecaj pH-vrijednosti plaka koji se akumulira na površini nadomjestaka, a sličan je pH-vrijednosti octene kiseline (112, 113). Na opisane načine moguće je procijeniti funkcijsku trajnost materijala u relativno kratkome vremenu.

Testiraju se sljedeće hipoteze:

1. Eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine neće utjecati na kemijski sastav i mikrostrukturu monolitne translucentne cirkonij-oksidne keramike.
2. Eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine dovest će do kolornih promjena izraženih parametrima CIE ΔE, CIE ΔL i CIE ΔC koje su unutar klinički prihvatljivih vrijednosti kroz duži vijek primjene.
3. Eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine neće utjecati na translucenciju monolitne cirkonij-oksidne keramike.
4. Eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine utjecat će na stanje površine uzoraka izraženo njenim sjajem i hrapavošću.
5. Mehanička svojstva monolitne translucentne cirkonij-oksidne keramike nisu ovisna o korištenim eksperimentalnim protokolima starenja niti o načinu završne obrade površine.

3. MATERIJALI I POSTUPCI

3.1 Priprema uzoraka

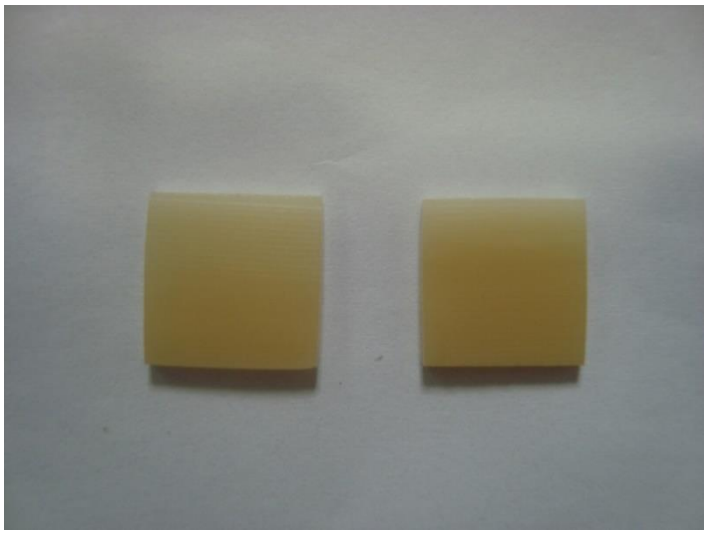
U istraživanju je korišten blok *Super Translucent Multi Layered* (STML) cirkonij-oksidne keramike (KATANA Zirconia tvrtke Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan) (Slika 26.) boje A2. Tvorničko slojevanje boje jasno je vidljivo na uzorcima (Slika 27.).



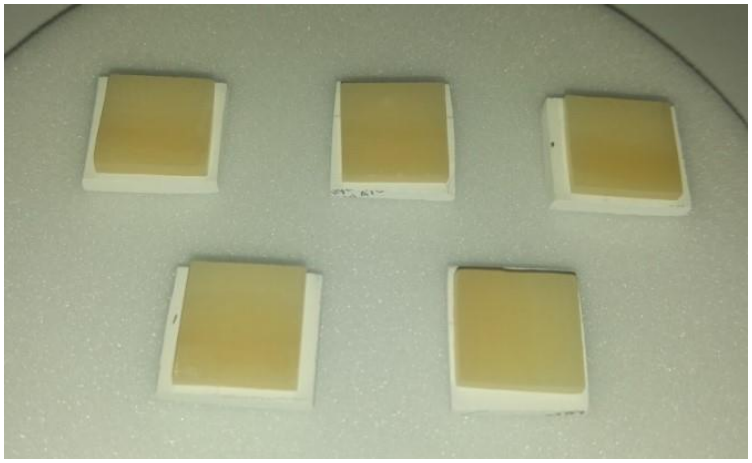
Slika 26. Blok STML, dimenzija D = 98.5 mm, T = 18 mm, boje A2 .

Uzorci (N = 22) su izrađeni u privatnom zubotehničkom laboratoriju „Andi-dent d.o.o.“, Kamaufova 9, 10 000 Zagreb.

Predsinterirani uzorci su izglodani tehnikom CAD/CAM iz bloka dimenzija D = 98.5 mm, T = 18 mm. Prije izrade definitivnih uzoraka najprije je isprobano skupljanje materijala na probnim uzorcima kako bi se procijenila točna debljina rezanja uzoraka iz predsinteriranoga bloka (Slika 28.).



Slika 27. Vidljiva gradacija boje na probnim uzorcima kao kod prirodnog zuba (od tamnijega prema svjetlijem).



Slika 28. Usporedba predsinteriranih i sinteriranih probnih uzoraka (vidljiva promjena dimenzija zbog skupljanja prilikom pečenja).

Nakon glodanja i sinteriranja probnih uzoraka blok STML boje A2 učitan je u program Zenotec CAM V3, vers. 2015. Pritom su računalno na bloku označene linije u preciznim razmacima po kojima će svrdlo glodati uzorke u stroju – glodalici (Zenotec Easy Wieland, Wieland Dental, Pforzheim, Njemačka) zbog dobivanja precizne širine uzoraka (Slika 29.). Nakon postavljanja bloka u glodalicu, računalno je poslana naredba i pokrenuto glodanje (START) (Slika 30.).



Slika 29. Zenotec Easy Wieland glodalica.

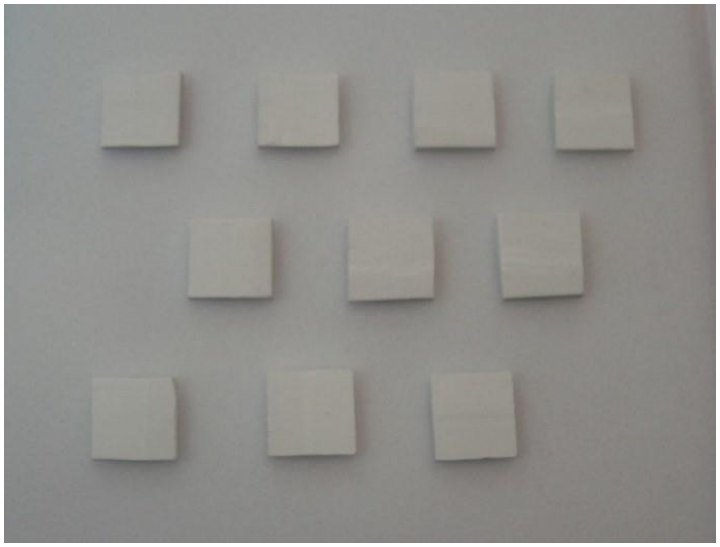


Slika 30. Blok u glodalici.



Slika 31. Blok iz kojeg su tehnikom CAD/CAM izglodani uzorci.

Nakon glodanja pločice su se ručno, dijamantnom separirkom, izrezale na mikromotoru na zadanu veličinu, odnosno dimenzije predsinteriranih uzoraka (Slika 32.).



Slika 32. Izglodani i izrezani uzorci iz bloka.

Predsinterirani izglodani uzorci postavljeni su u peć (WIELAND, Wieland Dental, Pforzheim, Njemačka) na uvjete koje je proizvođač preporučio za taj materijal: 2 h na temperaturi od 1550 °C (Slika 33.). Porast temperature do temperature sinteriranja je 10 °C/min. Ista je dinamika snižavanja temperature - hlađenja nakon završenoga sinteriranja (10 °C/min) (Slike 34. i 35.).



Slika 33. Peć za sinteriranje WIELAND.



Slika 34. Sinteriranje izglodanih uzoraka prema uputama proizvođača.



Slika 35. Hlađenje sinteriranih uzoraka u peći.

Sinterirani uzorci su se s brusnim kamenom za cirkonij-oksidnu keramiku obrađivali do konačnih dimenzija: 11 mm x 11 mm x 1.5 mm (± 5 %). Pomičnom digitalnom mjerkom na 10 mjesta izmjerena je debljina uzoraka (1.5 mm ± 5%) kao i dužina te širina (11 mm ± 5 %). Za mjerenje dimenzija uzoraka korištena je pomična mjerka (ALPHA TOOLS, made for: BAHAG AG Gutenbergstr. 21, Mannheim, Njemačka) (Slika 36.).



Slika 36. Pomična mjerka za mjerenje i provjeru dimenzija uzoraka.

Deset sinteriranih uzoraka točnih dimenzija poliralo se do visokoga sjaja po uputi proizvođača crvenim, žutim i bijelim gumicama (Ceragloss, Edenta AG, Hauptstrasse 7, CH-9434 AU/SG, Švicarska) uz vodeno hlađenje.

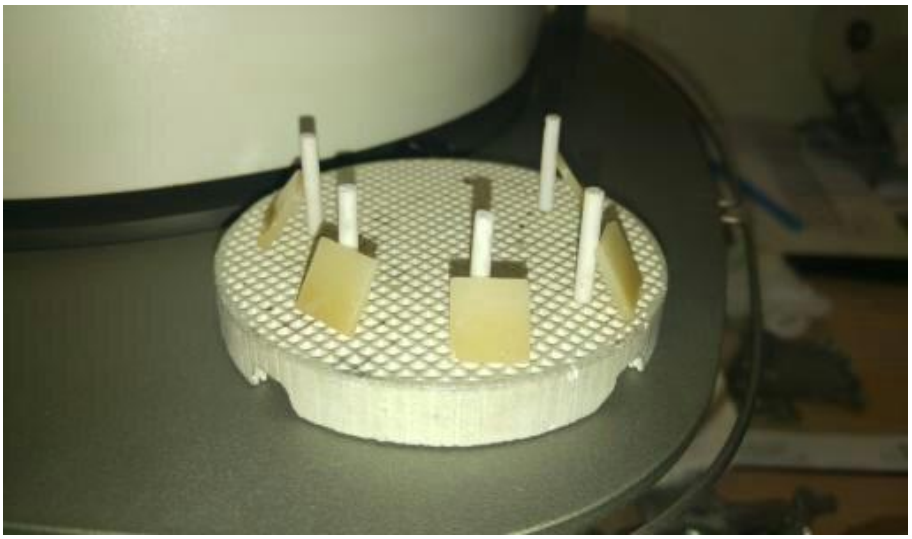
Deset uzoraka glaziralo se po uputi proizvođača. Prije glaziranja uzorci su oprani destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji i sušeni na sobnoj temperaturi (ISO 3696). Za glaziranje je korišten Cerabien ZR, FL Glaze glinične strukture (Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan) kompatibilan s materijalom uzoraka (Slike 37. i 38.). Uvjeti glaziranja su pečenje tijekom 5 min na temperaturi od 850 °C u vakuumu u peći (Programat P500, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Slike 39. – 42.).



Slika 37. Premazivanje jedne strane uzorka kistom i gelom za glaziranje.



Slika 38. Nanošenje glazure na uzorak.



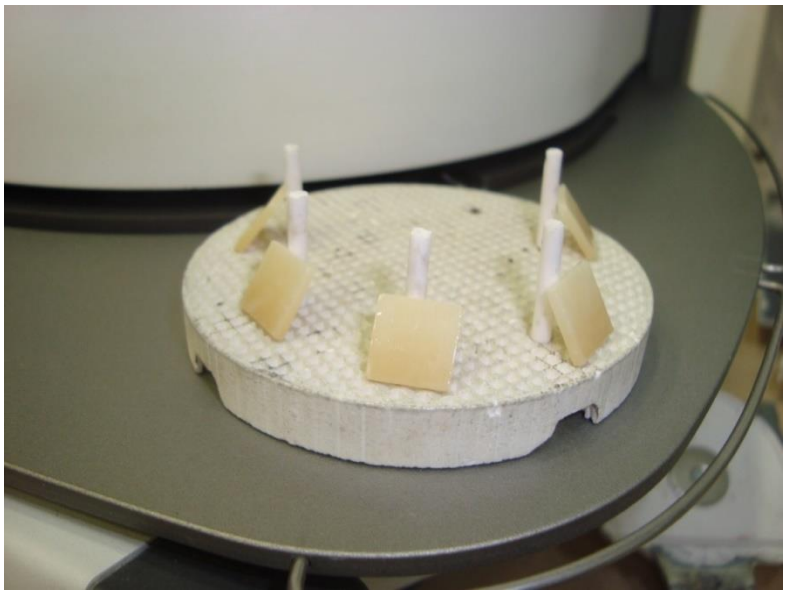
Slika 39. Premazani uzorci glazurom, spremni za završno pečenje.



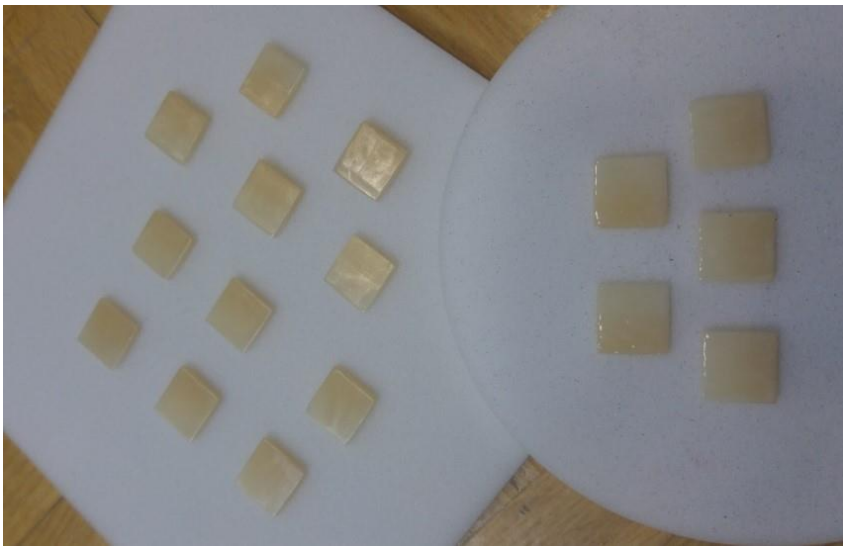
Slika 40. Peć za pečenje glazure - Programat P500.



Slika 41. Napečenje glazure prema uputi proizvođača.



Slika 42. Gotovi glazirani uzorci iz peći.



Slika 43. Gotovi polirani uzorci (lijevo) i glazirani uzorci (desno).

Pored glaziranih i poliranih uzoraka (Slika 43.) izglodana su i sinterirana dva kontrolna uzorka istih dimenzija čija površina nije završno obrađivana niti poliranjem niti glaziranjem.

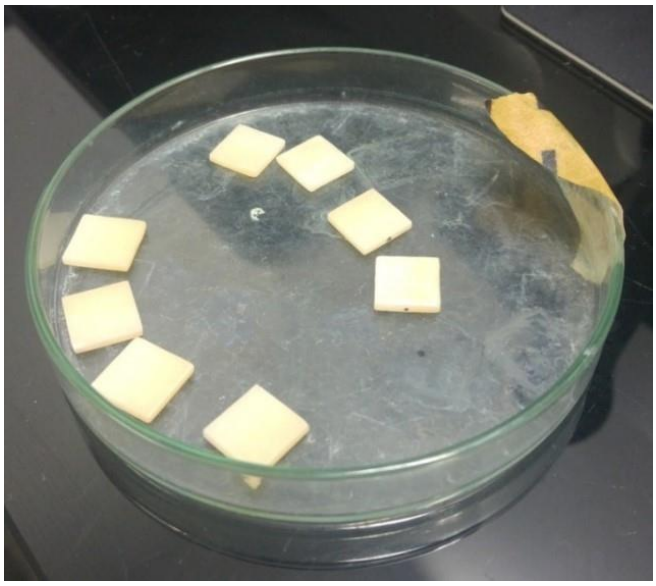
3.2 Eksperimentalni protokoli

Dvadeset uzoraka podijeljeno je u dvije skupine prema načinu obrade površine (glazirani G1 – G8, polirani P1 – P8), te je svaka skupina podijeljena u dvije podskupine ovisno o eksperimentalnom protokolu starenja kojem je bila izložena.

Četiri glazirana uzorka (G1 – G4) i četiri polirana uzorka (P1 – P4) sterilizirani su u autoklavu (SKO7, Faro, Italija) u trajanju od 3 h, na temperaturi 134 °C pod tlakom od 2 bara (6 ciklusa po 30 minuta). Za sterilizaciju je korištena destilirana voda (Slike 44. i 45.).

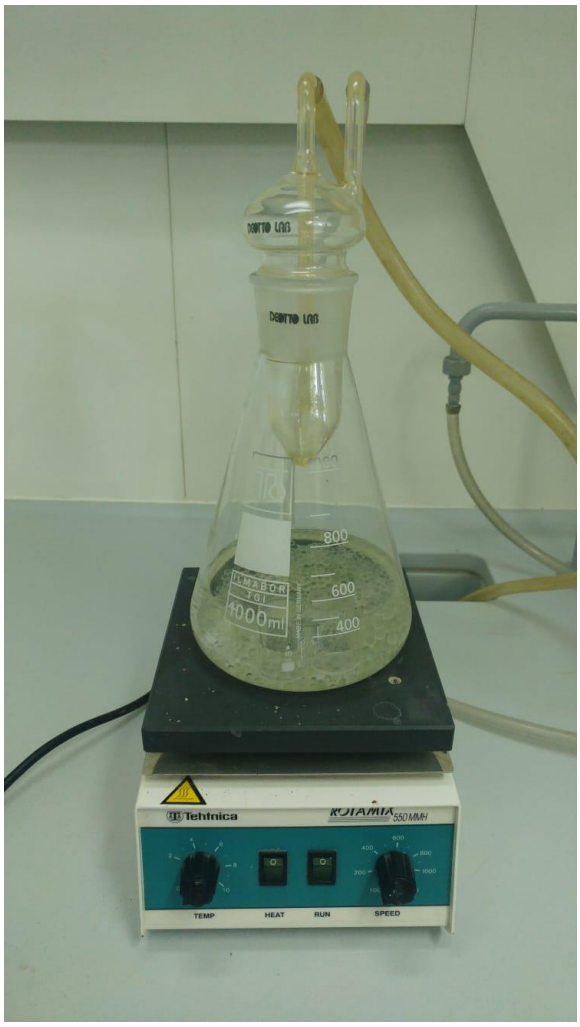


Slika 44. Autoklav korišten za sterilizaciju uzoraka.



Slika 45. Uzorci nakon izlaganja ciklusima sterilizacije.

Ispitivanje utjecaja procesa korozije na uzorcima provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za zaštitu materijala. Četiri glazirana (G5 – G8) i četiri polirana (P5 – P8) uzorka postavljeni su staklenu mjernu tikvicu volumena 1000 mL te im je dodan korozivni medij tako da su u potpunosti bili uronjeni u njega (Slika 46.).



Slika 46. Uzorci uronjeni u korozivni medij.

Ispitivanje utjecaja procesa korozije na uzorcima provedeno je u trajanju od 16 h u 4 %-tnoj otopini octene kiseline (CH_3COOH), pH-vrijednosti 2.49 na temperaturi od 80 °C (ISO 6872).

Prema tome, uzorci su podijeljeni u četiri glavne eksperimentalne podskupine:

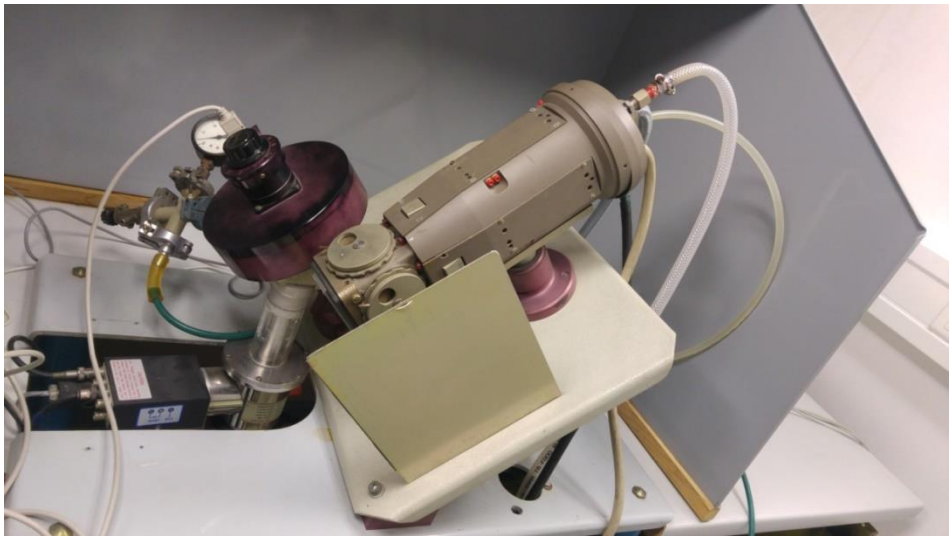
1. četiri glazirana uzorka – izložena hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (G1 – G4)
2. četiri glazirana uzorka – izložena kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (G5 – G8)
3. četiri polirana uzorka – izložena hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (P1 – P4)
4. četiri polirana uzorka – izložena kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (P5 – P8).

Četiri uzorka izrađena su za početno mjerenje savojne čvrstoće – dva glazirana (G9, G10) i dva polirana (P9, P10) čime su odmah na početku istraživanja bili uništeni.

Kontrolnim uzorcima (K1, K2) površina nije obrađivana niti su bili izlagani eksperimentalnim protokolima (negativna kontrola). Kontrolni uzorci čuvani su na standardnoj temperaturi od 20 °C i pri standardnom tlaku od 1 atm (101 325 Pa) tijekom trajanja istraživanja.

3.3 EDXRF-analiza uzoraka

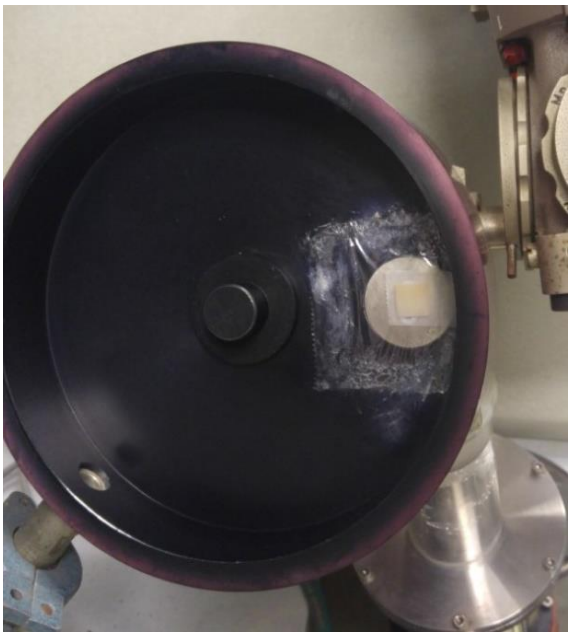
Dvije keramičke pločice (K1, P2) analizirane su metodom Energetsko disperzivne fluorescencije X-zraka (EDXRF) na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu, na Zavodu za eksperimentalnu fiziku, u Laboratoriju za nuklearne analitičke metode. Kao izvor korištena je Philipsova W-rendgenska cijev (Philips Co., Amsterdam, Nizozemska) (Slika 47.). Uzorci su ozračivani sekundarnim Mo-zračenjem u pravokutnoj geometriji. Korišten je poluvodički SiLi-detektor (Canberra Packard, Beč, Austrija), aktivne površine 30 mm^2 i debljine 3 mm čija debljina berilijeva prozora iznosi 0.025 mm, a rezolucija na 5.9 keV iznosi 170 eV (FWHM). Radni parametri za ozračivanje meta iznosili su 35 kV i 5 mA uz vakuum od 10^0 bara (Slika 48.). Trajanje ozračivanja iznosilo je 100 s. U uzorcima su analizirani Y_2O_3, ZrO_2 i HfO_2. Za nulto mjerenje uzeta su samo dva uzorka jer je kemijski sastav na početku isti u svim uzorcima i nije bilo potrebno zračiti sve uzorke (Slika 49.).



Slika 47. Rendgenska cijev Philips W.



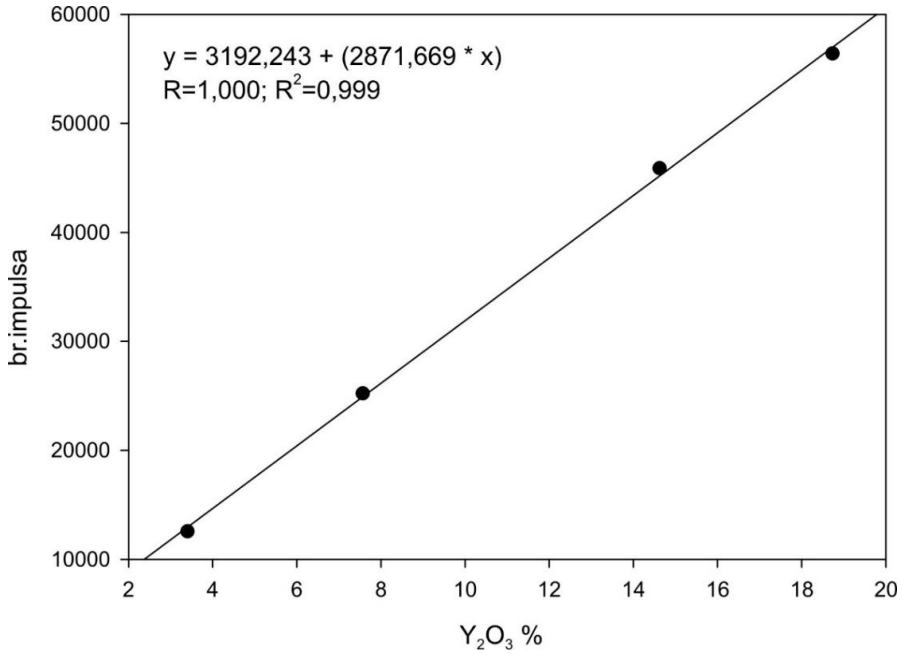
Slika 48. Parametri zračenja: napon 35 kV, jačina struje 5 mA.



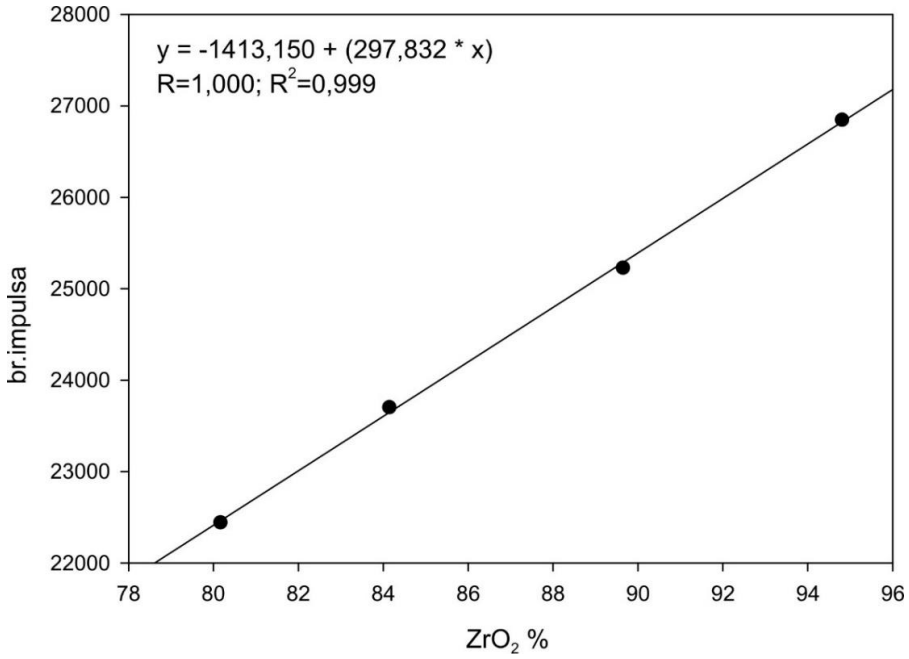
Slika 49. Uzorak pričvršćen na nosaču prozirnom folijom.

Za određivanje inteziteta karakterističnih x-linija Y, Zr i Hf korišten je IAEA - program Axil. Usklađivane su K_{alfa} i K_{beta} linije za Y i Zr, a za Hf L linije. Koncentracije su određene metodom standardnoga dodatka s certificiranim referentnim materijalima (Metall Rare Earth Ltd, Shenzhen, Kina (Y_2O_3), Fine Chemicals, Hopkin & Williams ltd., Chadwell Heath Essex, Engleska (ZrO_2) i Alfa Aesar, Thermo Fisher, Njemačka (HfO_2)) uz pretpostavku da se keramika sastoji isključivo od ta tri oksida.

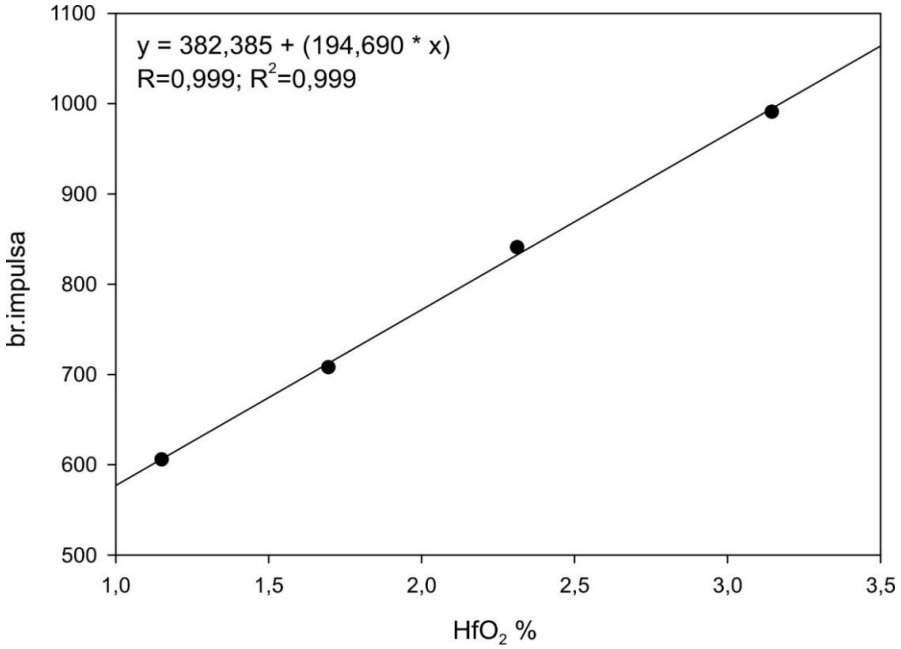
Ta tri oksida miješana su u različitim omjerima, a zatim su hidrauličkom prešom pod tlakom od cca 9 tona načinjene tablete težine cca 2 grama, promjera 2.5 cm koje su snimane s istim parametrima mjerenja kao i uzorci. Relativne pogreške mjerenja određene su kao greška koeficijenta nagiba korelacijskoga pravca i iznosile su: Y_2O_3 - 2.11 %, ZrO_2 – 1.84 % i HfO_2 – 2.50 %. Minimalni detekcijski limiti (MDL) iznosili su: Y_2O_3 – 0.11 %, ZrO_2 – 1.35 % i HfO_2 0.10 % . Slike 50. – 52. prikazuju kalibracijske pravce za Y_2O_3, ZrO_2 i HfO_2.



Slika 50. Kalibracijski pravac za Y_2O_3.

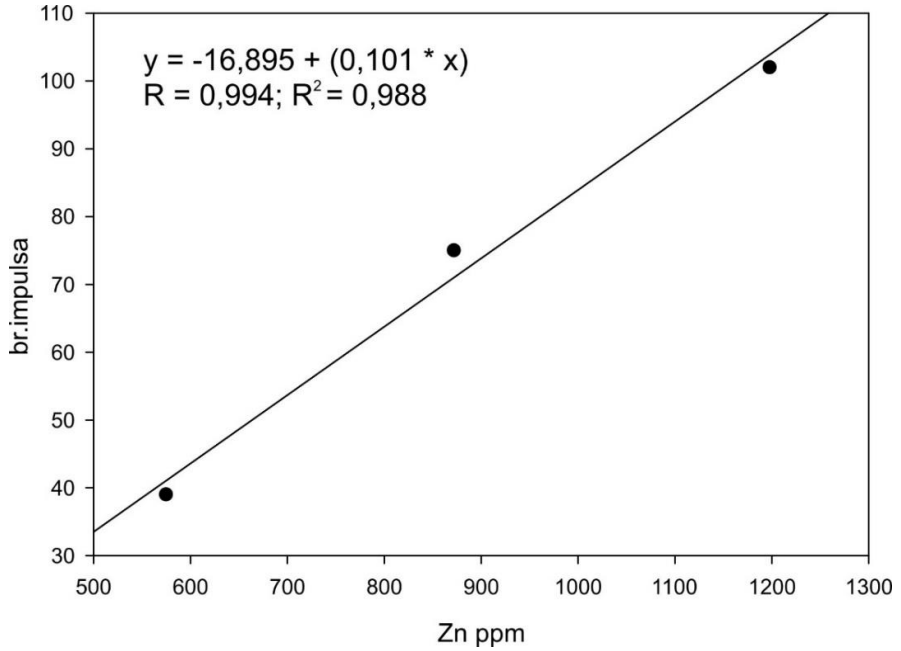


Slika 51. Kalibracijski pravac za ZrO_2.

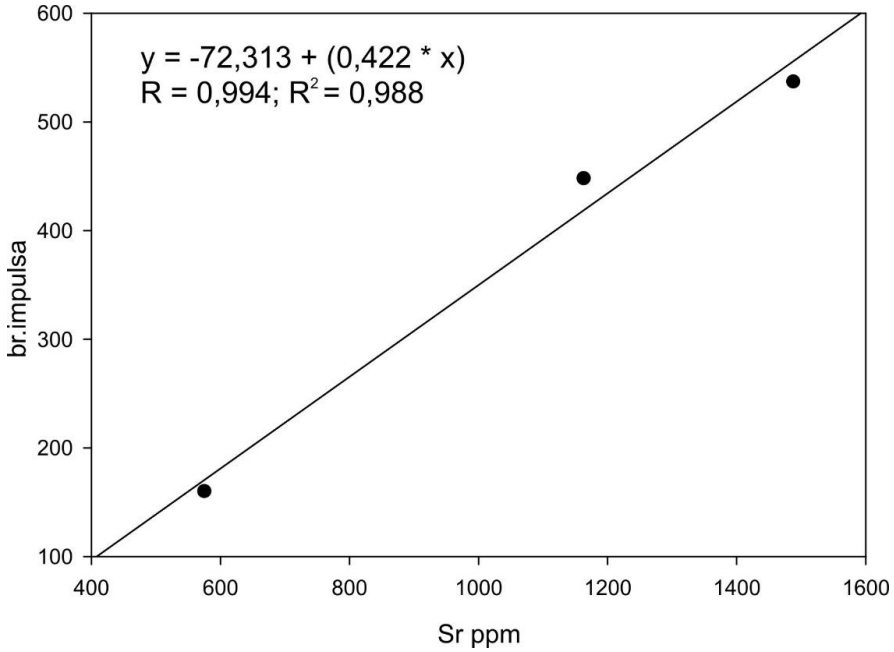


Slika 52. Kalibracijski pravac za HfO_2.

U glazuri kod glaziranih uzoraka utvrđena je prisutnost još dva elementa, cinka (Zn) i stroncija (Sr), pa su i za njih napravljeni kalibracijski pravci (Slike 53. i 54.).



Slika 53. Kalibracijski pravac za Zn. Greška određena iz greške koeficijenta pravca, Err = 11.01 %.



Slika 54. Kalibracijski pravac za Sr. Greška određena iz greške koeficijenta pravca,

Err = 13.17 %.

Ista mjerenja ponovljena su nakon eksperimentalnih protokola na uzorcima iz svake podskupine kako bi se uočila eventualna promjena u kemijskome sastavu ovisno o ispitivanoj podskupini.

3.4 Rendgenska difrakcija uzoraka

Rendgenska difrakcija uzoraka provedena je na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu, na Zavodu za fiziku materijala, u Laboratoriju za sintezu i kristalografiju funkcionalnih materijala. Pri analizi je korišten difraktometar za polikristalne uzorke (Philips PW 1820, Philips Co., Amsterdam, Nizozemska), opremljen grafitnim monokromatorom i proporcionalnim brojačem (Slika 55.).



Slika 55. Difraktometar Philips PW 1820.

Dvije keramičke pločice mjerene su na CuK_{alfa} zračenju u području 2theta kuta: od 10 ° – 70 ° u koraku od 0.02 ° i vremenom prikupljanja od 1s/step. Uzeta su samo dva uzorka za početnu analizu jer je kristalna struktura ista na početku kod svih uzoraka. Nakon eksperimentalnih protokola, analizirani su uzorci iz svake eksperimentalne podskupine na isti način.

3.5 Spektrofotometrija s kolorimetrijom i mjerenje sjaja površine

Spektrofotometrijska mjerenja i mjerenja sjaja uzoraka provedena su na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na Katedri za tisak.

3.5.1 Spektrofotometrija s kolorimetrijom

Najprije su instrumentalno izmjerene nulte vrijednosti parametara *L*, a* i b** na poliranim (N = 8), glaziranim (N = 8) i kontrolnim uzorcima (N = 2). Korišten je X-rite Exact spektrofotometar (Grand Rapids, Michigan, SAD) (Slika 56.). Uređaj je najprije kalibiriran i namještene su sve postavke uređaja prije mjerenja (mjerni mod 0, izvor svjetlosti D50, standardni promatrač 2°). Mjerni otvor iznosio je 2 mm. Uređaj je spojen na računalo te su u aplikaciji X-rite Data Catcher također namještene sve postavke iste kao i u spektrofotometru s tim da je uključen i spektar reflektancije od 0 % do 100 % kako bi se objektivno utvrdilo koliko ima određene boje u uzorku u postocima. Mjerenja su provedena na svim navedenim uzorcima – po pet mjerenja po uzorku na crnoj i bijeloj podlozi (Slika 57.).

Sve vrijednosti mjerenja prebačene su u MS Excel u kojem su izračunate srednje vrijednosti – *average* na dvije decimale. Ista mjerenja su ponovljena nakon eksperimentalnih protokola.

Iz izmjerenih vrijednosti *L*, a** i *b** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja izračunati su kolorni parametri CIE ΔE, CIE ΔL i CIE ΔC pomoću formule CIE LAB ΔE_{2000}.

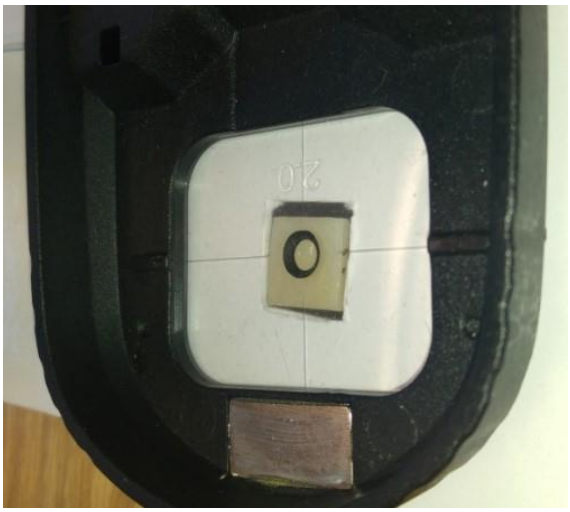
Iz parametara *L*, a** i *b** na crnoj i bijeloj podlozi, izračunat je parametar translucencije (TP) po formuli:

$$\mathbf{TP= [(\mathit{L}^*w-\mathit{L}^*b)^2 + (\mathit{a}^*w-\mathit{a}^*b)^2 + (\mathit{b}^*w-\mathit{b}^*b)^2]^{1/2}},$$

gdje su w i b oznake za vrijednosti *L*, a** i *b** izmjerene na bijeloj (*white*) odnosno crnoj (*black*) podlozi.



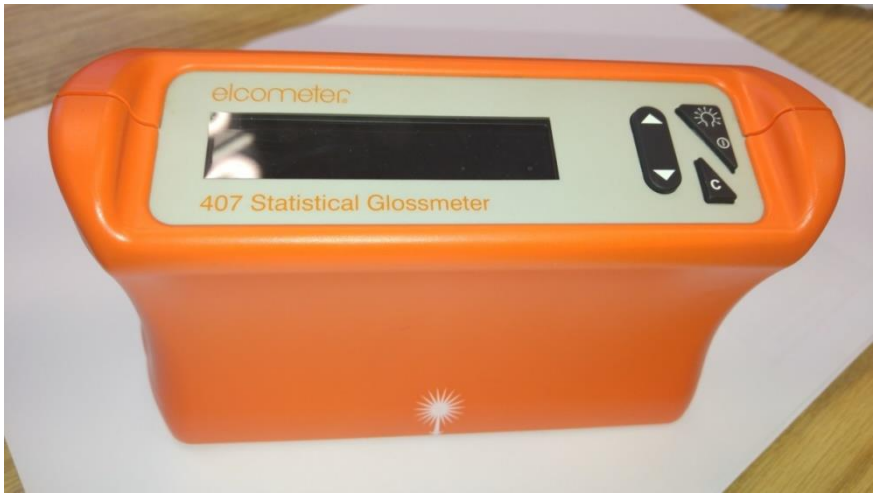
Slika 56. Spektrofotometar X-rite Exact.



Slika 57. Spektrofotometrija uzorka na crnoj podlozi.

3.5.2 Mjerenje sjaja površine

Učinjena su nulta mjerenja sjaja površine svih uzoraka: osam glaziranih, osam poliranih i dva kontrolna uzorka pomoću uređaja za mjerenje sjaja površine (Elcometer 407, Elcometer Inc., Michigan, SAD) (Slika 58.). Elcometer je „*multiangle*“ glosimetar što znači da se svjetlost s uzorka reflektira (detektira) pod kutevima 20 °, 60 ° i 85 °.



Slika 58. Uređaj za mjerenje sjaja površine Elcometer.

Prije mjerenja učinjena je kalibracija uređaja pomoću sjajne ploče koja je odvojivi dio Elcometra (Slika 59.). Vrijednosti kalibracije moraju odgovarati vrijednostima na sjajnoj ploči za 20 °, 60 ° i 85 °. Standardna vrijednost upada svjetlosti na objekt je 60 °. Rezultat pri tom kutu upada je najčešće izmedu 10 – 70 *gloss units* (GU). Ako je vrijednost rezultata manja od 10 GU, koristi se kut upada svjetlosti od 85 °, a ako je vrijednost rezultata veća od 70 GU, koristi se kut upada svjetlosti na objekt od 20 °.

Mjerenje je provedeno na način da je sjaj svakog uzorka mjeren 10 puta (na 10 proizvoljnih mjesta na uzorku): prvo su mjereni glazirani uzorci (G1 – G8), potom polirani (P1 – P8) te dva kontrolna uzorka (K1, K2). Podaci su prebačeni preko USB - ulaza na računalo, ubačeni u aplikaciju vezanu uz Elcometer – NOVO SOFT. Nakon prebacivanja u NOVO SOFT aplikaciju, vrijednosti su prebačene u MS Excel. Za polirane i glazirane uzorke korišten je kut upada svjetlosti na objekt od 60 °, a za kontrolne uzorke korišten je kut od 85 °. Ista mjerenja ponovljena su nakon eksperimentalnih protokola.



Slika 59. Donja strana glosimetra – sjajna ploča kojom se uređaj kalibrira.

3.6 Mjerenje površinske hrapavosti uzoraka

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je kontaktnom metodom korištenjem mjernoga uređaja s ticalom (Perthometer S8P, Perthen Mahr, Göttingen, Njemačka) u Nacionalnome laboratoriju za duljinu Republike Hrvatske pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu (Slika 60.).



Slika 60. Uređaj za mjerenje površinske hrapavosti – Perthometer S8P.

Kod uređaja za mjerenje hrapavosti površine (uređaji s ticalom) igla ticala pomiče se konstantnom brzinom po površini i vertikalni pomak igle pretvara u električni signal pomoću pretvornika (Slika 61.). Električni je signal pojačan i obrađen pomoću računala.

Pretraživanjem od točke do točke dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na položaj igle ticala. Uređajima s ticalom ostvaruju se vrlo precizna mjerenja u laboratorijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s mikrometarskom rezolucijom te s mogućnošću uzdužnoga skeniranja preko 100 mm. Na papirnatoj traci ispisuje se linearna dvodimenzionalna informacija koja je izražena putem parametara hrapavosti.

Opis mjerenja: Na svakom uzorku provedeno je mjerenje na deset profila hrapavosti.

Gaussov filter: $\lambda_c = 0.8$ mm

Ticalo radijusa: $r = 5$ μm

Duljina ocjenjivanja: $ln = 4$ mm

Mjerenja su napravljena na uzorcima iz svake podskupine, prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja. Sljedivost rezultata mjerenja osigurana je preko Državnoga etalona hrapavosti RH.



Slika 61. Mjerenje hrapavosti prelaskom ticala uređaja preko površine uzorka.

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je u skladu sa zahtjevima normi:

[1] ISO 4287:1997 *Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Terms, definitions and surface texture parameters*

[2] ISO 4288:1996 *Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Rules and procedures for the assessment of surface texture*

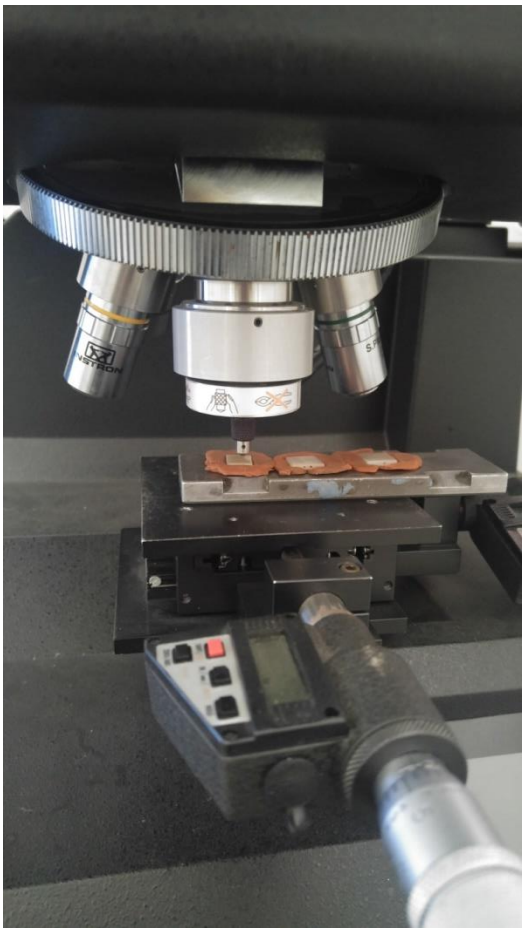
[3] ISO 3274:1996 *Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Nominal characteristics of contact (stylus) instruments*

3.7 Mjerenje tvrdoće uzoraka

Mjerenja tvrdoće uzoraka provedena su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za materijale. U ovom radu tvrdoća je mjerena pri sljedećim opterećenjima: 4.90 N (HV0.5) i 9.81 N (HV1). Kako bi se dobili statistički relevantni podaci, napravljeno je deset mjerenja pri svakom opterećenju. Upotrijebljen je tvrdomjer Instron Tukon 2100B (Wilson Instruments, Norwood, Massachussetts, SAD) (Slika 62.) dok su duljine dijagonala mjerene optičkim mikroskopom (Olympus BH, Olympus Optical Co., Hamburg, Njemačka), odmah po rasterećenju.

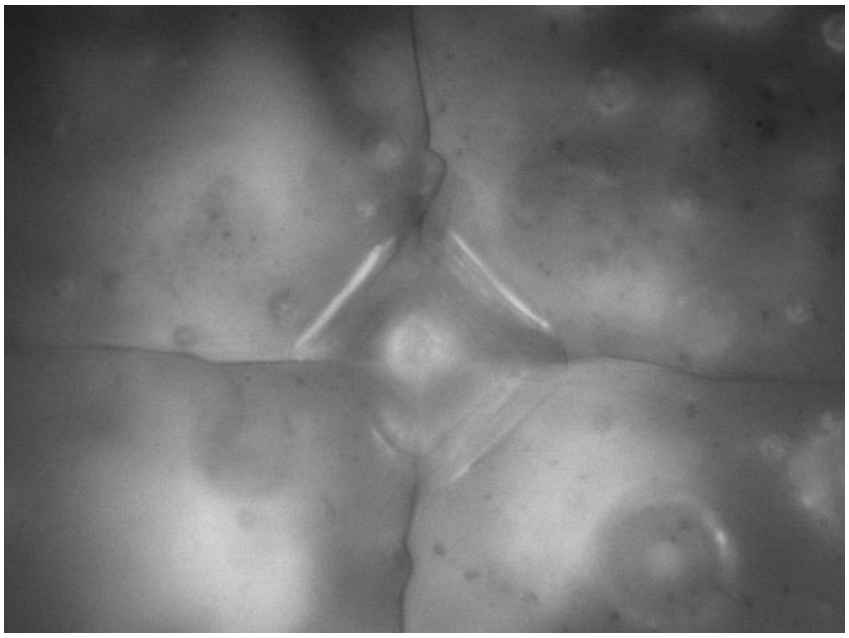


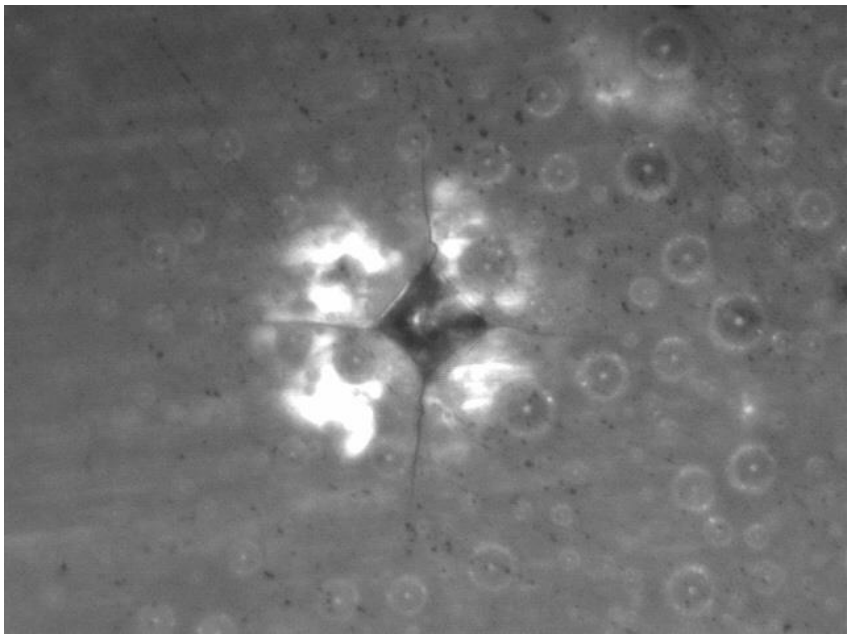
Slika 62. Tvrdomjer Instron Tukon 2100 B za mjerenje tvrdoće materijala.



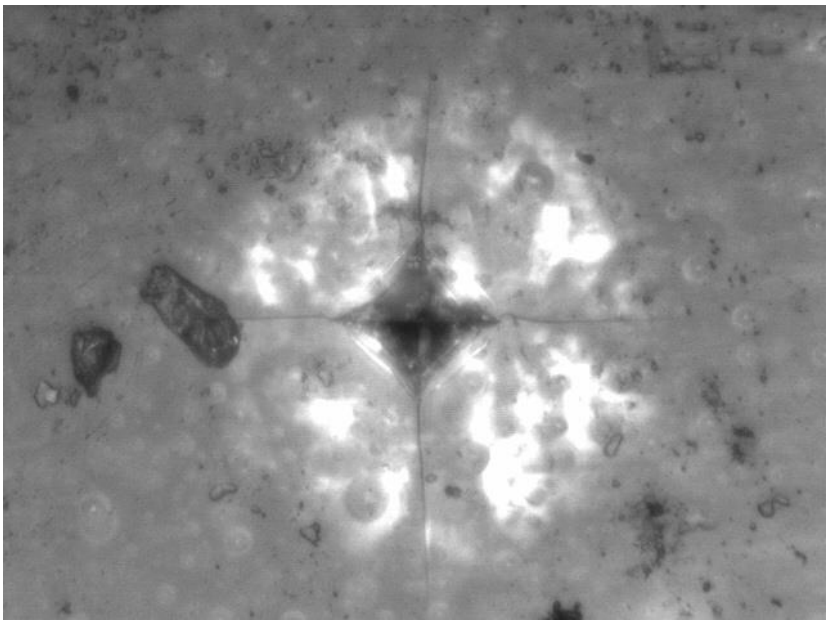
Slika 63. Utiskivanje dijamantnog utisnog tijela u uzorke.

Za mjerenje tvrdoće na uzorcima korištena je metoda po Vickersu. Zadano opterećenje (HV0.5 i HV1) preko dijamantnoga indentora - piramide kuta 136 ° djelovalo je kroz 10 sekundi (Slika 63.). Dubina prodiranja dijamantnoga indentora iznosi približno 1/8 duljine dijagonale. Otisci dijamantne piramide pri različitim opterećenjima na površini uzoraka uslikani su optičkim mikroskopom (Slike 64. - 68.). Mjerenja su ponovljena na isti način nakon eksperimentalnih protokola starenja.

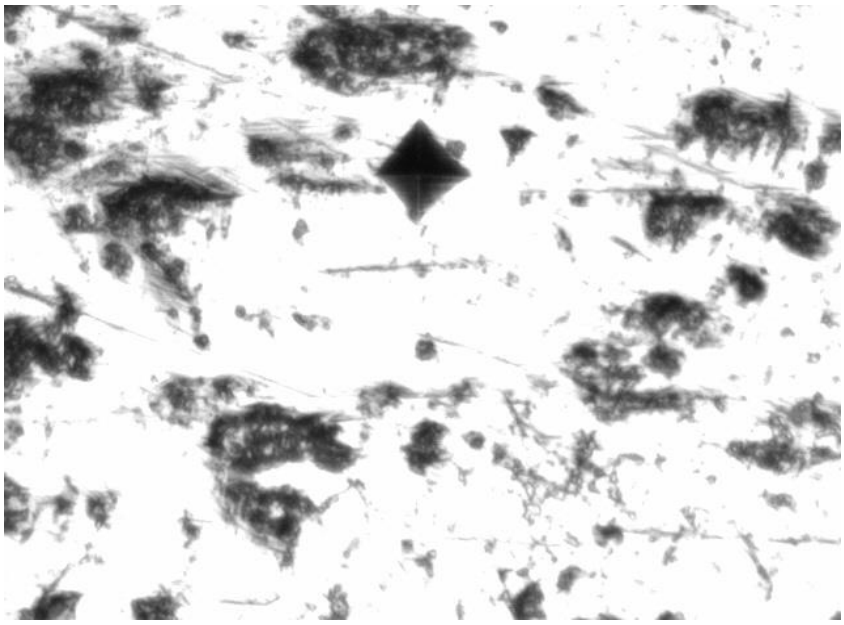
A) 

B) 

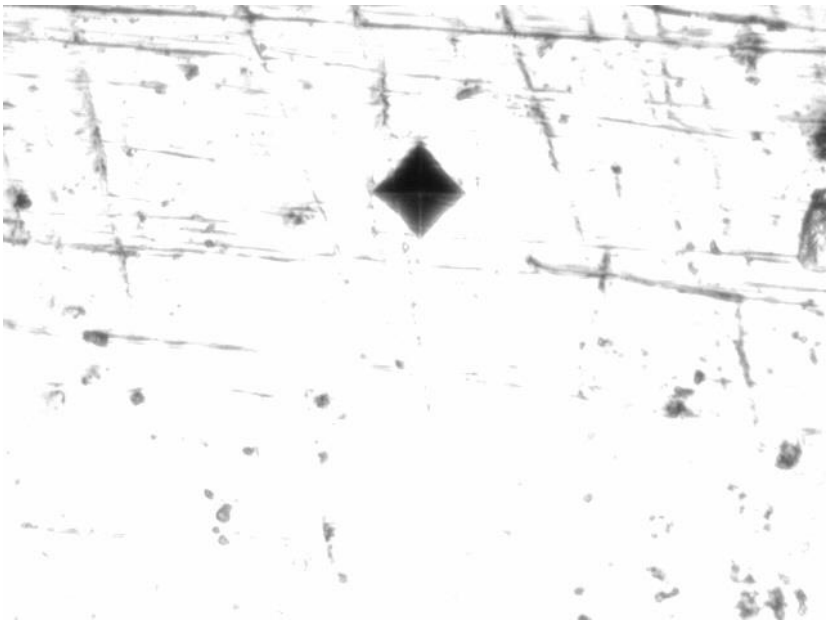
Slika 64. Otisak dijamantne piramide na površini glaziranoga uzorka G1 pri opterećenju HV0.5. Gornja fotografija (A) pri povećanju 50 x. Na donjoj fotografiji (B) vidljiva je plastična deformacija glazure oko otiska.



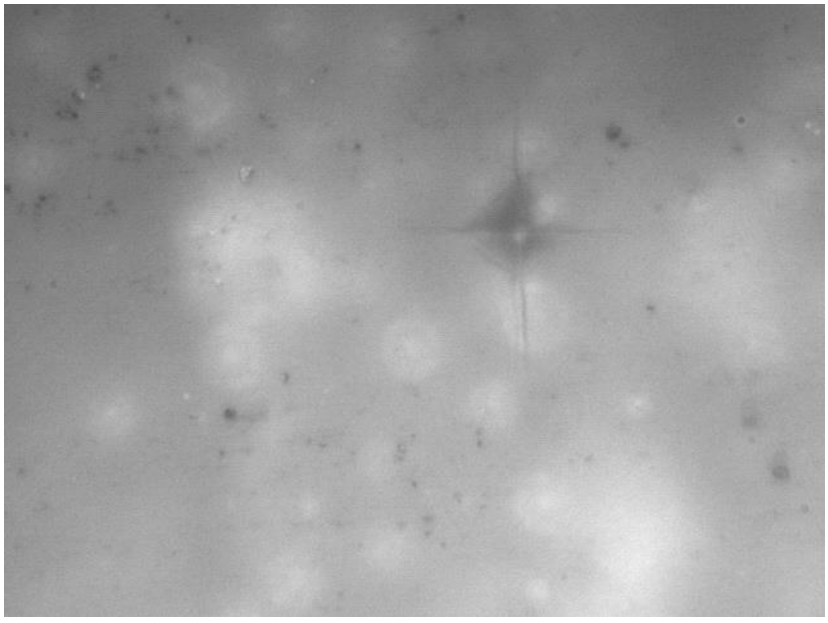
Slika 65. Otisak dijamantne piramide na površini glaziranog uzorka G1 pri opterećenju HV1 (povećanje 50 x).



Slika 66. Otisak dijamantne piramide na poliranom uzorku P1 pri opterećenju HV1.



Slika 67. Otisak dijamantne piramide na kontrolnom uzorku K1 pri opterećenju HV1.



Slika 68. Otisak dijamantne piramide na glaziranom uzorku pri opterećenju HV0.1 – probno mjerenje. Vidljive su nejasne granice otiska zbog kojih bi mjerenje dijagonala bilo vrlo teško i neprecizno. Zbog toga su mjerenja provedena pri većim opterećenjima.

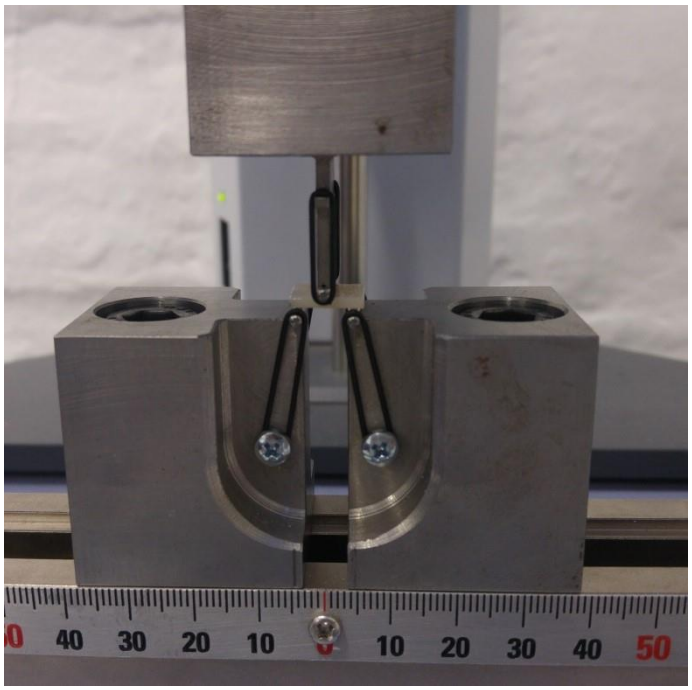
3.8 Mjerenje savojne čvrstoće uzoraka

Mjerenje savojne čvrstoće uzoraka, tzv. trotočkasti test, proveden je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za preradbu polimera. Za mjerenje je korištena kidalica (Shimazdu AGS-X, Shimadzu, Duisburg, Njemačka) maksimalne sile 10 kN (Slika 69.).

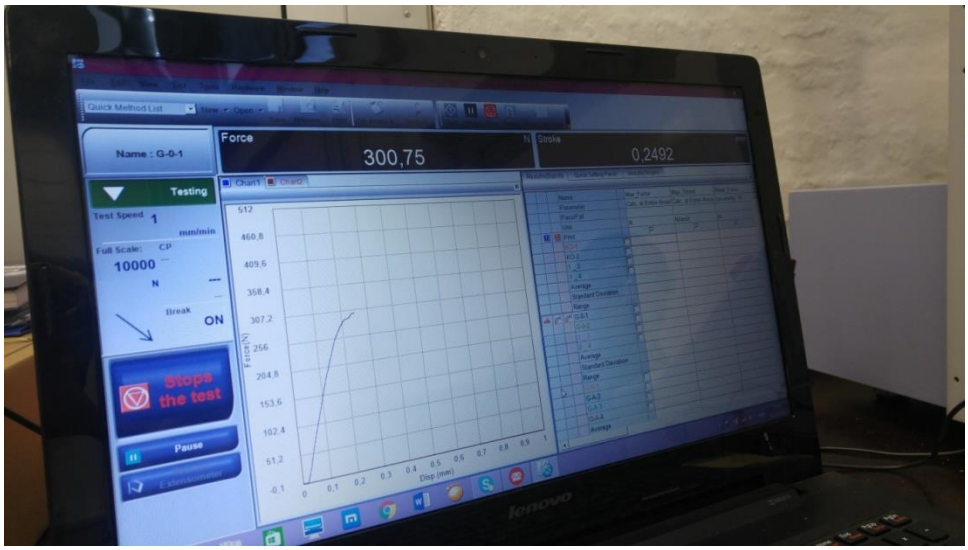


Slika 69. Kidalica Shimadzu AGS-X.

Promjer valjaka oslonaca i valjaka za opterećivanje (d) iznosio je 2 mm. Razmak oslonaca čeljusti (L) iznosio je 9 mm. Brzina ispitivanja (v) iznosila je 1 mm/min. Ispitivanje je provedeno na sobnoj temperaturi od 22 °C. Prilikom ispitivanja korišten je programski paket TrapeziumX kompatibilan s kidalicom (Slike 70. i 71.).



Slika 70. Uzorak postavljen na oslonce kidalice. Valjak za opterećivanje usmjeren vertikalno na uzorak.



Slika 71. Programski paket TrapeziumX za prikaz rezultata odmah po mjerenju.

Mjerenja početnoga stanja provedena su na četiri uzorka koja su u tu svrhu posebno izrađena (G9, G10, P9, P10). Po završetku eksperimentalnih protokola mjerenja su provedena na svim preostalim uzorcima. Mjerenja su provedena do pojave vidljivih pukotina na uzorcima, loma koji se zvučno zapazio odnosno do pojave frakturnih ulomaka.

3.9 Statistička obrada rezultata

Podaci su prikazani tabelarno i grafički. Učinjena je analiza normalnosti raspodjele kvantitativnih podataka (Smirnov-Kolmogorovljev test) te su se shodno dobivenim rezultatima primijenile odgovarajuće parametrijske i/ili neparametrijske statističke analize i načini prikaza podataka. Kvantitativni podaci prikazani su kroz raspone, aritmetičke sredine i standardne devijacije, odnosno medijane i interkvartilne raspone u slučajevima neparametrijske raspodjele. Kategorijski podaci prikazani su kroz apsolutne frekvencije i pripadajuće udjele. Razlike između sve tri skupine analizirane su analizom varijance - ANOVA te Bonferroni testom. Razlike u kategorijskim varijablama između ispitivanih skupina analizirane su Tukey (HSD) testom te Fisherovim (LSD) egzaktnim testom, odnosno Fisher-Freeman-Halton egzaktni test u slučaju kontigencijskih tablica koje su veće od formata 2 x 2. Box i Whiskerovi plotovi korišteni su za grafički prikaz rezultata.

Sve P vrijednosti manje od 0.05 smatrale su se značajnima. U analizi se koristila programska podrška STATISTICA verzija 12.0 te XLSTAT-statistički program (www.statsoft.com).

4. REZULTATI

Rezultati su prikazani tabelarno i grafički. Sukladno provođenju istraživanja u dvije faze (prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja) i rezultati su prikazani na isti način te su se statističkom analizom pokušali dobiti relevantni podaci o značajnosti promjena koje su nastupile. Dio rezultata je prikazan grafički (XRD) te Boxovim i Whiskerovim plotovima (tvrdoća i savojna čvrstoća). Rezultati analiza, odnosno mjerenih svojstava, prikazani su u idućim potpoglavljima.

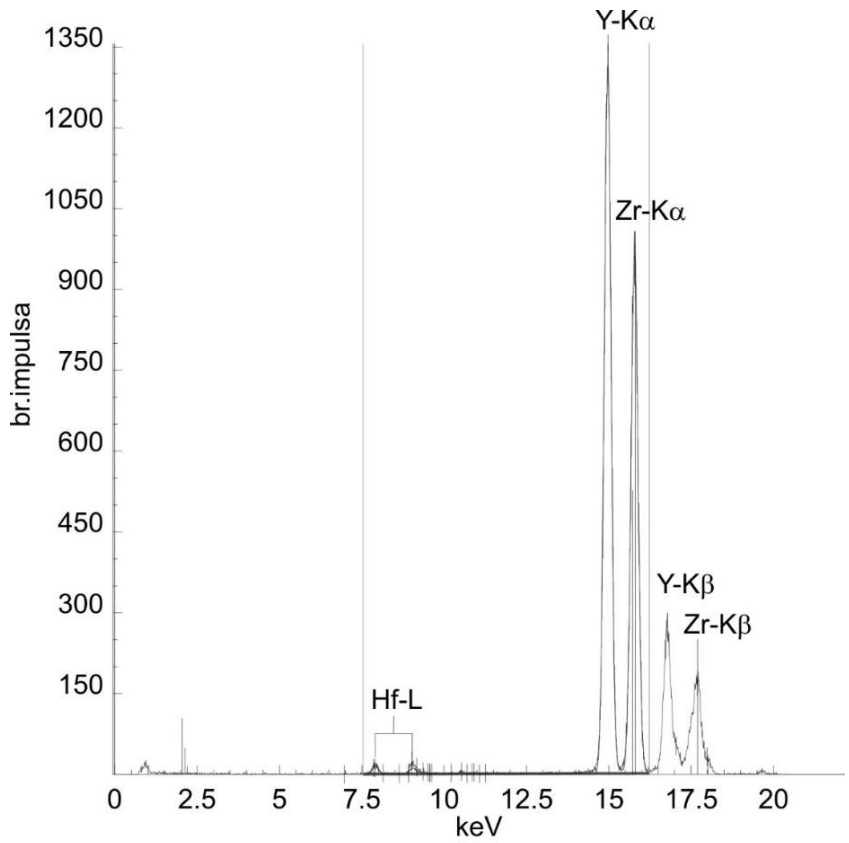
4.1 EDXRF-analiza

Rezultati ispitivanja kemijskoga sastava prije protokola starenja na uzorcima K1 i P2 pokazuju da udio itrijeva oksida (aritmetička sredina ± standardna devijacija) iznosi 11.97 ± 0.13 %, cirkonijeva oksida 85.87 ± 0.19 % te udio hafnijeva oksida 2.16 ± 0.15 % (Tablica 2.). Nije analizirano više uzoraka jer je kemijski sastav isti u svim uzorcima na početku istraživanja. Tipičan spektar snimljenoga uzorka (K1) prikazuje pikove elemenata hafnija, itrija i cirkonija (Slika 72.).

Rezultati kemijskoga sastava ispitivanih uzoraka nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu (uzorci P2, G2) i kemijske degradacije u korozivnome mediju (uzorci P6, G6) prikazani su u tablici 3. Dobivena razlika u udjelu elemenata prije i poslije eksperimentalnih protokola nije značajna. Nešto veća razlika u udjelu itrijeva oksida prisutna je na glaziranoj strani glaziranih uzoraka (10.90 ± 0.30 %) spram neglazirane strane glaziranih uzoraka (11.85 ± 0.00 %). Neglazirane strane glaziranih uzoraka imaju gotovo identični udio spojeva kao i ostali uzorci.

Tablica 2. Rezultati analize kemijskoga sastava cirkonij-oksidne keramike KATANA Zirconia STML prije protokola starenja (aritmetička sredina ± standardna devijacija (AS ± SD)).

UZORAK	OPIS	Y_2O_3 (%)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
K1a	Kontrolni uzorak – gornja strana	11.79	85.97	2.24
K1b	Kontrolni uzorak – donja strana	12.10	85.63	2.26
P2a	Polirani uzorak – polirana strana	12.01	86.06	1.94
P2b	Polirani uzorak – nepolirana strana	11.98	85.82	2.20
	AS ± SD	**11.97 ± 0.13**	**85.87 ± 0.19**	**2.16 ± 0.15**



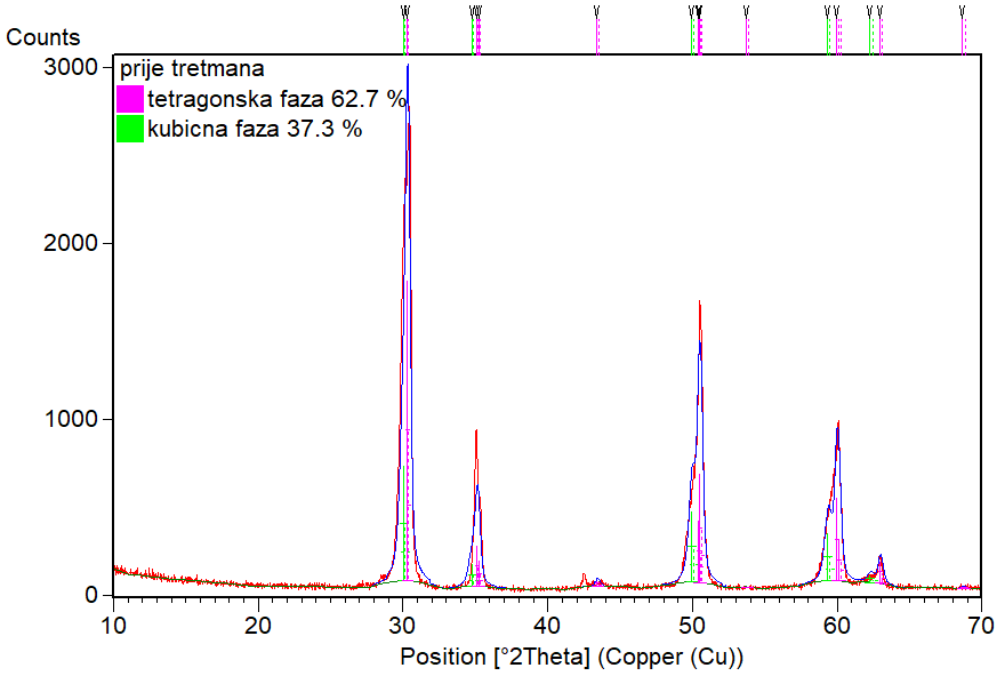
Slika 72. EDXRF-spektar uzorka – K1.

Tablica 3. Rezultati kemijskoga sastava cirkonij-oksidne keramike KATANA Zirconia STML nakon protokola starenja.

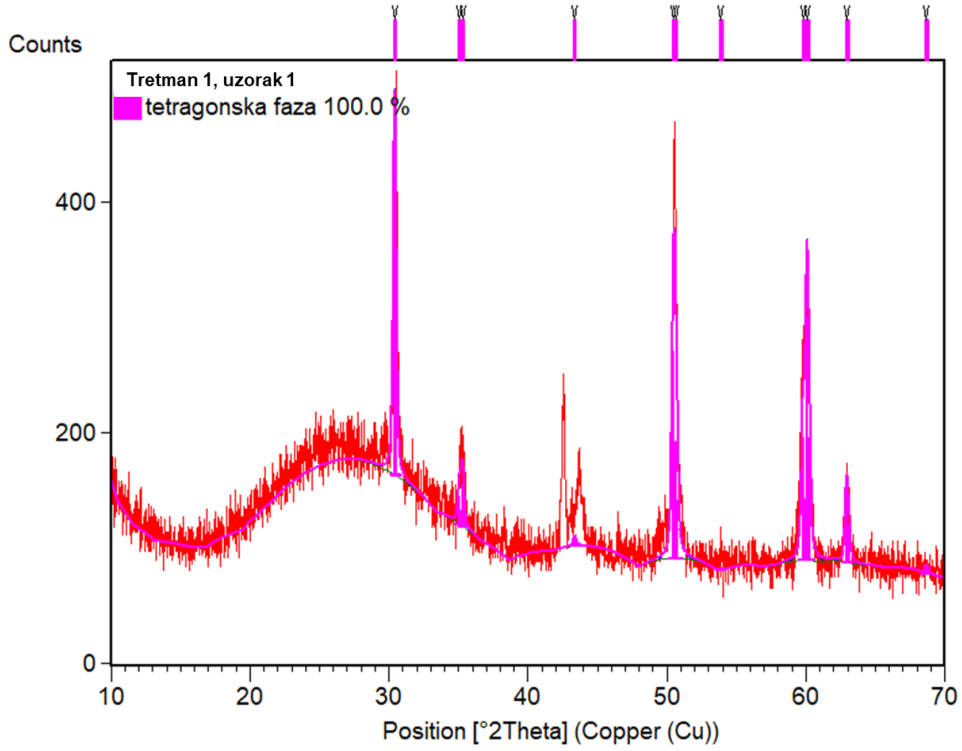
UZORAK	**OPIS**	**Y_2O_3 (%)**	**ZrO_2 (%)**	**HfO_2 (%)**	**Zn (%)**	**Sr (%)**
P2a	Polirani uzorak – polirana strana	11.91	86.03	2.06	0	0
P2b	Polirani uzorak – nepolirana strana	11.93	85.85	2.23	0	0
P6a	Polirani uzorak – polirana strana	11.77	86.31	1.92	0	0
P6b	Polirani uzorak – nepolirana strana	11.91	86.14	1.95	0	0
	AS ± SD	**11.88 ± 0.07**	**86.08 ± 0.19**	**2.04 ± 0.14**	-	-
K1a	Kontrolni uzorak – gornja strana	11.75	86.22	2.04	0	0
K1b	Kontrolni uzorak – donja strana	11.74	86.29	1.97	0	0
	AS ± SD	**11.75 ± 0.01**	**86.26 ± 0.05**	**2.01 ± 0.05**	-	-
G2a	Glazirani uzorak – glazirana strana	10.68	83.23	1.21	3.38	1.5
G6a	Glazirani uzorak – glazirana strana	11.11	84.36	1.47	2.14	0.92
	AS ± SD	**10.90 ± 0.30**	**83.80 ± 0.80**	**1.34 ± 0.18**	**2.76 ± 0.88**	**1.21 ± 0.41**
G2b	Glazirani uzorak – neglazirana strana	11.85	86.35	1.8	0	0
G6b	Glazirani uzorak – neglazirana strana	11.85	86.31	1.85	0	0
	AS ± SD	**11.85 ± 0.00**	**86.33 ± 0.03**	**1.83 ± 0.04**	-	-

4.2 Rendgenska difrakcijska analiza

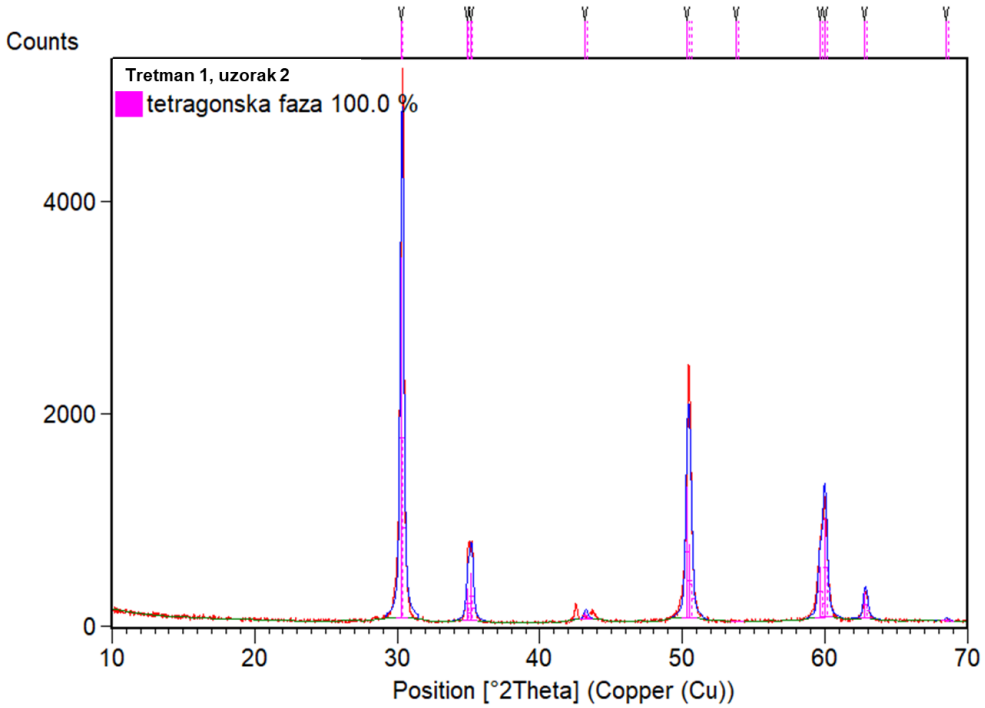
Difrakcijska snimka uzorka (P1) prije protokola starenja prikazana je na slici 73. Uz difrakcijski maksimum tetragonskoga cirkonijeva oksida (pozicija oko 30°2Theta) vidljivi su pikovi kubične faze. Udio tetragonske faze na početku istraživanja iznosio je 62.7 %, a kubične faze 37.3 %. Fazni sastav autoklaviranih uzoraka, glaziranoga (G1) i poliranoga (P1) prikazan je na slikama 74. i 75. U oba uzorka kubična faza je u potpunosti prešla u tetragonsku fazu (100 %). U testiranim uzorcima nije ustanovljena promjena faze iz tetragonske u monoklinsku. Na difraktogramu vidljiva je amorfnost uzorka zbog glazure na površini (Slika 74.). Fazni sastav je ostao gotovo nepromijenjen kod oba uzorka izloženima kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (G5, P5), tj. taj eksperimentalni protokol nije utjecao na kristalnu strukturu uzoraka (Slike 76. i 77.). Udio tetragonske faze nakon protokola starenja iznosio je od 60.4 % do 62.9 %, a udio kubične faze od 37.1 % do 39.6 % (Slike 76. i 77.).



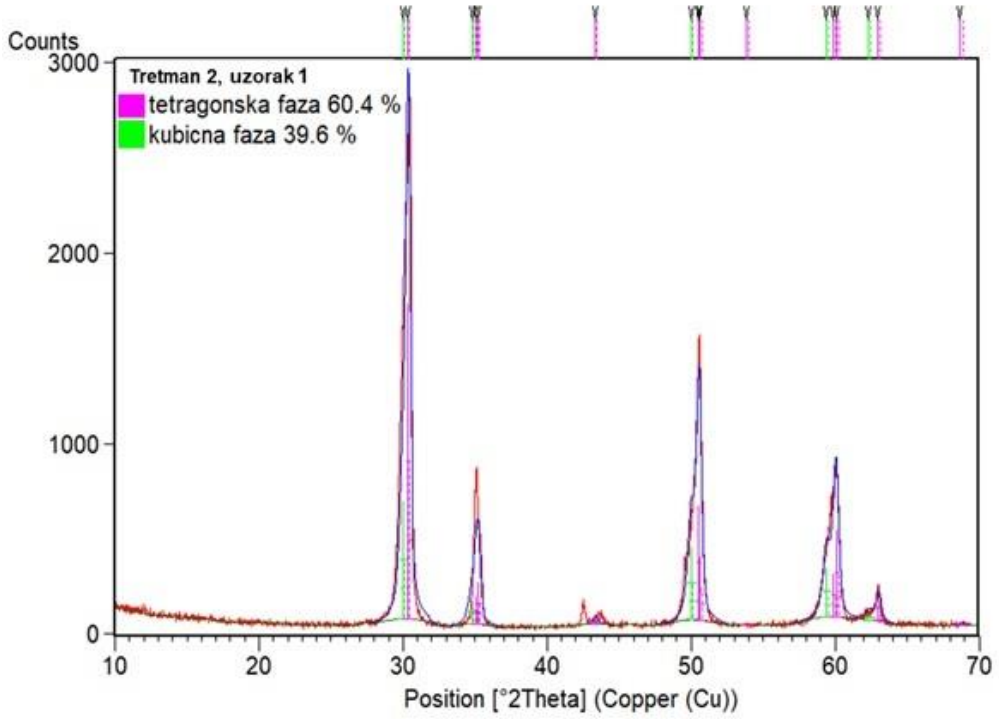
Slika 73. Grafički prikaz rendgenske difraktometrije uzorka P1 prije protokola starenja.



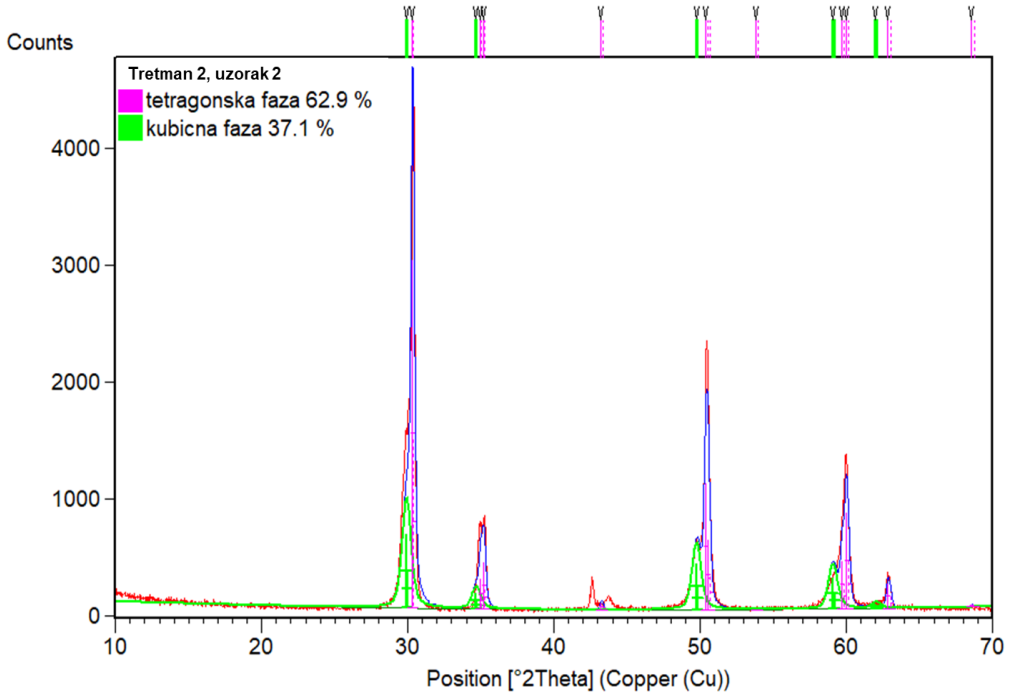
Slika 74. Grafički prikaz rendgenske difraktometrije glaziranog uzorka G1 izloženoga hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (crveni pikovi zbog amorfnosti glazure).



Slika 75. Grafički prikaz rendgenske difraktometrije poliranog uzorka P1 izloženoga hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu.



Slika 76. Grafički prikaz rendgenske difraktometrije glaziranog uzorka G5 izloženoga kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju.



Slika 77. Grafički prikaz rendgenske difraktometrije poliranog uzorka P5 izloženoga kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju.

4.3 Spektrofotometrija s kolorimetrijom

Intervali rezultata mjerenja parametara *L*, a* i b** (AS ± SD) glaziranih i poliranih uzoraka prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja te kontrolnih uzoraka na početku i kraju istraživanja prikazani su u tablicama 4. – 6. Statistička obrada rezultata spektrofotometrije s kolorimetrijom, odnosno vrijednosti parametara *L*, a* i b** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod glaziranih i poliranih uzoraka prikazana je u tablicama 7. - 12. Promjene u vrijednostima *L*, a* i b** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja nisu statistički značajne.

Tablica 4. Prikaz intervala rezultata (AS ± SD) za parametre *L*, a* i b** prije (0) i poslije (1) protokola starenja kod glaziranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORAK	AS ± SD: L^*_0	AS ± SD: a^*_0	AS ± SD: b^*_0	AS ± SD: L^*_1	AS ± SD: a^*_1	AS ± SD: b^*_1
G1	61.723 ± 0.720	2.884 ± 0.638	8.898 ± 1.193	61.07 ± 0.720	2.469 ± 0.638	7.722 ± 1.193
G2	63.026 ± 0.798	2.505 ± 0.707	7.848 ± 1.322	63.136 ± 0.798	2.569 ± 0.707	7.802 ± 1.322
G3	60.504 ± 0.752	2.357 ± 0.667	7.806 ± 1.246	59.099 ± 0.752	2.498 ± 0.667	8.581 ± 1.246
G4	62.368 ± 0.752	2.399 ± 0.667	7.306 ± 1.246	62.322 ± 0.752	2.029 ± 0.667	6.584 ± 1.246
G5	61.862 ± 0.752	2.385 ± 0.667	7.424 ± 1.246	60.64 ± 0.752	2.439 ± 0.667	6.915 ± 1.246
G6	60.499 ± 0.752	2.704 ± 0.667	8.549 ± 1.246	59.034 ± 0.752	2.616 ± 0.667	7.828 ± 1.246
G7	60.89 ± 0.752	2.496 ± 0.667	7.559 ± 1.246	60.484 ± 0.752	2.285 ± 0.667	6.918 ± 1.246
G8	61.994 ± 0.532	2.195 ± 0.471	7.238 ± 0.881	62.119 ± 0.752	1.831 ± 0.667	6.114 ± 1.246

Tablica 5. Prikaz intervala rezultata (AS ± SD) za parametre *L*, a* i b** prije (0) i poslije (1) protokola starenja kod poliranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORAK	**AS ± SD: L^*_0**	**AS ± SD: a^*_0**	**AS ± SD: b^*_0**	**AS ± SD: L^*_1**	**AS ± SD: a^*_1**	**AS ± SD: b^*_1**
P1	56.379 ± 0.782	3.404 ± 0.656	9.785 ± 1.364	57.765 ± 0.782	2.778 ± 0.656	8.471 ± 1.364
P2	56.385 ± 0.866	4.005 ± 0.727	10.074 ± 1.512	57.692 ± 0.866	3.895 ± 0.727	9.491 ± 1.512
P3	56.91 ± 0.817	4.008 ± 0.686	9.624 ± 1.425	58.143 ± 0.817	3.215 ± 0.686	8.221 ± 1.425
P4	57.151 ± 0.817	3.288 ± 0.686	9.463 ± 1.425	55.323 ± 0.817	2.513 ± 0.686	7.406 ± 1.425
P5	57.201 ± 0.817	3.217 ± 0.686	9.315 ± 1.425	55.323 ± 0.817	3.363 ± 0.686	9.222 ± 1.425
P6	56.008 ± 0.817	3.789 ± 0.686	9.9 ± 1.425	54.613 ± 0.817	3.714 ± 0.686	9.337 ± 1.425
P7	57.538 ± 0,817	3.165 ± 0.686	9.157 ± 1.425	58.388 ± 0.817	2.822 ± 0.686	8.451 ± 1.425
P8	57.054 ± 0.578	3.342 ± 0.485	9.286 ± 1.008	58.448 ± 0.817	2.938 ± 0.686	8.21 ± 1.425

Tablica 6. Prikaz intervala rezultata (AS ± SD) za parametre *L*, a* i b** na početku (0) i na kraju (1) istraživanja kod kontrolnih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORAK	**AS ± SD: L^*_0**	**AS ± SD: a^*_0**	**AS ± SD: b^*_0**	**AS ± SD: L^*_1**	**AS ± SD: a^*_1**	**AS ± SD: b^*_1**
K1	61.406 ± 0.774	4.614 ± 0.649	12.778 ± 1.276	61.259 ± 0.774	4.863 ± 0.649	13.565 ± 1.276
K2	61.897 ± 0.858	3.883 ± 0.719	11.152 ± 1.414	62.026 ± 0.858	3.982 ± 0.719	11.165 ± 1.414

Tablica 7. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *L** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod glaziranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARITMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
G1 početno mjerenje / G1 nakon protokola	0.653	0.951	3.566	1	NEMA
G2 početno mjerenje / G2 nakon protokola	0.111	0.131	3.566	1	NEMA
G3 početno mjerenje / G3 nakon protokola	1.405	1.868	3.566	0.881	NEMA
G4 početno mjerenje / G4 nakon protokola	0.045	0.061	3.566	1	NEMA
G5 početno mjerenje / G5 nakon protokola	1.222	1.624	3.566	0.958	NEMA
G6 početno mjerenje / G6 nakon protokola	1.466	1.948	3.566	0.843	NEMA
G7 početno mjerenje / G7 nakon protokola	0.406	0.541	3.566	1	NEMA
G8 početno mjerenje / G8 nakon protokola	0.125	0.166	3.566	1	NEMA

Tablica 8. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *a** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod glaziranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARITMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
G1 početno mjerenje / G1 nakon protokola	0.416	0.683	3.566	0.999	NEMA
G2 početno mjerenje / G2 nakon protokola	0.064	0.086	3.566	1	NEMA
G3 početno mjerenje / G3 nakon protokola	0.141	0.211	3.566	1	NEMA
G4 početno mjerenje / G4 nakon protokola	0.371	0.554	3.566	0.999	NEMA
G5 početno mjerenje / G5 nakon protokola	0.054	0.081	3.566	1	NEMA
G6 početno mjerenje / G6 nakon protokola	0.088	0.131	3.566	1	NEMA
G7 početno mjerenje / G7 nakon protokola	0.211	0.316	3.566	1	NEMA
G8 početno mjerenje / G8 nakon protokola	0.364	0.546	3.566	0.999	NEMA

Tablica 9. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *b** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod glaziranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARITMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
G1 početno mjerenje / G1 nakon protokola	1.177	1.034	3.566	0.999	NEMA
G2 početno mjerenje / G2 nakon protokola	0.046	0.033	3.566	1	NEMA
G3 početno mjerenje / G3 nakon protokola	0.775	0.622	3.566	0.999	NEMA
G4 početno mjerenje / G4 nakon protokola	0.722	0.581	3.566	1	NEMA
G5 početno mjerenje / G5 nakon protokola	0.511	0.409	3.566	1	NEMA
G6 početno mjerenje / G6 nakon protokola	0.721	0.578	3.566	1	NEMA
G7 početno mjerenje / G7 nakon protokola	0.641	0.515	3.566	1	NEMA
G8 početno mjerenje / G8 nakon protokola	1.124	0.902	3.566	0.999	NEMA

Tablica 10. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *L** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod poliranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARITMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
P1 početno mjerenje / P1 nakon protokola	1.386	1.859	3.566	0.942	NEMA
P2 početno mjerenje / P2 nakon protokola	1.308	1.432	3.566	0.964	NEMA
P3 početno mjerenje / P3 nakon protokola	1.232	1.509	3.566	0.978	NEMA
P4 početno mjerenje / P4 nakon protokola	1.141	1.397	3.566	0.989	NEMA
P5 početno mjerenje / P5 nakon protokola	1.878	2.31	3.566	0.633	NEMA
P6 početno mjerenje / P6 nakon protokola	1.395	1.708	3.566	0.939	NEMA
P7 početno mjerenje / P7 nakon protokola	0.851	1.041	3.566	0.999	NEMA
P8 početno mjerenje / P8 nakon protokola	1.394	1.707	3.566	0.941	NEMA

Tablica 11. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *a** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod poliranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARTMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
P1 početno mjerenje / P1 nakon protokola	0.625	0.999	3.566	0.999	NEMA
P2 početno mjerenje / P2 nakon protokola	0.111	0.144	3.566	1	NEMA
P3 početno mjerenje / P3 nakon protokola	0.793	1.157	3.566	0.998	NEMA
P4 početno mjerenje / P4 nakon protokola	0.774	1.129	3.566	0.999	NEMA
P5 početno mjerenje / P5 nakon protokola	0.145	0.212	3.566	1	NEMA
P6 početno mjerenje / P6 nakon protokola	0.074	0.108	3.566	1	NEMA
P7 početno mjerenje / P7 nakon protokola	0.342	0.499	3.566	1	NEMA
P8 početno mjerenje / P8 nakon protokola	0.404	0.589	3.566	1	NEMA

Tablica 12. Prikaz statističke obrade rezultata parametra *b** prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja kod poliranih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORCI	RAZLIKA ARITMETIČKIH SREDINA	RAZLIKA STANDARDNIH DEVIJACIJA	KRITIČNA VRIJEDNOST	P	ZNAČAJNOST
P1 početno mjerenje / P1 nakon protokola	1.314	1.011	3.566	0.999	NEMA
P2 početno mjerenje / P2 nakon protokola	0.583	0.366	3.566	1	NEMA
P3 početno mjerenje / P3 nakon protokola	1.403	0.985	3.566	0.999	NEMA
P4 početno mjerenje / P4 nakon protokola	2.057	1.443	3.566	0.985	NEMA
P5 početno mjerenje / P5 nakon protokola	0.093	0.065	3.566	1	NEMA
P6 početno mjerenje / P6 nakon protokola	0.563	0.395	3.566	1	NEMA
P7 početno mjerenje / P7 nakon protokola	0.706	0.495	3.566	1	NEMA
P8 početno mjerenje / P8 nakon protokola	1.076	0.755	3.566	0.999	NEMA

Vrijednosti ΔE, ΔL i ΔC dobivene su izračunom po CIE LAB ΔE_{2000} formuli i prikazane u obliku intervala vrijednosti (AS ± SD) za sve uzorke (Tablica 13.). Hidrotermalnom degradacijom ostvarila se veća kolorna promjena poliranih uzoraka (P1 – P4) ($\Delta E_{sred} = 2.75$) te manja glaziranih uzoraka (G1 – G4) ($\Delta E_{sred} = 1.64$) koja je ujedno statistički značajno manja od uzoraka ostalih podskupina (G5 – G8, P1 – P4, P5 – P8) (Tablica 14.). Kemijskom degradacijom poliranih uzoraka (P5 – P8) nastupila je kolorna promjena $\Delta E_{sred} = 2.65$ dok su glazirani uzorci pri istom protokolu (G5 – G8) ostvarili nešto veću kolornu promjenu $\Delta E_{sred} = 2.87$ (Tablica 14.). Kontrolni uzorci ostvarili su kolornu promjenu $\Delta E_{sred} = 2.15$ koja se statistički značajno ne razlikuje od uzoraka drugih podskupina (Tablica 14.).

Analizom ostvarenih kolornih promjena zamjećena je nešto izraženija razlika u komponenti koja definira svjetlinu uzoraka. Hidrotermalna degradacija je kod poliranih uzoraka (P1 – P4) uzrokovala prosječnu promjenu svjetline ΔL_{sred} = -1.16 koja je statistički značajno veća spram uzoraka ostalih podskupina (P5 – P8, G1 – G4, G5 – G8) (Tablica 15.). Razlike u kromatičnosti (varijacije između vrijednosti koordinata a^* i b^*) manje su izražene u odnosu na razlike u svjetlini (L^*). Tako je površinska obrada glaziranjem uz hidrotermalnu degradaciju (G1 – G4) ostvarila prosječnu promjenu u kromatičnosti ΔC_{sred} = 0.28 dok je kemijska degradacija (G5 – G8) dala veće odstupanje (ΔC_{sred} = 0.73) (Tablica 16.). Takva odstupanja uglavnom se ostvaruju po koordinati b^* (povećava se njihova vrijednost). Porast po koordinati b^* zabilježen je i kod poliranih uzoraka, osobito u podskupini izloženoj hidrotermalnoj degradaciji (P1 – P4) (ΔC_{sred} = 1.25) (Tablica 16.). Između podskupina (G1 – G4, G5 – G8, P1 – P4, P5 – P8, K1 i K2) nisu zabilježene statistički značajne razlike u kromatičnosti ΔC (Tablica 16.). Ukupno nastala odstupanja u obojenju uzoraka izloženih eksperimentalnim protokolima kao i njihova odstupanja u svjetlini i kromatičnosti prikazana su na slikama 78. – 80. Na grafovima je vidljiva značajna kolorna promjena ΔE kod uzoraka G5 – G8, P1 – P4 te P5 – P8. Parametri ΔL i ΔC značajnije su promijenjeni u podskupini P1 – P4 iako promjena u parametru ΔC nije statistički značajna.

Tablica 13. Prikaz intervala vrijednosti rezultata Δ*E*, Δ*L* i Δ*C* za glazirane (G1 – G8), polirane (P1 – P8) i kontrolne (K1, K2) uzorke (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORAK	**Δ*E* AS ± SD**	**Δ*L* AS ± SD**	**Δ*C* AS ± SD**
G1	2.057 ± 0.791	0.556 ± 1.043	0.891 ± 1.368
G2	1.526 ± 0.876	-0.088 ± 1.156	-0.025 ± 1.516
G3	2.057 ± 0.826	1.236 ± 1.090	-0.597 ± 1.429
G4	0.799 ± 0.826	0.039 ± 1.090	0.654 ± 1.429
G5	3.400 ± 0.826	1.047 ± 1.090	0.293 ± 1.429
G6	1.809 ± 0.826	1.288 ± 1.090	0.493 ± 1.429
G7	2.526 ± 0.826	0.354 ± 1.090	0.524 ± 1.429
G8	3.762 ± 0.826	-0.104 ± 1.090	0.937 ± 1.429
P1	1.905 ± 0.791	-1.272 ± 1.043	1.045 ± 1.368
P2	2.226 ±0.876	-1.200 ± 1.156	0.398 ± 1.516
P3	3.282 ± 0.826	-1.125 ± 1.090	1.223 ± 1.429
P4	3.638 ± 0.826	-1.043 ± 1.090	1.618 ± 1.429
P5	2.823 ± 0.826	1.732 ± 1.090	-0.039 ± 1.429
P6	1.774 ± 0.826	1.317 ± 1.090	0.337 ± 1.429
P7	2.303 ± 0.826	-0.772 ± 1.090	0.573 ± 1.429
P8	3.686 ± 0.826	-1.215 ± 1.090	0.851 ± 1.011
K1	1.831 ± 0.826	0.305 ± 1.090	-0.394 ± 1.429
K2	2.478 ± 0.826	-0.253 ± 1.090	-0.302 ± 1.429

Tablica 14. Statistička analiza parametra Δ*E* između skupina uzoraka s prikazom značajnosti (*One-way*-ANOVA *multiple comparison*, $P < 0.05$).

ΔE_{sred}	**KOMBINACIJE SKUPINA**	**df**	**P**
G1 – G4: **1.64**	G - H vs G - C	1	**0.002**
	G – H vs P – H	1	**0.007**
	G – H vs P – C	1	**0.03**
	G – H vs K	1	0.163
G5 – G8: **2.87**	G – C vs G – H	1	**0.002**
	G – C vs P – H	1	0.779
	G – C vs P – C	1	0.65
	G – C vs K	1	0.153
P1 – P4: **2.75**	P – H vs G – H	1	**0.007**
	P – H vs G – C	1	0.779
	P – H vs P – C	1	0.847
	P – H vs K	1	0.261
P5 – P8: **2.65**	P – C vs G – H	1	**0.029**
	P – C vs G – C	1	0.653
	P – C vs P - H	1	0.847
	P – C vs K	1	0.297
K1, K2: **2.15**	K vs G – H	1	0.163
	K vs G – C	1	0.153
	K vs P – H	1	0.261
	K vs P – C	1	0.422

G – H: glazirani uzorci – hidrotermalna degradacija; G – C: glazirani uzorci – kemijska degradacija; P – H: polirani uzorci – hidrotermalna degradacija; P – C: polirani uzorci – kemijska degradacija ; K: kontrolni uzorci.

Tablica 15. Statistička analiza parametra ΔL između skupina uzoraka s prikazom značajnosti (*One-way*-ANOVA *multiple comparison*, $P < 0.05$).

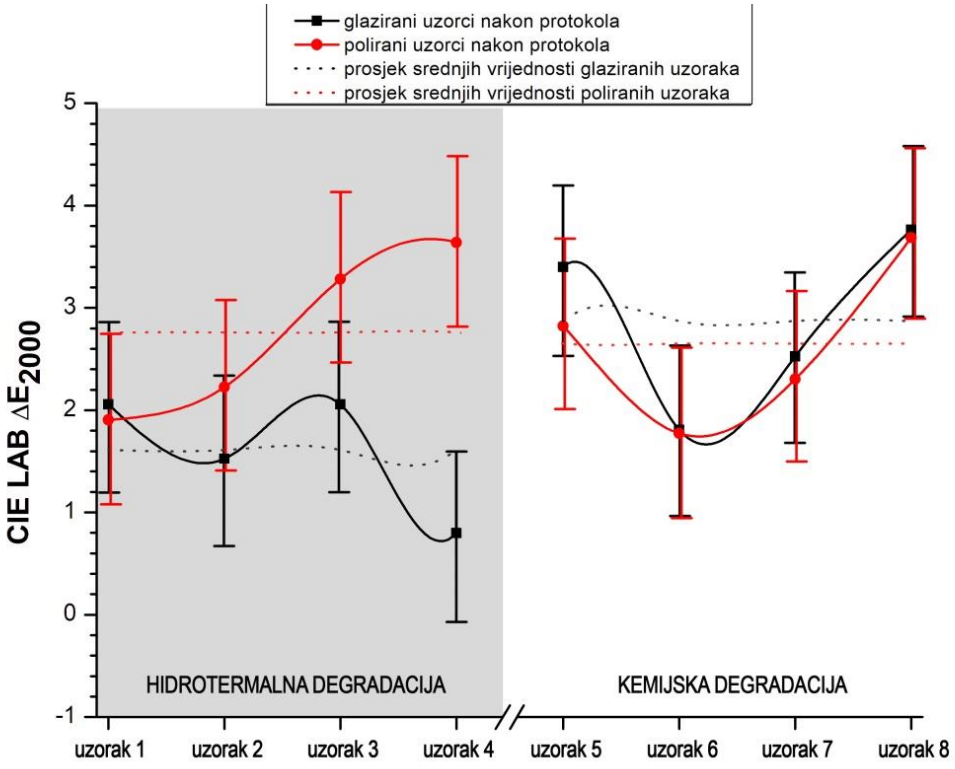
ΔL_{sred}	**KOMBINACIJE SKUPINA**	**df**	**P**
G1 – G4: **0.47**	G - H vs G - C	1	0.697
	G – H vs P – H	1	**0.036**
	G – H vs P – C	1	0.725
	G – H vs K	1	0.44
G5 – G8: **0.65**	G – C vs G – H	1	0.697
	G – C vs P – H	1	**0.0005**
	G – C vs P – H	1	0.572
	G – C vs K	1	0.408
P1 – P4: **-1.16**	P – H vs G – H	1	**0.036**
	P – H vs G – C	1	**0.0005**
	P - H vs P – C	1	**0.024**
	P – H vs K	1	0.065
P5 – P8: **0.27**	P – C vs G – H	1	0.725
	P – C vs G – C	1	0.572
	P – C vs P - H	1	**0.024**
	P – C vs K	1	0.794
K1, K2: **0.03**	K vs G – H	1	0.44
	K vs G – C	1	0.408
	K vs P – H	1	0.065
	K vs P – C	1	0.794

G – H: glazirani uzorci – hidrotermalna degradacija; G – C: glazirani uzorci – kemijska degradacija; P – H: polirani uzorci – hidrotermalna degradacija; P – C: polirani uzorci – kemijska degradacija ; K: kontrolni uzorci.

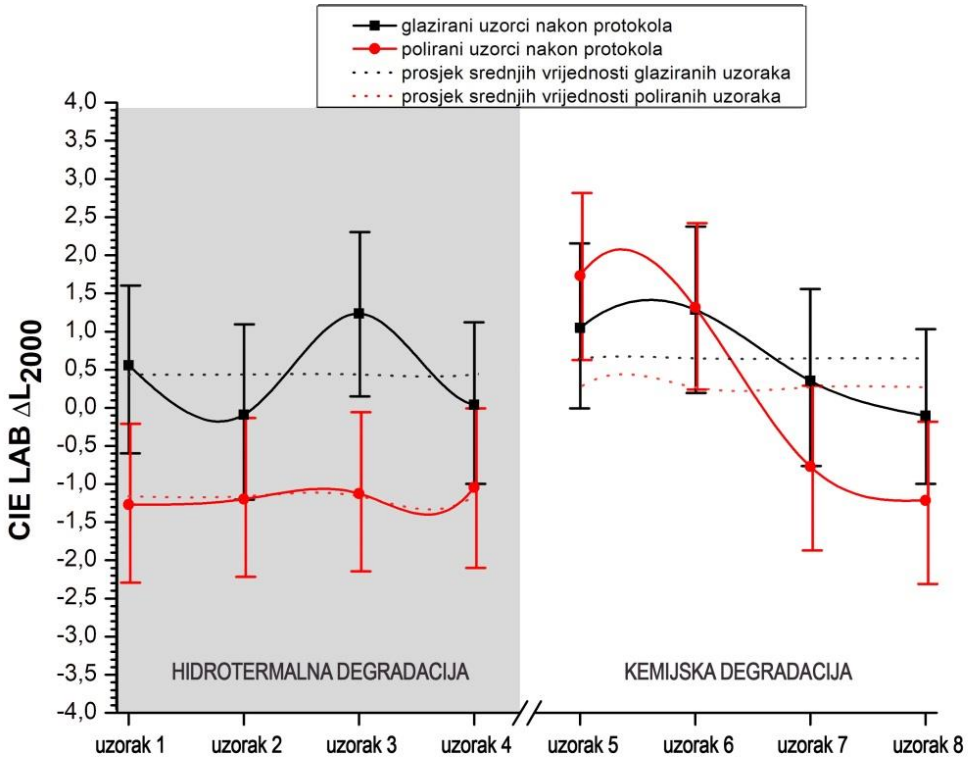
Tablica 16. Statistička analiza parametra Δ*C* između skupina uzoraka s prikazom značajnosti (*One-way*-ANOVA *multiple comparison*, $P < 0.05$).

ΔC_{sred}	**KOMBINACIJE SKUPINA**	**df**	**P**
G1 – G4: **0.28**	G - H vs G - C	1	0.66
	G – H vs P – H	1	0.197
	G – H vs P – C	1	0.787
	G – H vs K	1	0.347
G5 – G8: **0.73**	G – C vs G – H	1	0.66
	G – C vs P – H	1	0.483
	G – C vs P – H	1	0.855
	G – C vs K	1	0.321
P1 – P4: **1.25**	P – H vs G – H	1	0.197
	P – H vs G – C	1	0.499
	P – H vs P – C	1	0.344
	P – H vs K	1	0.05
P5 – P8: **0.43**	P – C vs G – H	1	0.787
	P – C vs G – C	1	0.855
	P – C vs P - H	1	0.339
	P – C vs K	1	0.261
K1, K2: **-0.35**	K vs G – H	1	0.347
	K vs G – C	1	0.321
	K vs P – H	1	0.05
	K vs P – C	1	0.261

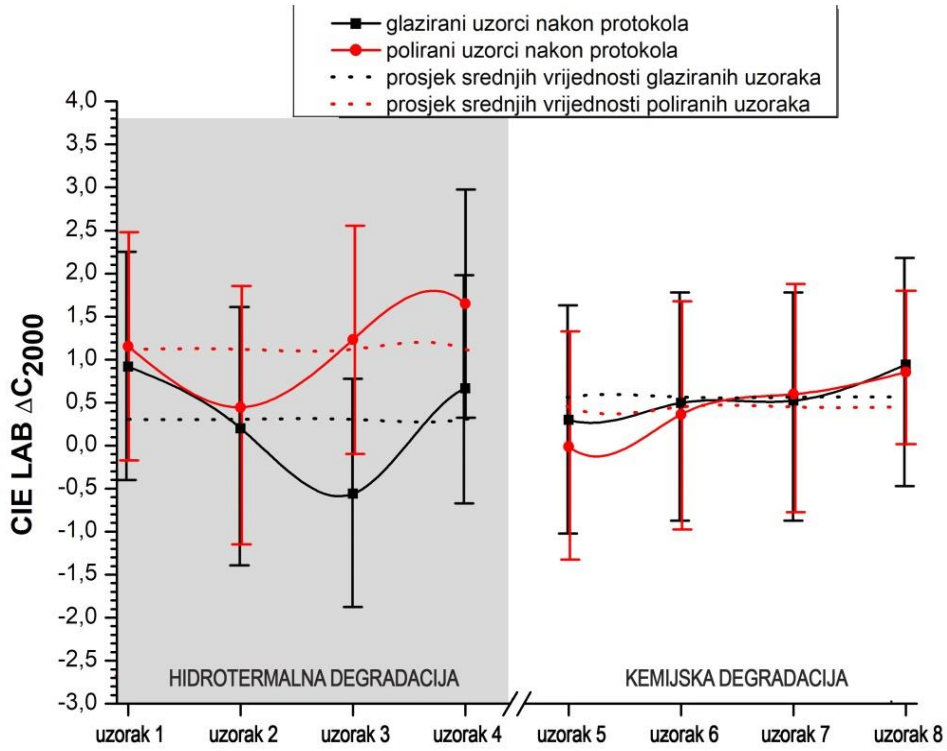
G – H: glazirani uzorci – hidrotermalna degradacija; G – C: glazirani uzorci – kemijska degradacija; P – H: polirani uzorci – hidrotermalna degradacija; P – C: polirani uzorci – kemijska degradacija ; K: kontrolni uzorci.



Slika 78. Grafički prikaz intervala vrijednosti ΔE (AS ± SD) nakon protokola starenja za glazirane i polirane uzorke.



Slika 79. Grafički prikaz intervala vrijednosti ΔL (AS ± SD) nakon protokola starenja za glazirane i polirane uzorke.



Slika 80. Grafički prikaz intervala vrijednosti Δ*C* (AS ± SD) nakon protokola starenja za glazirane i polirane uzorke.

U tablici 17. prikazani su intervali rezultata mjerenja (AS ± SD) parametara translucencije prije (TP_0) i poslije (TP_1) eksperimentalnih protokola starenja glaziranih, poliranih i kontrolnih uzoraka za debljinu uzoraka 1.5 mm ± 5 %. Intervali vrijednosti (AS ± SD) parametra translucencije (TP) svih uzoraka prije (TP_0) i poslije (TP_1) eksperimentalnih protokola pokazuju ujednačene rezultate bez statističke značajnosti (Tablica 17.). Hidrotermalna degradacija u autoklavu i kemijska degradacija u korozivnome mediju nisu statistički značajno utjecale na parametar translucencije unutar ispitivanih podskupina iako je promjena TP (ΔTP) u vidu smanjenja veća kod poliranih (ΔTP_{sred} od -0.96 do -0.5) u odnosu na glazirane uzorke (ΔTP_{sred} od -0.42 do -0.07) (Tablica 17.).

Tablica 17. Prikaz intervala rezultata (AS ± SD) za parametar TP prije (0) i poslije (1) protokola starenja kod glaziranih, poliranih i kontrolnih uzoraka (Tukey test s 95 %-tnom značajnosti, $P < 0.05$).

UZORAK	AS ± SD: TP_0	AS ± SD: TP_1	ΔTP_{sred}	P
G1	7.63 ± 0.666	7.617 ± 0.666	**-0.07**	1.000
G2	7.784 ± 0.738	7.774 ± 0.738		
G3	7.392 ± 0.695	7.142 ± 0.695		
G4	6.849 ± 0.695	6.84 ± 0.695		
G5	7.842 ± 0.695	7.12 ± 0.695	**-0.42**	1.000
G6	7.477 ± 0.695	7.25 ± 0.695		
G7	7.45 ± 0.695	7.116 ± 0.695		
G8	7.365 ± 0.695	6.912 ± 0.695		
P1	7.391 ± 0.675	7.254 ± 0.675	**-0.93**	0.29
P2	8.044 ± 0.748	6.661 ± 0.748		
P3	8.296 ± 0.705	7.239 ± 0.705		
P4	7.837 ± 0.705	6.683 ± 0.705		
P5	8.007 ± 0.705	7.317 ± 0.705	**-0.5**	0.403
P6	7.501 ± 0.705	6.896 ± 0.705		
P7	7.483 ± 0.705	7.736 ± 0.705		
P8	8.021 ± 0.705	7.031 ± 0.705		
K1	8.027 ± 0.705	7.981 ±0.705	**-0.16**	1.000
K2	7.651 ± 0.705	7.374 ± 0.705		

4.4 Sjaj površine uzoraka

Mjerenja sjaja površine uzoraka prije protokola starenja pokazuju da glazirani uzorci (G1 – G8) imaju statistički značajno veću srednju vrijednost sjaja površine (AS = 22.26 GU) od poliranih uzoraka (P1 – P8) (AS = 19.77 GU; $P < 0.05$) (Tablice 18. – 20.). Nakon protokola starenja došlo je do statističkoga značajnoga smanjenja vrijednosti sjaja površine kod obje skupine uzoraka (glazirani AS = 18.54 GU; polirani AS = 14.89 GU). Ovisno o vrsti provedenoga protokola starenja kod glaziranih uzoraka, veća srednja promjena sjaja (ΔG) nastupila je u podskupini izloženoj kemijskoj degradaciji (G5 – G8): ΔG_{sred} = -4.38 GU u odnosu prema hidrotermalnoj degradaciji (G1 – G4): ΔG_{sred}= -3.08 GU (Tablica 20.).

Kod poliranih uzoraka nastupilo je približno jednako smanjenje sjaja površine pri oba protokola starenja (srednja promjena sjaja nakon hidrotermalne degradacije (P1 – P4) iznosila je ΔG_{sred} = -4.65 GU, a nakon kemijske degradacije (P5 – P8) ΔG_{sred} = -4,97 GU) (Tablica 20.). Kontrolni uzorci imaju nizak sjaj od početka istraživanja jer nisu površinski obrađivani, a srednja promjena sjaja ΔG_{sred} = -1,37 GU nije statistički značajna (Tablica 20., Slika 81.).

Tablica 18. Prikaz vrijednosti rezultata sjaja površine na početku istraživanja (ANOVA analiza varijance, 95 %-tni interval pouzdanosti, P < 0.05).

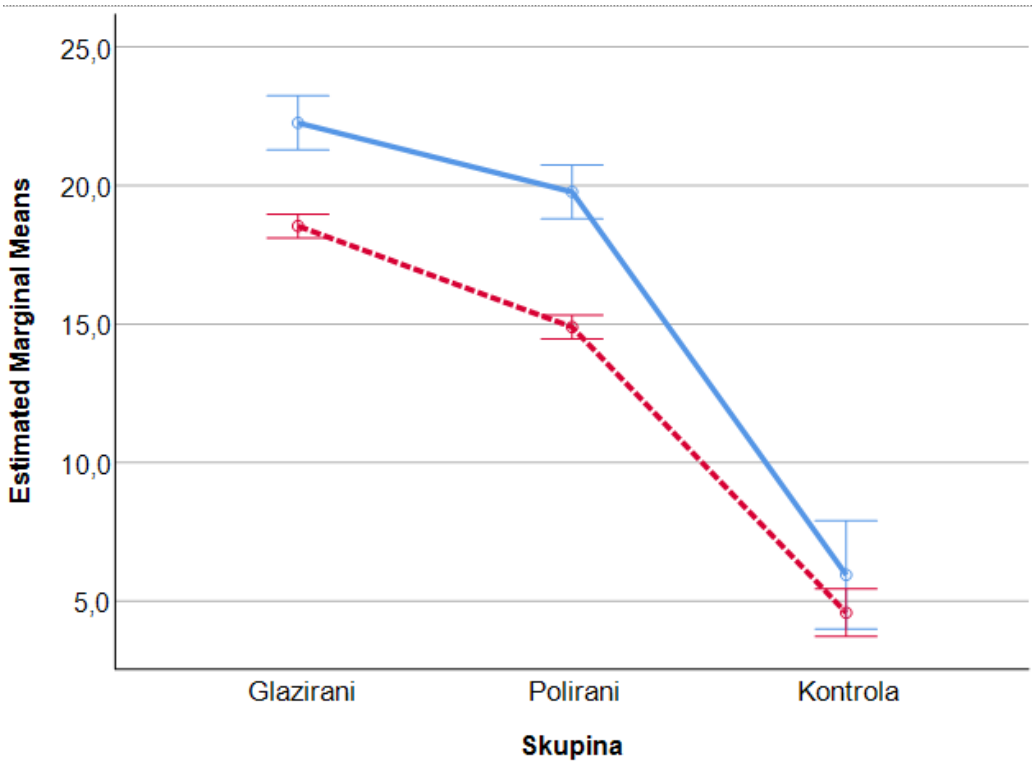
		N	Aritmetička sredina (GU)	SD	Stand. pogreška procjene	95 %-tni interval pouzdanosti		Min	Max
						Donja granica	Gornja granica		
Mjerenje sjaja - početno mjerenje	G1 – G8	80	22.26	2.43	0.27	21.72	22.80	18.32	31.25
	P1 – P8	80	19.77	6.15	0.69	18.40	21.14	10.00	31.11
	K1, K2	20	5.95	0.41	0.09	5.76	6.14	5.34	6.61
Mjerenje sjaja - završno mjerenje	G1 – G8	80	18.54	2.31	0.26	18.02	19.05	13.56	23.79
	P1 – P8	80	14.89	1.76	0.20	14.50	15.29	11.87	18.39
	K1, K2	20	4.58	0.36	0.08	4.42	4.75	3.92	5.28

Tablica 19. Prikaz statističke analize rezultata mjerenja sjaja površine na početku i nakon starenja između skupina uzoraka (Bonferroni test s 95 %-tnim intervalom pouzdanosti, P < 0.05).

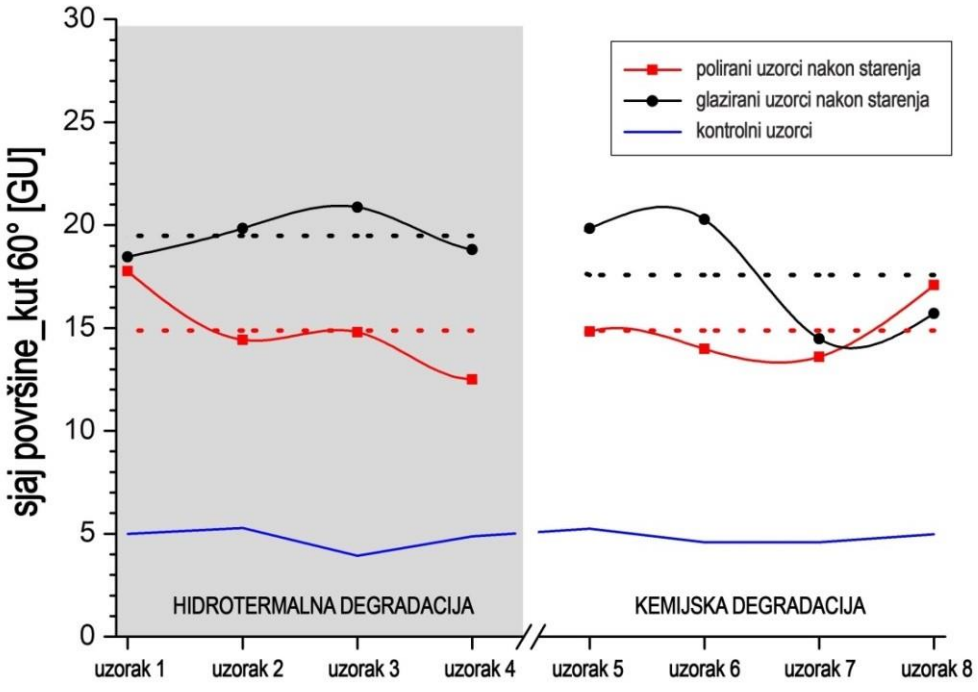
Zavisna varijabla			**Razlika aritmetičkih sredina (GU)**	**Stand. pogreška procjene**	**P**	**95 %-tni interval pouzdanosti**	
						Donja granica	**Gornja granica**
Mjerenje sjaja - početno mjerenje	G1 – G8	P1 – P8	2.49	0.70	0.001	0.80	4.18
		K1, K2	16.31	1.11	< 0.001	13.64	18.98
	P1 – P8	G1 – G8	-2.49	0.70	0.001	-4.18	-0.80
		K1, K2	13.82	1.11	< 0.001	11.15	16.49
	K1, K2	G1 – G8	-16.31	1.11	0,000	-18.98	-13.64
		P1 – P8	-13.82	1.11	< 0.001	-16.49	-11.15
Mjerenje sjaja - završno mjerenje	G1 – G8	P1 – P8	3.64	0.31	< 0.001	2.90	4.39
		K1, K2	13,,95	0.49	< 0.001	12.78	15.13
	P1 – P8	G1 – G8	-3.64	0.31	< 0.001	-4.39	-2.90
		K1, K2	10.31	0,49	< 0.001	9.13	11.48
	K1, K2	G1 – G8	-13.95	0.49	< 0.001	-15.13	-12.78
		P1 – P8	-10.31	0.49	< 0.001	-11.48	-9.13

Tablica 20. Prikaz statističke analize rezultata za podskupine ovisno o provedenom protokolu starenja (*One-way*-ANOVA, P < 0.05).

UZORCI	**POČETAK AS ± SD (GU)**	**PROTOKOL**	**KRAJ AS ± SD (GU)**	**ΔG_{sred} (GU)**	**P**
G1 – G4	22.55 ± 2.13	Hidrotermalna degradacija	19.49 ± 1.36	-3.06	< 0.001
G5 – G8	21.96 ± 2.73	Kemijska degradacija	17.58 ± 3.27	-4.38	< 0.001
P1 – P4	19.43 ± 6.49	Hidrotermalna degradacija	14.78 ± 1.87	-4.65	< 0.001
P5 – P8	19.96 ± 5.96	Kemijska degradacija	14.99 ± 1.66	-4.7	< 0.001
K1, K2	5.95 ± 0.41	Nije provedeno starenje	4.58 ± 0.36	-1.37	0.263



Slika 81. Box-plot dijagram intervala rezultata (AS ± SD) mjerenja sjaja glaziranih i poliranih uzoraka te kontrole prije (plavi graf) i poslije (crveni graf) protokola starenja.



Slika 82. Grafički prikaz ostvarene razlike sjaja uzoraka ovisno o protokolu starenja nastao nakon izvršenih 10 mjerenja (isprekidane linije predstavljaju prosjek srednjih vrijednosti sjaja).

4.5 Površinska hrapavost uzoraka

Aritmetičke sredine parametara hrapavosti R_a i R_z na poliranim uzorcima P3 i P6 poslije eksperimentalnih protokola starenja viših su vrijednosti u odnosu na ostvarene vrijednosti prije provedenih protokola starenja (Tablica 21.). Statistička analiza *One-way*-ANOVA-om (Tablica 23.) pokazala je statistički značajno povećanje procijenjenih standardnih odstupanja parametara hrapavosti R_a i R_z na uzorku P6.

Tablica 21. Prikaz vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z poliranih uzoraka prije i poslije protokola starenja.

Mjerenje br.	**Polirani uzorci prije starenja**				**Polirani uzorci nakon starenja**			
	Uzorak P3		**Uzorak P6**		**Uzorak P3 staren u autolavu**		**Uzorak P6 staren u kiselini**	
	R_a (µm)	R_z (µm)	R_a (µm)	R_z (µm)	R_a (µm)	R_z (µm)	R_a (µm)	R_z (µm)
1.	0.73	4.50	0.52	3.26	0.71	4.39	0.70	4.48
2.	0.56	3.77	0.55	3.64	0.65	4.45	0.66	4.16
3.	0.71	4.19	0.53	3.67	0.58	3.90	0.68	43.2
4.	0.70	4.11	0.56	3.68	0.62	4.32	0.63	3.96
5.	0.62	3.83	0.54	3.50	0.69	4.47	0.64	3.65
6.	0.61	3.86	0.58	3.66	0.63	3.89	0.58	3.91
7.	0.67	3.84	0.60	3.78	0.63	4.20	0.64	3.75
8.	0.57	3.22	0.57	3.41	0.72	4.40	0.63	39.3
9.	0.69	4.45	0.65	4.16	0.66	4.28	0.55	3.84
10.	0.67	4.52	0.54	3.70	0.69	4.75	0.59	3.41
$\overline{Ra}, \overline{Rz}$	0.65	4.03	0.56	3.65	0.66	4.31	0.63	3.94
s, nm	59	408	39	239	44	260	46	316

Ostvarene aritmetičke sredine rezultata mjerenja parametara hrapavosti R_a i R_z na glaziranom uzorku G3 bilježe niže vrijednosti nakon protokola starenja. Kod glaziranog uzorka G6 prisutan je porast vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z nakon protokola starenja (Tablica 22.).

Statistička analiza *One-way*-ANOVA-om (Tablica 23.) pokazala je statistički značajno smanjenje procijenjenih standardnih odstupanja parametra hrapavosti R_a na glaziranom uzorku G3, te statistički značajno povećanje procijenjenih standardnih odstupanja parametara hrapavosti R_a i R_z na glaziranom uzorku G6.

Tablica 22. Prikaz vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z glaziranih uzoraka prije i poslije protokola starenja.

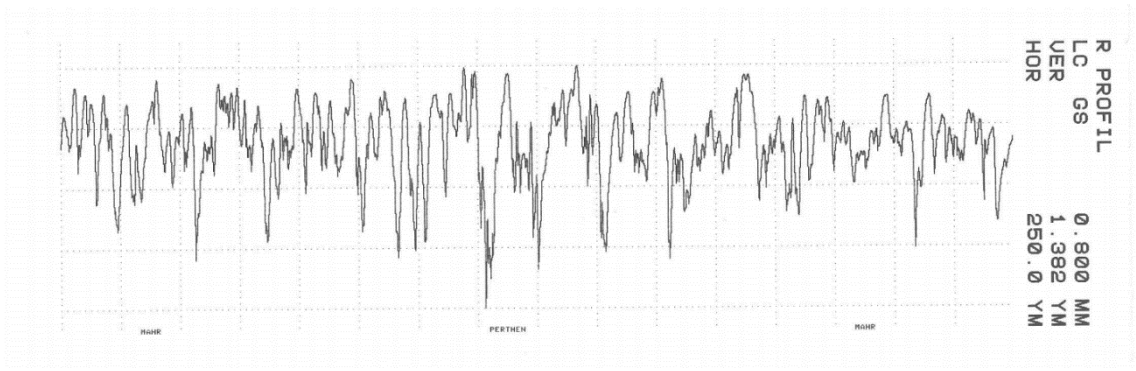
Mjerenje br.	**Glazirani uzorci prije starenja**				**Glazirani uzorci nakon starenja**			
	Uzorak G3		**Uzorak G6**		**Uzorak G3 staren u autoklavu**		**Uzorak G6 staren u kiselini**	
	$\boldsymbol{R_a}$ (µm)	$\boldsymbol{R_z}$ (µm)	$\boldsymbol{R_a}$ (µm)	$\boldsymbol{R_z}$ (µm)	$\boldsymbol{R_a}$ (µm)	$\boldsymbol{R_z}$ (µm)	$\boldsymbol{R_a}$ (µm)	$\boldsymbol{R_z}$ (µm)
1.	1.05	3.72	1.01	3.35	0.52	1.83	1.71	5.61
2.	0.64	2.43	1.16	3.18	0.47	1.79	1.24	3.44
3.	0.92	3.80	1.16	3.93	0.53	2.07	1.35	3.90
4.	0.78	2.67	0.76	2.87	0.71	4.27	1.13	3.50
5.	0.82	2.94	0.79	2.72	0.70	2.54	1.06	3.41
6.	0.95	3.76	0.83	3.33	0.64	2.98	0.86	3.11
7.	1.22	4.89	0.89	3.03	0.88	3.28	1.22	3.64
8.	0.68	2.31	0.89	2.92	0.66	2.66	1.38	4.74
9.	0.86	2.49	0.97	3.12	0.76	3.23	1.42	4.44
10.	0.64	2.24	0.82	3.19	0.89	2.93	1.26	4.46
$\overline{Ra}, \overline{Rz}$	0.86	3.13	0.93	3.16	0.68	2.76	1.26	4.03
s, nm	187	876	144	335	144	759	228	773

Tablica 23. Statistička obrada rezultata parametara hrapavosti R_a i R_z prije i poslije protokola starenja za uzorke G3, G6, P3 i P6. (*One-way*-ANOVA, P < 0.05).

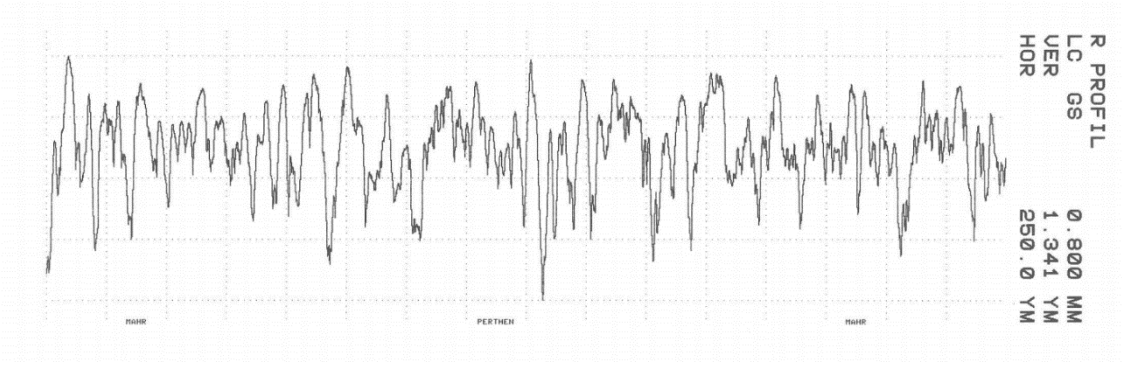
UZORAK	**PROTOKOL**	R_a **AS ± SD prije**	R_a **AS ± SD poslije**	**P**	R_z **AS ± SD prije**	R_z **AS ± SD poslije**	**P**
G3	HD	0.86 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.03	3.13 ± 0.77	2.76 ± 0.58	0.33
G6	CD	0.93 ± 0.02	1.26 ± 0.05	0.001	3.16 ± 0.11	4.03 ± 0.6	0.005
P3	HD	0.65 ± 0.004	0.66 ± 0.01	0.834	4.03 ± 0.17	4.31 ± 0.07	0.09
P6	CD	0.56 ± 0.001	0.63 ± 0.02	0.003	3.65 ± 0.06	3.94 ± 0.1	0.03

HD: hidrotermalna degradacija, CD: kemijska degradacija.

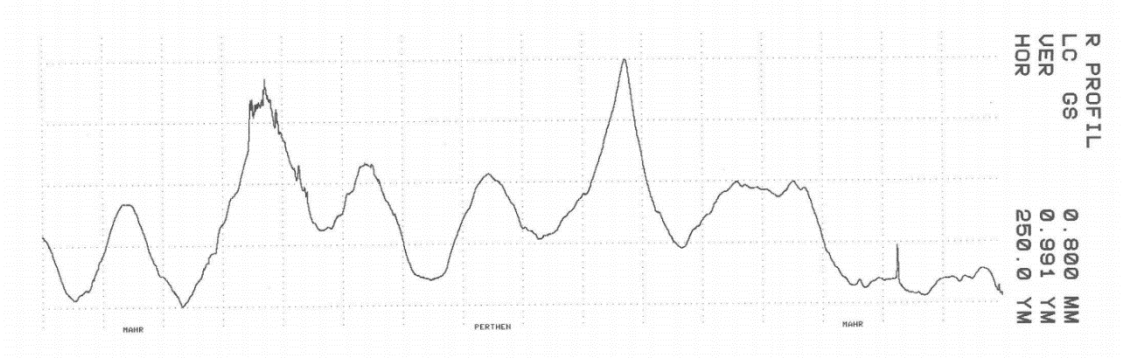
Kontrolni uzorak se nije analizirao profilometrijom jer nije podlegao završnoj obradi površine. Na slikama 83. – 86. prikazani su karakteristični profili hrapavosti na mjernim uzorcima.



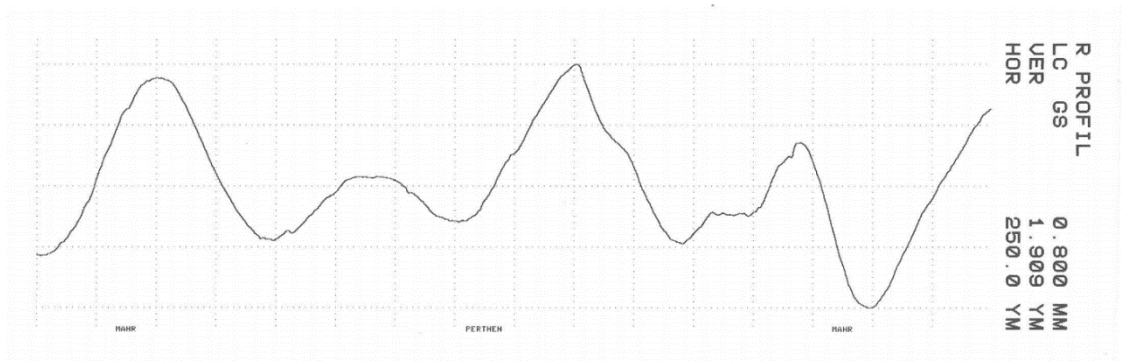
Slika 83. Profil hrapavosti na poliranom uzorku P3.



Slika 84. Profil hrapavosti na poliranom uzorku P6.



Slika 85. Profil hrapavosti na glaziranom uzorku G3.



Slika 86. Profil hrapavosti na glaziranom uzorku G6.

4.6 Tvrdoća uzoraka

U tablici 24. prikazana je statistička obrada vrijednosti tvrdoće glaziranih i poliranih uzoraka te kontrolnoga uzorka na početku istraživanja. Rezultati su pokazali niže vrijednosti aritmetičkih sredina tvrdoće glaziranih uzoraka (HV0.5 = 572.48, HV1 = 569.75) u odnosu na polirane (HV1 = 1602.13) i kontrolni uzorak (HV1 = 1706.50).

Statistička analiza rezultata tvrdoće glaziranih uzoraka prije i poslije protokola starenja prikazana je u tablici 25. Nema statistički značajne razlike u tvrdoći uzoraka pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (uzorci G1 i G3) pri obje primjenjene sile (F = 4.903 N, F = 9.807 N), dok uzorci izloženi kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (uzorci G5 i G7) pokazuju statistički značajnu razliku tvrdoće prije i poslije protokola starenja ($P < 0.05$) pri obje primjenjene sile (F = 4.903 N, F = 9.807 N).

Statistička analiza rezultata tvrdoće poliranih uzoraka prije i poslije protokola starenja prikazana je u tablici 26. Utvrđeno je statistički značajno smanjenje vrijednosti tvrdoće uzoraka izloženih hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (uzorci P1 i P3), kao i kod uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (uzorci P5 i P7), u odnosu na početna mjerenja ($P < 0.05$) pri primjenjenoj sili (F = 9.807 N).

U kontrolnom uzorku nije došlo do statistički značajne promjene vrijednosti tvrdoće pri primjenjenoj sili F = 9.807 N, što pokazuje tablica 27. Na slikama 87. – 92. grafički su, pomoću Boxovih i Whiskerovih plotova, prikazane razlike u vrijednostima tvrdoće glaziranih i poliranih uzoraka na početku i nakon eksperimentalnih protokola starenja.

Tablica 24. Prikaz rezultata tvrdoće uzoraka prije protokola starenja (ANOVA - analiza varijance).

Skupina		N	AS	SD	Min	Max	Percentila		
							25	50 Medijan	75
Glazirani	Početno mjerenje HV0.5	40	572.48	48.726	487	672	537.25	565.00	610.25
	Početno mjerenje HV1	40	569.75	41.040	508	690	541.75	557.00	597.00
Polirani	Početno mjerenje HV1	40	1602.13	152.595	1306	1844	1477.00	1612.50	1729.25
Kontrola	Početno mjerenje HV1	10	1706.50	96.182	1562	1890	1646.25	1703.50	1745.75

Tablica 25. Statistička analiza rezultata tvrdoće glaziranih uzoraka prije i poslije protokola starenja (Wilcoxonov test, $P < 0.05$).

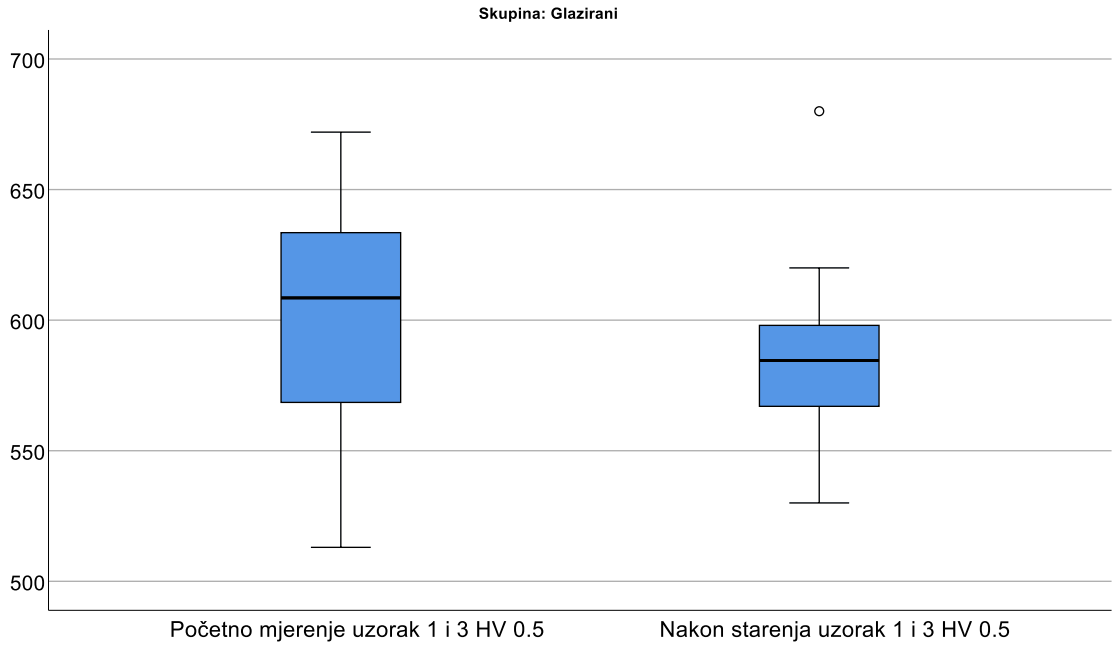
	Glazirani							**Z**	**P**
	AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**		
Početno mjerenje uzorci G1 i G3 HV0.5	603.20	44.53	513.00	672.00	608.50	568.50	633.50	-1.57	0.117
Nakon starenja uzorci G1 i G3 HV0.5	582.65	33.10	530.00	680.00	584.50	567.00	598.00		
Početno mjerenje uzorci G1 i G3 HV1	569.65	49.87	508.00	690.00	552.00	538.00	590.50	-0.805	0.421
Nakon starenja uzorci G1 i G3 HV1	572.45	26.42	508.00	615.00	579.00	553.00	593.00		
Početno mjerenje uzorci G5 i G7 HV0.5	569.85	31.15	523.00	633.00	561.50	547.00	594.00	-2.951	0.003
Nakon starenja uzorci G5 i G7 HV0.5	537.70	30.96	483.00	586.00	542.00	514.00	560.00		
Početno mjerenje uzorci G5 i G7 HV1	541.75	30.05	487.00	605.00	544.00	518.50	562.00	-2.46	0.014
Nakon starenja uzorci G5 i G7 HV1	563.95	36.39	503.00	626.00	567.50	542.00	591.00		

Tablica 26. Statistička analiza rezultata tvrdoće poliranih uzoraka prije i poslije protokola starenja (Wilcoxonov test, $P < 0.05$) .

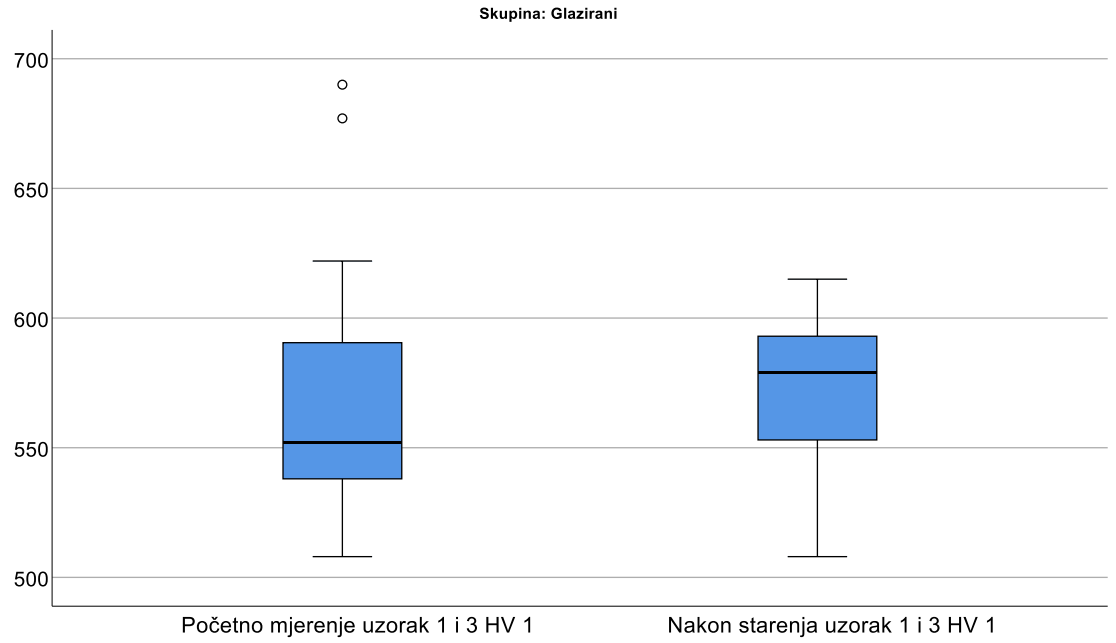
	Polirani							**Z**	**P**
	AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**		
Početno mjerenje uzorci P1 i P3 HV1	1598.50	173.08	1306.00	1844.00	1612.50	1462.00	1750.00	-2.84	0.005
Nakon starenja uzorci P1 i P3 HV1	1440.75	92.12	1289.00	1583.00	1397.00	1371.50	1532.50		
Početno mjerenje uzorci P5 i P7 HV1	1605.75	133.46	1329.00	1812.00	1614.50	1532.50	1692.00	-3.08	0.002
Nakon starenja uzorci P5 i P7 HV1	1430.75	131.24	1196.00	1669.00	1427.00	1317.50	1552.00		

Tablica 27. Statistička analiza rezultata tvrdoće kontrolnoga uzorka na početku i na kraju istraživanja (Wilcoxonov test, $P < 0,05$).

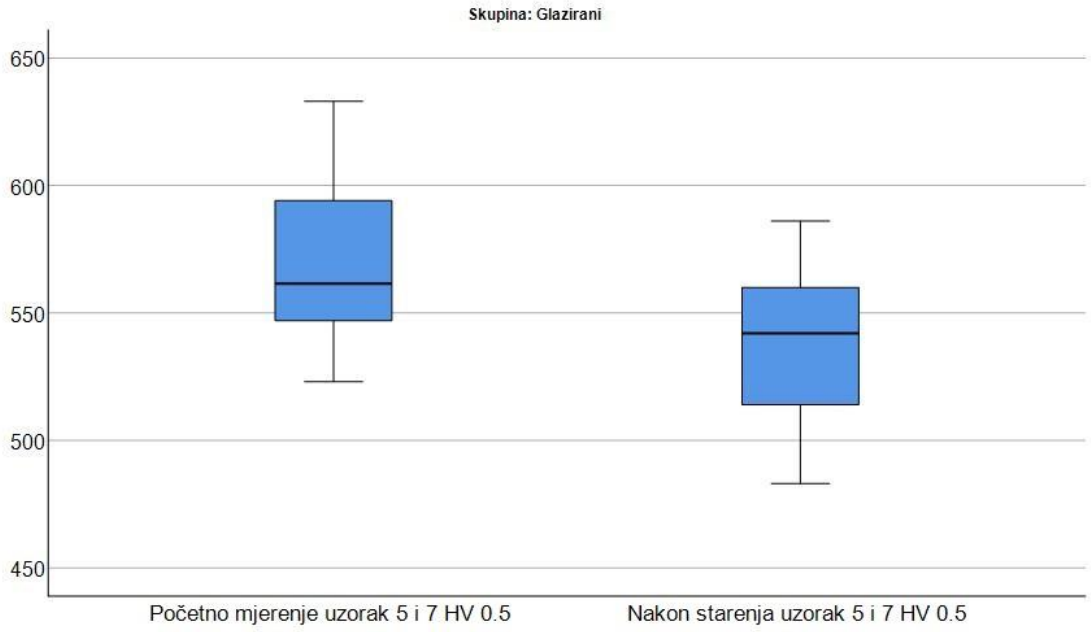
	Kontrola							**Z**	**P**
	AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**		
Početno mjerenje HV1	1706.50	96.18	1562.00	1890.00	1703.50	1647.00	1715.00	-1.18	0.237
Završno mjerenje HV1	1702.30	114.25	1542.00	1890.00	1692.50	1636.00	1790.00		



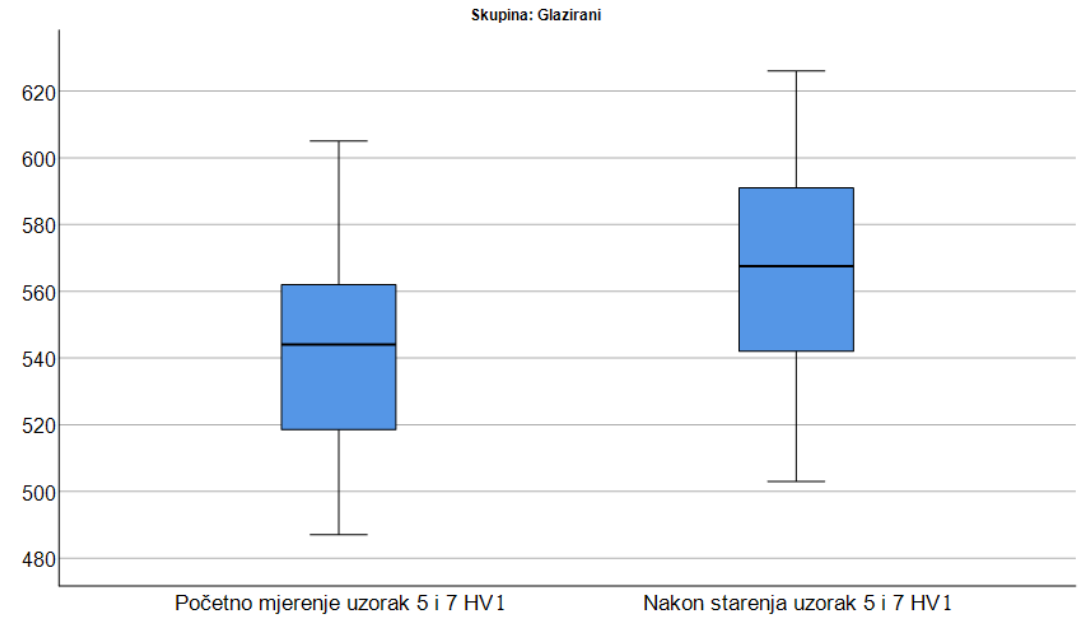
Slika 87. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV0.5) za glazirane uzorke pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu.



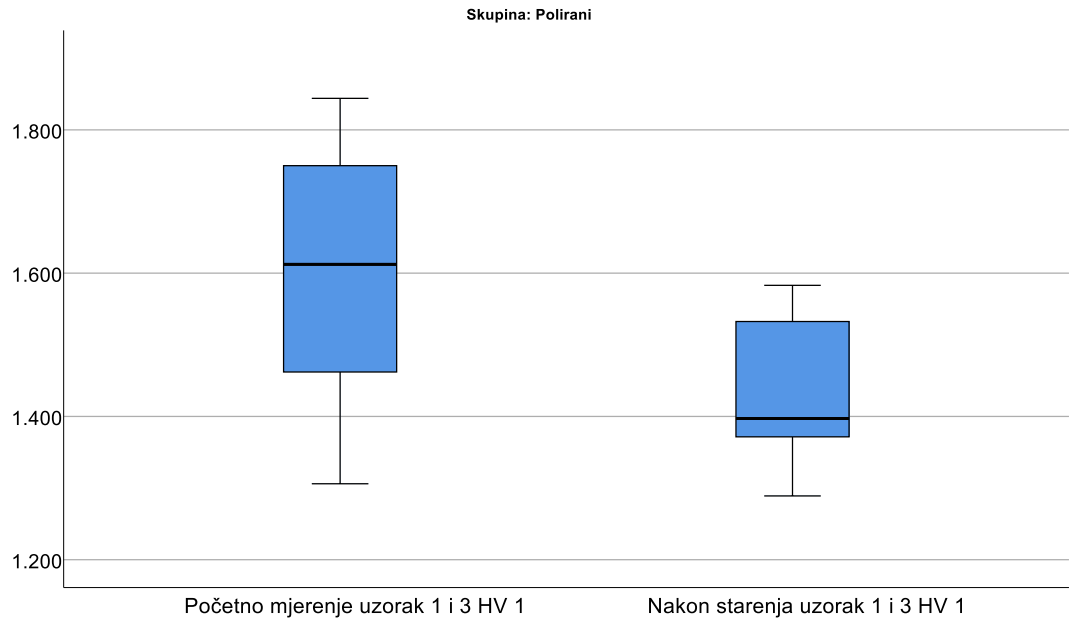
Slika 88. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV1) za glazirane uzorke pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu.



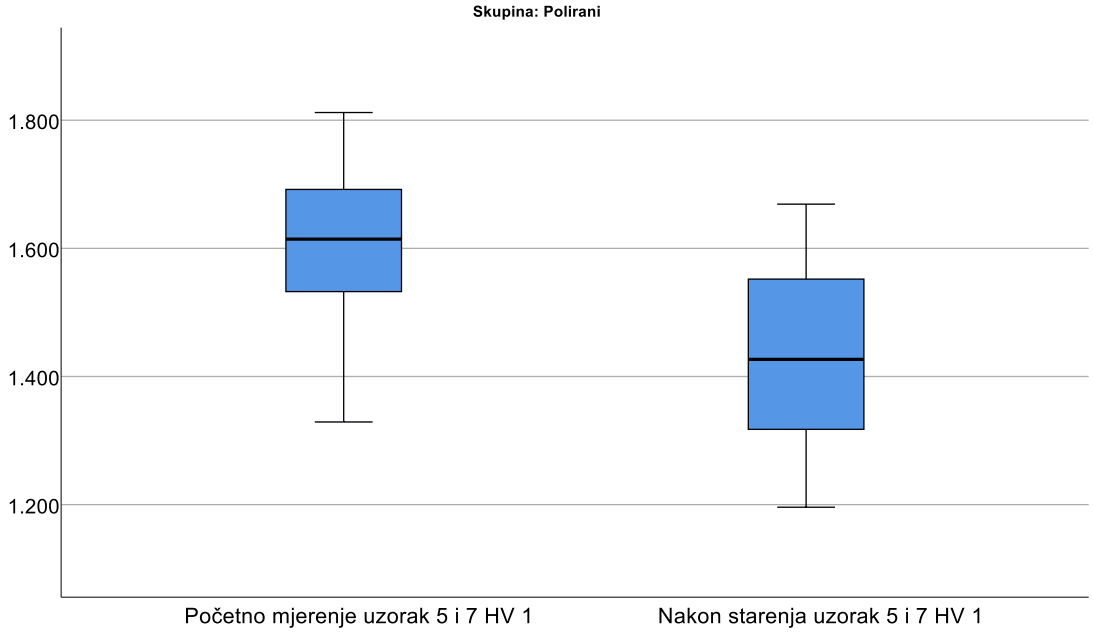
Slika 89. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV0.5) za glazirane uzorke pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju.



Slika 90. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV1) za glazirane uzorke pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju.



Slika 91. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV1) za polirane uzorke pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu.



Slika 92. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata tvrdoće (HV1) za polirane uzorke pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju.

4.7 Savojna čvrstoća uzoraka

Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće uzoraka prikazani su u tablicama 28., 30. i 32. Rezultati ispitivanja pokazuju da su vrijednosti mjerenja savojne čvrstoće glaziranih i poliranih uzoraka veće na početku istraživanja nego nakon provedenoga protokola starenja, međutim te razlike nisu statistički značajne ($P < 0.05$). Isto tako, nema statistički značajne razlike u vrijednostima savojne čvrstoće kod uzoraka pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu i pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju. Rezultati savojne čvrstoće kontrolnoga uzorka u usporedbi s vrijednostima glaziranih i poliranih uzoraka prije i poslije protokola starenja također nisu statistički značajne. Vrijednosti sila pri kojima nastupa lom uzoraka te statističke značajnosti između njih prikazane su u tablicama 29. i 31. Točka loma za glazirane uzorke na početku istraživanja je na 990.91 N, nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu je pri 678.57 N, a nakon kemijske degradacije u korozivnome mediju je pri 800.72 N. Točka loma za polirane uzorke na početku istraživanja je na 1099.24 N, nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu je pri 1098.46 N, a nakon kemijske degradacije u korozivnome mediju pri 968.35 N. Problem u ovome dijelu istraživanja je mali broj uzoraka, tj. mjerenje bi se trebalo ponoviti na većem broju uzoraka. Na slici 93. grafički su prikazane razlike u vrijednostima savojne čvrstoće između skupina koje nisu statistički značajne ($P < 0.05$).

Tablica 28. Statistička analiza rezultata savojne čvrstoće glaziranih uzoraka na početku i nakon protokola starenja (ANOVA - analiza varijance).

		AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**	**P**
G – 0	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	340.85	29.18	320.22	361.49	340.85	320.22	361.49	0.355
G – A	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	290.52	64.86	220.56	376.42	282.56	246.31	334.73	
G – 0	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	340.85	29.18	320.22	361.49	340.85	320.22	361.49	0.235
G – K	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	287.47	93.17	211.69	413.39	262.39	217.08	357.85	

G – 0: nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće glaziranih uzoraka; G –A: savojna čvrstoća glaziranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; G – K: savojna čvrstoća glaziranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju.

Tablica 29. Statistička analiza vrijednosti sile pri kojoj nastupa lom (točka loma) za glazirane uzorke prije i poslije protokola starenja (ANOVA – analiza varijance).

		AS	SD	Min	Max	Medijan	Percentila 25	Percentila 75	P
G – 0	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	990.91	101.32	919.26	1062.55	990.91	919.26	1062.55	0.064
G – A	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	678.57	195.26	489.48	874.45	675.17	511.41	845.72	
G – 0	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	990.91	101.32	919.26	1062.55	990.91	919.26	1062.55	0.355
G – K	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	800.72	306.65	533.28	1224.83	722.39	579.82	1021.62	

G – 0: nulto/početno mjerenje sile pri kojoj nastupa lom glaziranih uzoraka (točke loma); G – A: točka loma glaziranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; G – K: točka loma glaziranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju.

Tablica 30. Statistička analiza rezultata savojne čvrstoće poliranih uzoraka na početku i nakon protokola starenja (ANOVA – analiza varijance).

		AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**	**P**
P – 0	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	420.56	73.30	368.73	472.39	420.56	368.73	472.39	0.564
P – A	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	366.16	91.48	260.54	420.46	417.49	260.54	420.46	
P – 0	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	420.56	73.30	368.73	472.39	420.56	368.73	472.39	0.643
P – K	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	355.77	133.68	189.36	507.27	363.24	257.41	454.14	

P – 0: nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće poliranih uzoraka; P – A: savojna čvrstoća poliranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; P – K: savojna čvrstoća poliranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju.

Tablica 31. Statistička analiza vrijednosti sile pri kojoj nastupa lom (točka loma) za polirane uzorke prije i poslije protokola starenja (ANOVA – analiza varijance).

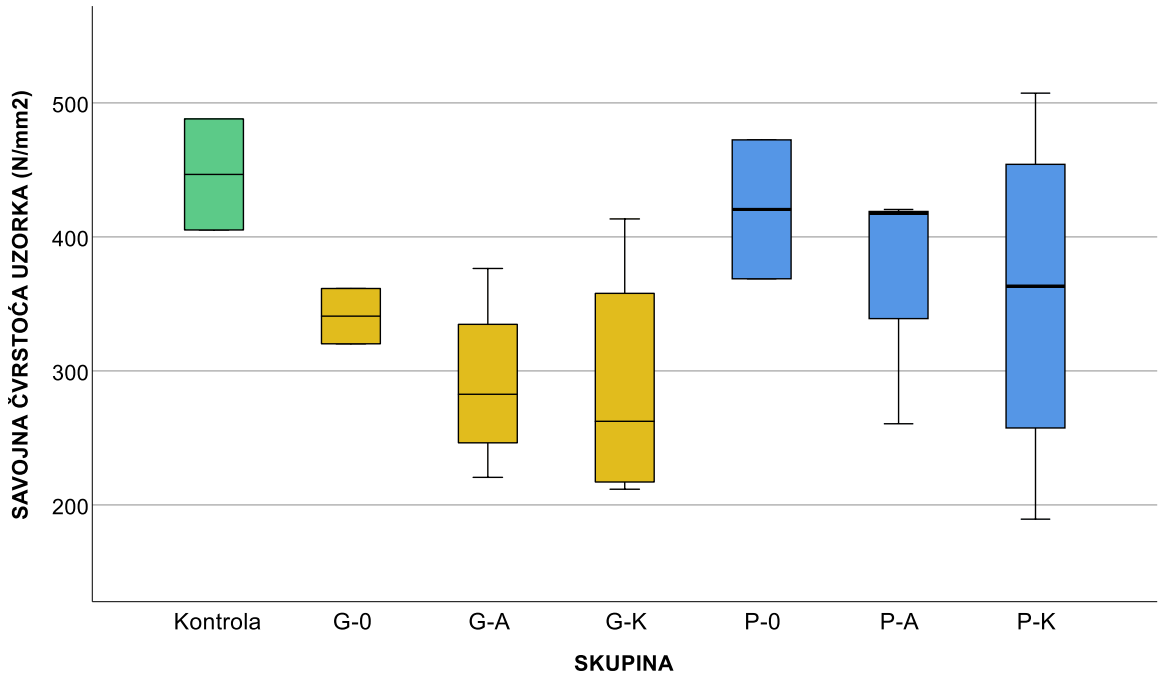
		AS	**SD**	**Min**	**Max**	**Medijan**	**Percentila 25**	**Percentila 75**	**P**
P – 0	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	1099.24	137.26	1002.18	1196.30	1099.24	1002.18	1196.30	0.564
P – A	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	1098.46	248.51	812.11	1257.68	1225.60	812.11	1257.68	
P – 0	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	1099.24	137.26	1002.18	1196.30	1099.24	1002.18	1196.30	0.643
P – K	SILA PRI KOJOJ NASTUPA LOM (N)	968.35	414.49	518.18	1481.96	936.62	650.79	1285.90	

P – 0: nulto/početno mjerenje sile pri kojoj nastupa lom poliranih uzoraka (točke loma); P – A: točka loma poliranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; P – K: točka loma poliranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju.

Tablica 32. Statistička analiza usporedbe rezultata savojne čvrstoće kontrolnoga uzorka s glaziranim i poliranim nakon protokola starenja (ANOVA – analiza varijance).

		AS	SD	Min	Max	Medijan	Percentila 25	Percentila 75	P
Kontrola	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	446.60	58.60	405.16	488.04	446.60	405.16	488.04	0.064
G – A	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	290.52	64.86	220.56	376.42	282.56	246.31	334.73	
Kontrola	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	446.60	58.60	405.16	488.04	446.60	405.16	488.04	0.165
G – K	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	287.47	93.17	211.69	413.39	262.39	217.08	357.85	
Kontrola	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	446.60	58.60	405.16	488.04	446.60	405.16	488.04	0.564
P – A	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	366.16	91.48	260.54	420.46	417.49	260.54	420.46	
Kontrola	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	446.60	58.60	405.16	488.04	446.60	405.16	488.04	0.355
P – K	SAVOJNA ČVRSTOĆA UZORKA (N/mm2)	355.77	133.68	189.36	507.27	363.24	257.41	454.14	

G – 0: nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće glaziranih uzoraka; G – A: savojna čvrstoća glaziranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; G – K: savojna čvrstoća glaziranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju; P – 0: nulto/početno mjerenje savojne čvrstoće poliranih uzoraka; P – A: savojna čvrstoća poliranih uzoraka nakon starenja u autoklavu; P – K: savojna čvrstoća poliranih uzoraka nakon starenja u korozivnome mediju.



Slika 93. Grafički prikaz (Boxov i Whiskerov plot) raspona rezultata savojne čvrstoće svih skupina uzoraka na početku (G – 0, P – 0) i nakon protokola starenja (G – A , G – K , P – A , P – K).

5. RASPRAVA

Potpuno keramički nadomjesci su zahvaljujući svojoj estetici (114), kemijskoj stabilnosti (115 – 117), biokompatibilnosti i bioinertnosti gotovo u potpunosti istisnuli metal-keramičke (118, 119). Nedostaci metal-keramičkih nadomjestaka, kao što su nezadovoljavajuća optička svojstva te pojavnost alergija, nastojale su se eliminirati uporabom materijala koji je po mehaničkim svojstvima sličan metal-keramičkim, a opet estetski superiorniji. Primjena cirkonij-oksidne keramike započela je još 1970. godine kada se prvi put pojavila na tržištu u formi dentalnih implantata (67). U fiksnoj protetici prvi put je upotrijebljena kada su kristali aluminij-oksida u staklom infiltriranoj keramici zamijenjeni kristalima cirkonij-oksida. Od tada do danas postoji niz materijala cirkonij-oksidne keramike različitih proizvođača. Podijeljeni su u tri generacije. Materijali treće generacije danas se naveliko istražuju radi dobivanja boljih optičkih svojstava što je bio problem u cirkonij-oksidnim materijalima ranijih generacija. U ovome istraživanju korištena je translucentna cirkonij-oksidna keramika KATANA Zirconia STML boje A2. Riječ je o materijalu treće generacije cirkonij-oksidne keramike visoke translucencije. Boja A2 odgovara klasičnomu VITA-inom ključu boja. Kroz blok postoji već tvornički izrađeno slojevanje boje, nalik na prirodni zub. Tamniji dio će pripadati vratnom dijelu zuba, uz gradaciju boje ka svijetlijem, kao prema incizalnom dijelu zuba. Preporučena minimalna debljina gotovih nadomjestaka od strane proizvođača iznosi 1 mm. Odlučeno je izraditi uzorke debljine 1.5 mm (± 5 %) uz pretpostavku da bi ta debljina osigurala strukturalnu trajnost materijala i na žvačnim plohama premolara i molara gdje su puno jače žvačne sile u odnosu na prednju regiju zubnoga niza. Dužina i širina sinteriranih uzoraka su iznosile po 11 mm (± 5 %).

Izlagajući uzorke monolitne cirkonij-oksidne keramike eksperimentalnim protokolima starenja, nastojali su se simulirati uvjeti u usnoj šupljini i kroz relativno kratko vrijeme dobiti uvid u očekivanu funkcijsku trajnost takvih materijala kroz duži period. Prema nekim autorima, hidrotermalna degradacija u autoklavu se može poistovjetiti s određenim brojem godina materijala u ustima pacijenta. Tako se izlaganje uzoraka cirkonij-oksidne keramike s 3 % molekularnoga udjela itrijeva oksida uvjetima u autoklavu od 134 °C, tlaku od 2 bara kroz 15 h može poistovjetiti s 45 do 60 godina prisustva nadomjeska u pacijentovoj usnoj šupljini (90, 111). Izlagajući materijal istim uvjetima kroz 1 h, može se govoriti o ekvivalentnosti uporabe od 3 do 4 godine u usnoj šupljini. Stoga je u ovome istraživanju odabran period od 3 sata, čime se govori o periodu od 10 do 15 godina primjene nadomjeska u ustima, što je jedan očekivani period uporabne ili funkcijske trajnosti takvoga materijala s kojim bi i pacijent bio zadovoljan s obzirom na velike troškove izrade takvih nadomjestaka, osobito kada se rade

potpune rehabilitacije žvačne funkcije (90, 111). Utjecaj agresivnoga medija niske pH-vrijednosti (2.49) koji na temperaturi od 80 °C tijekom 16 h djeluje na uzorke monolitne cirkonij-oksidne keramike način je ispitivanja kemijske postojanosti materijala. U usnoj šupljini vladaju dinamički uvjeti, nadomjesci su izloženi konstantnim promjenama pH-vrijednosti i temperature (112, 113). Takvi uvjeti djelujući kroz duži niz godina mogu drastično oslabiti svojstva materijala i dovesti do komplikacija u funkciji. Plak koji adherira na površine tvrdih zubnih tkiva, pa tako i nadomjestaka, u svojoj dubini posjeduje pH-vrijednost vrlo sličnu korištenoj kiselini u ovome istraživanju čime se i taj utjecaj simulira (120).

Anusavice tvrdi da materijal koji ima više kristala, a manje staklene matrice je kemijski stabilniji kroz duži niz godina u agresivnome mediju, pa tako i u usnoj šupljini (112). Isto tvrdi i Jakovac sa suradnicima u svojoj studiji (113). Stanley i Milleding u svojim istraživanjima navode da nijedan materijal nije posve kemijski stabilan, odnosno potpuno inertan, bez obzira na njegovu strukturu (121). U ovome istraživanju korištena su oba protokola starenja za simulaciju uvjeta u usnoj šupljini kako bi se dobili što relevantniji rezultati utjecaja na svojstva, strukturu te karakteristike površine odabranoga materijala. Broj uzoraka za ovo istraživanje definiran je nakon pilot-studije u dogovoru sa suradnicima/stručnjacima pod čijim nadzorom su provedena testiranja. Za dio testiranja (EDXRF, XRD, površinska hrapavost) bio je dovoljan testirani broj uzoraka jer se radi o materijalu proizvedenim pod kontroliranim uvjetima. Osim toga, korištene metode testiranja provedene su na vrlo skupim i sofisticiranim aparatima postupcima čiji rezultati testiranja su relevantni i na malome broju uzoraka. Može se očekivati da će mali broj uzoraka biti reprezentativan za određenu vrstu testiranja te da će dobiveni rezultati biti ponovljivi i primjenjivi na većem broju uzoraka. Za neka testiranja (XRD, površinska hrapavost) svakako bi bilo poželjno imati više uzoraka, ali potrebno je uzeti u obzir izuzetno visoku cijenu testiranoga materijala, vrlo visoku cijenu izrade uzoraka kao i skupoću i osjetljivost uređaja na kojima su mjerenja provedena. Unatoč ograničenjima, preciznim provođenjem svakoga mjerenja po normama/standardima nastojali su se dobiti što precizniji i ponovljivi rezultati.

U dostupnoj literaturi pokazano je da sljedeći čimbenici utječu na pojavu fenomena starenja:

- vrsta i količina stabilizatora
- naprezanje
- veličina zrna (122).

Utjecaj stabilizatora na starenje

Karakteristika je stabilizatora koji se dodaju cirkonij-oksidnoj keramici visoka topljivost u istoj. Itrijev oksid (Y_2O_3) najčešće je korišteni tip stabilizatora u cirkonij-oksidnoj keramici. Dodatkom itrijeva oksida u koncentraciji od 3 % do 8 % moguće je stabilizirati tetragonsku fazu cirkonij-oksidne keramike pri sobnoj temperaturi i dobiti tzv. Y-TZP. Boja itrijeva oksida neće utjecati na konačnu boju materijala kao što je slučaj s cerijevim oksidom kao stabilizatorom. Unatoč dodatku stabilizatora do starenja Y-TZP-a i dalje dolazi. Istraživanja su pokazala da je materijal sklon LTD-u u prisutnosti vode (123 – 126).

Dosad nije uvriježen nijedan mehanizam za koji bi se sa sigurnošću reklo da dovodi do pojave starenja, ali postoje određene teorije kojima bi se to moglo objasniti. Lange i suradnici su, analizirajući snimke dobivene SEM-om, predložili teoriju u kojoj voda reagira s Y_2O_3 tvoreći spojeve itrijeva hidroksida $Y(OH)_3$ koji dovode do gubitka stabilizatora u okolnim zrnima cirkonijeva dioksida koji se potom transformiraju iz tetragonske u monoklinsku fazu (127). Prema Yoshimuri, isparavanje vode utječe na vezu cirkonija i kisika u cirkonij-oksidnoj keramici, dovodi do loma te veze te nastanka slobodnih –OH iona koji stvaraju naprezanja i napetost u materijalu te posljedično t-m transformaciju (126). Chevalier i suradnici mišljenja su da slobodni kisikovi radikali O^{2-} koji nastaju disocijacijom vode destabiliziraju strukturu Y-TZP-a te dovode do LTD-a (128). Dokazano je da t-m transformacija počinje na površini materijala i progredira u unutrašnjost. Transformacijom površinskih zrna dolazi do povećanja volumena tih zrna koji se izdižu iznad preostale površine materijala i stvaraju mikropukotine čime se stvaraju putevi penetraciji vode dublje u materijal propagirajući transformaciju sve dublje u unutrašnjost materijala. To će u konačnici, pod opterećenjem, kao što su npr. žvačne sile u ustima, dovesti do loma materijala (129 – 131). Utjecaj LTD-a na cirkonij-oksidnu keramiku veliki je problem u radu s ovim materijalom jer izravno dovodi do slabljenja mehaničkih svojstava materijala, osobito savojne čvrstoće (132). Zbog fenomena starenja i posljedičnoga loma cirkonij-oksidne keramike stabilizirane itrijem (Y-TZP) došlo je do ograničenja uporabe toga materijala u ortopediji (133). U ovome istraživanju nije došlo do značajne redukcije molekula itrij oksida nakon oba protokola starenja (polirani uzorci 11.88 ± 0.07 %, kontrolni uzorci 11.75 ± 0.01 %, glazirani uzorci 10.90 ± 0.30 % - 11.85 ± 0.00 %) u odnosu na mjerenja prije starenja (11.97 ± 0.13 %), odnosno nije došlo do značajne promjene kemijskoga sastava uzoraka (Tablica 3.). Nešto niže vrijednosti udjela itrijeva oksida na glaziranoj su strani glaziranih uzoraka (10.90 ± 0.30 %) što se objašnjava prisutnošću stroncija i cinka iz glazure.

Testirani su uzorci pokazali stabilnost kemijskoga sastava nakon izlaganja hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu, kao i nakon kemijske degradacije u octenoj kiselini. Udio itrijeva oksida u materijalu je veći od 10 % čime je udio stabilizatora dovoljan za održavanje stabilne kristalne strukture uzoraka, odnosno sprječavanja fazne transformacije što se također u ovome istraživanju potvrdilo kao i u istraživanju Sulaimana i suradnika (134).

Uzorci su na početku istraživanja pokazali postojanje dvije faze: tetragonske (cca 63 %) i kubične (cca 37 %). Nakon izlaganja uzoraka hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu, kristalna struktura promijenila se prešavši u posve tetragonsku (100 %). Za razliku od prvoga protokola starenja, pri korozijskoj degradaciji nije ustanovljena promjena kristalne strukture u uzorcima, odnosno koegzistirale su tetragonska (60.4 % – 62.9 %) i kubična struktura (37.1 % – 39. 6 %) u gotovo identičnome postotku kao na početku istraživanja. Ovim analizama nije utvrđena fazna (t-m) transformacija u uzorcima monolitne cirkonij-oksidne keramike korištene u ovome istraživanju. Zbog stabilnosti kemijskoga sastava materijala te relativno stabilnoga faznog sastava i odsutnosti tetragonsko-monoklinske fazne transformacije (izuzev promjene kubične faze u tetragonsku kod uzoraka izloženima hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu) prva hipoteza ovoga istraživanja je prihvaćena. Muñoz i suradnici u monolitnome cirkonij-oksidu tetragonsko-kubične mikrostrukture također nisu dokazali pojavu monoklinske faze, ali je u njihovoj studiji pri hidrotermalnoj degradaciji došlo do pojave većega udjela kubične faze u odnosu na tetragonsku fazu kod monolitne cirkonij-oksidne keramike (135). Kolakarnprasert i suradnici pri izlaganju uzoraka temperaturi od 120 °C tijekom 12 h u vodi također nisu dokazali prisutnost monoklinske faze u materijalu (136). Kombinirana tetragonsko-kubična struktura utječe na mehanička i optička svojstva materijala. Materijali s takvom strukturom krhkiji su zbog većih dimenzija kubičnih kristala, ali i translucentniji zbog manjeg rasapa svjetlosti, a veće transmisije kroz materijal u odnosu na prethodne generacije što se i prikazalo u rezultatima ovoga istraživanja (137).

Utjecaj naprezanja na starenje

Svaki sustav nastoji reagirati na okolinske utjecaje na način da se ne naruši njegova ravnoteža. Naprezanje kojem je izložena cirkonij-oksidna keramika može biti primijenjeno ili zaostatno. Kada se primijeni određena sila na cirkonij-oksidnu keramiku koja dovodi do nastanka vlačnoga naprezanja, materijal podliježe transformaciji koja će minimizirati razvlačenje (to se događa kod t-m transformacije). Primjer djelovanja vlačnoga naprezanja je na spojnim mjestima međučlana sa sidrom mosta kada na njega djeluje žvačna sila.

Zbog toga je jako važno poštivati dimenzije spojnih mjesta koje su propisali proizvođači materijala. Zaostatno naprezanje u materijalu stvara se svaki put kada se tijelo jako zagrijava i hladi, kao i kod spajanja materijala s različitim koeficijentima termičkog rastezanja, što se sve nalazi kod primjene cirkonij-oksidne keramike u dentalnoj medicini (zagrijavanje i hlađenje kod sinteriranja, te slojevanja obložnom keramikom) (138). Kod početne t-m transformacije u bilo kojem dijelu materijala dolazi do stvaranja zaostatnoga naprezanja koje provocira daljnju t-m transformaciju, fenomen poznat kao autokatalitički učinak. Kada se određeni kristali prilikom LTD-a transformiraju iz tetragonske u monoklinsku fazu, dobiva se materijal u kojem su preostala tetragonska zrna u tenziji, a monoklinska u kompresiji. Nekim istraživanjima je procijenjeno da za svakih 10 % volumnog udjela t-m transformacije, vlačno naprezanje u preostalom materijalu raste za oko 250 MPa što dovodi do transformacije tetragonskih zrna u monoklinska – autokatalitički učinak što u kratkome periodu može dovesti do loma materijala (122, 139, 140). To je još jedan od razloga koji upućuje na važnost eliminacije t-m transformacije u novoj generaciji cirkonij-oksidne keramike. T-m transformacija u ovome istraživanju nije dokazana.

Utjecaj veličine zrna na starenje cirkonij-oksidne keramike

Brojni istraživači izvijestili su u svojim publikacijama da smanjenje veličine zrna u cirkonij-oksidnoj keramici ima dobar učinak na stabilnost tetragonske faze, a samim time i na sprječavanje LTD-a (141, 142). Pokazane su različite kritične veličine zrna kod materijala koji nije i koji jest sinteriran. Kristali u materijalu koji je sinteriran su gusto posloženi i nemaju mjesta za dimenzijske promjene (kontrakcije i eskpanzije), kao što je moguće u predsinteriranom obliku. Promjene volumena kristala izazvane okolinskim utjecajima kao što je npr. promjena temperature, dovodi do lokalno nastaloga naprezanja u materijalu za koji je već opisano da dovodi do t-m transformacije (141, 142). Zbog toga u sinteriranim oblicima kritična veličina zrna može biti i veća u odnosu na predsinterirani materijal. Kod predsinterirane čiste cirkonij-oksidne keramike kritična veličina zrna po Garvieu pri sobnoj temperaturi iznosi od 5 nm do 10 nm (141). Kod izračunavanja kritične veličine zrna koja može omogućiti stabilnost tetragonske faze, važno je znati uvjete kao što su temperatura, količina stabilizatora te vrsta stabilizatora. Garvie i suradnici su izračunali kritičnu veličinu zrna od 31 nm za čistu sinteriranu cirkonij-oksidnu keramiku pri sobnoj temperaturi (141). Suresh, Mayo i suradnici izračunali su kritične veličine zrna (150 nm) na različitim temperaturama (iznad 300 °C) i pri dodatku različitih količina stabilizatora (143).

U ovome istraživanju nije se mjerila veličina zrna, ali je dokazana prisutnost kubične faze koja predstavlja zrna većih dimenzija od tetragonskih i monoklinskih, kao i prisutnost stabilizatora itrij oksida u dovoljnom udjelu, a oni direktno utječu na stabilnost strukture i eliminaciju t-m transformacije.

Iz svega navedenog vidljivo je da na pojavu starenja cirkonij-oksidne keramike utječu brojne varijable, od kojih su neke nepredvidljive u ponašanju kroz vrijeme i to je jedan od glavnih razloga zašto se danas teži uporabi novih generacija cirkonij-oksidne keramike poboljšanih svojstava kojima se nastoji eliminirati pojavnost LTD-a.

Novim generacijama cirkonij-oksidne keramike želi se postići i znatno bolje imitiranje optičkih svojstava prirodnih zubnih tkiva. Boja nadomjeska i njena konstantnost kroz duži period uporabe nadomjeska je u suvremenoj dentalnoj medicini jedna od bitnijih odrednica uspješnosti protetičke terapije i zadovoljstva pacijenta terapijom. Kolorimetrija kao znanstvena disciplina bavi se metrikom boja i podloga te njenim točnim prikazivanjem u različitim kolornim prostorima za opis obojenja (144, 145). Trenutno najčešće korišten kolorni prostor je trodimenzionalni CIE LAB koji osim kvalitetne vizualizacije može lako definirati i kolorno odstupanje između dva tona (144, 145). Cilj spektrofotometrijskih mjerenja bio je kvantitativno izraziti parametre boje u CIE LAB sustavu kako bi se dobile objektivne vrijednosti koje bi se mogle međusobno uspoređivati. Koordinata L^* predstavlja svjetlinu boje, dok koordinate a^* i b^* samu boju u rasponu od zelene ($-a^*$) do magenta ($+a^*$) i od plave ($-b^*$) do žute ($+b^*$). Središte je akromatsko. Kako se vrijednosti a^* i b^* povećavaju odnosno udaljavaju od središta trodimenzionalnoga sustava boja, povećava se zasićenost boje (25, 27).

Za mjerenje kolornih razlika na uzorcima prije i poslije protokola starenja te razlika između skupina korišten je refleksijski spektrofotometar koji se inače koristi u grafičkoj industriji i ne bi bio prikladan za određivanje boje u dentalnoj medicini koje se provodi intraoralno. Međutim, s obzirom na činjenicu da se u ovom slučaju radilo o *in vitro* istraživanju u kojem su korišteni uzorci u obliku pločica takav je uređaj za mjerenje parametara boje ravnih površina bio pogodan. Korištenje je spektrofotometara najpogodnije radi objektivizacije rezultata, dobivanja numeričkih vrijednosti koje se mogu uspoređivati i eliminacije utjecaja ljudskog faktora, odnosno subjektivnog dojma (25, 27, 136, 145 – 147).

U ovome istraživanju kolorna promjena izražena prosječnom vrijednošću aritmetičkih sredina ΔE kod glaziranih uzoraka izloženih hidrotermalnoj degradaciji (G1 – G4) u autoklavu (ΔE_{sred} = 1.64) pokazuje klinički prihvatljive vrijednosti što je potvrđeno i drugim istraživanjima iako srednje vrijednosti ΔE u skupini izloženoj kemijskoj degradaciji (G5 – G8) u korozivnome mediju (s prosječnom vrijednošću aritmetičkih sredina ΔE_{sred} = 2.87) prikazuju statistički značajne veće vrijednosti (Tablica 14.) (16, 17, 25, 27). Zbog stabilnosti faznoga sastava i odsustva monoklinske faze ta se kolorna promjena može pripisati otapanju glazure u agresivnome mediju što utječe na percepciju optičkih svojstava (59, 121, 148). Glazura kao amorfni materijal nije otporna na agresivne vanjske utjecaje niti je kemijski stabilna (59, 121, 148). Iz glazure u agresivnome mediju dolazi do gubitka površinskih iona čime se stvaraju nepravilnosti (sekundarni porozitet) koje povećavaju hrapavost što je u skladu s istraživanjima drugih autora (59, 121, 148). Važno je naglasiti da nastale kolorne promjene na nadomjescima u usnoj šuljini kroz duži niz godina vjerojatno ne bi bile primjetne, pogotovo u uvjetima stalne vlažnosti, iako se postavlja pitanje što bi bilo s materijalom koji bi osim promjenama temperature, stalne vlažnosti i promjenama pH-a bio izložen raznim potencijalnim diskolorirajućim napitcima i sredstvima oralne higijene. Haralur i suradnici dokazuju najveću kolornu promjenu na monolitnome cirkonij-oksidu u odnosu na litij-disilikatne keramike i dvoslojne cirkonij-oksidne sustave nakon imerzije u kavi, čaju i klorheksidinu te izlaganju termocikličkomu procesu (149). Kurt i suradnici dokazali su da su kolorne promjene na monolitnoj cirkonij-oksidnoj keramici u direktnoj vezi s izlaganjem materijala procesu starenja i tu pojavu objašnjavaju direktnom izloženosti površine monolitne cirkonij-oksidne keramike vodenom miljeu odnosno slini čime se potiče tetragonsko-monoklinska fazna transformacija kristala na površini materijala, a posljedična ekspanzija zrna monoklinske faze dovodi do nastanka mikropukotina i povećanja hrapavosti površine što ima reperkusije na veličinu kolorne promjene (150). Litij-disilikatna keramika pokazala je veću kolornu stabilnost, odnosno manju promjenu ΔE u odnosu na monolitnu cirkonij-oksidnu keramiku (150). U ovome istraživanju polirani uzorci pokazuju kolorne promjene ΔE koje su također u okviru klinički prihvatljivih vrijednosti iako su one statistički značajno veće u odnosu na glazirane uzorke starene u autoklavu (prosječne vrijednosti aritmetičkih sredina ΔE kod poliranih uzoraka P1 – P4: ΔE_{sred} = 2.75; P5 – P8: ΔE_{sred} = 2.65) (Tablica 14.). Između glaziranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji (G5 – G8), kao i obje podskupine poliranih uzoraka (P1 – P4, P5 – P8), nema statistički značajne razlike u vrijednosti ΔE, odnosno kod njih je nastupila slična kolorna promjena (Tablica 14.)

Utjecaj hidrotermalne degradacije u autoklavu kod glaziranih uzoraka (G1 – G4) smanjen je zbog zaštitne prevlake na površini (glazure) čime se bilo kakva penetracija vode u materijal, odnosno degradacija osnovnoga materijala neće događati za razliku od uzoraka koji nemaju zaštitnu prevlaku. Tu tvrdnju potvrđuju Palla i suradnici koji su dokazali da kroz površinu neglaziranog staklokeramičkog nadomjeska dolazi do infiltracije vode u materijal što dovodi do dezintegracije strukture (151). Camposilvan i suradnici sugeriraju nanošenje glazure na sve nadomjeske cirkonij-oksidne keramike kako bi se spriječio utjecaj hidrotermalnog starenja na površinu materijala (152). Studija Motroa i suradnika također je pokazala da kvaliteta površine završenoga nadomjeska utječe na stabilnost boje, odnosno da glazirane površine, kao i visoko polirane površine, znače dugoročno bolju stabilnost boje (153). Rezultati ove studije pokazuju da su veće promjene ΔL i ΔC zamijećene kod poliranih uzoraka pri hidrotermalnoj degradaciji (P1 – P4), a slijede ih glazirani uzorci izloženi kemijskoj degradaciji (G5 – G8) (Tablice 15. i 16.). Porast kromatičnosti po koordinati b^* u većoj ili manjoj mjeri u svim podskupinama znači lagano žućenje uzoraka nakon protokola starenja koje nije nastupilo kod kontrolnih uzoraka koji nisu bili izloženi eksperimentalnim protokolima (Tablica 16.). Pad svjetline poliranih uzoraka P1 – P4 koji je ujedno statistički značajan spram uzoraka ostalih podskupina (P5 – P8, G1 – G4, G5 – G8) povlači kao posljedicu veću zasićenost bojom, odnosno veću promjenu ΔC (ΔL_{sred} = - 1.12, ΔC_{sred}= 1.25) pri starenju u autoklavu iako bez statističke značajnosti spram ostalih podskupina (Tablice 15. i 16.). To je u skladu s istraživanjem Ledić u kojem su uzorci litij-disilikatne keramike s većim smanjenjem svjetline pokazali posljedičnu veću zasićenost bojom (16). Glazirani uzorak G8 i polirani uzorci P4 i P8 pokazuju granično veće vrijednosti ΔE od klinički prihvatljive granice (Tablica 13.) (136, 145, 147, 154).

Ono što se mora uzeti u obzir kada se govori o optičkim parametrima ispitivanoga materijala jest da se radi o materijalu s četiri različita sloja koja se razlikuju međusobno po svjetlini i zasićenosti boje, odnosno po stupnju propuštanja svjetlosti kroz materijal. Materijal je slojevan kako bi se dobila što vjernija reprodukcija optičkih svojstava u odnosu na prirodni zub (od manje svijetle, zasićenije zone koja bi predstavljala cervikalnu regiju prema zonama veće svjetline, manje zasićenosti boje, u ovome slučaju boje A po klasičnom ključu boja). Ueda i suradnici pokazali su da sva četiri sloja višeslojnoga monolitnog cirkonij-oksida različito propuštaju svjetlost, odnosno imaju drugačija optička svojstva (155). Ta činjenica može biti značajna kod ovakvih materijala jer bi vremenom nastale kolorne promjene u uvjetima usne šupljine, osobito ako bi se nadomjestak glazirao pa time smanjio utjecaj miljea

usne šupljine, bile manje primjetne odnosno bile bi prihvatljive kroz duži period primjene materijala u ustima čime se prihvaća druga hipoteza. Dopuna ovomu dijelu istraživanja i bolje spoznaje o kolornoj stabilnosti ovoga materijala dobile bi se ulaganjem uzoraka u diskolorirajuće otopine različite temperature i pH-vrijednosti uz provođenje eksperimentalnih protokola što može biti jedno od budućih istraživanja.

Kada se govori o svjetlini materijala, podrazumijeva se utjecaj triju faktora u kombinaciji: indeks refrakcije materijala, kut dolaska odnosno upada svjetlosti na objekt te topografija površine (154). Ako se obrati pažnja na vrijednosti *L** u tablicama 4. i 5., primjetno je da su srednje vrijednosti parametra *L** kod glaziranih uzoraka veće nego kod poliranih već na samome početku istraživanja. Razlog većoj svjetlini glaziranih uzoraka može biti upravo utjecaj triju prethodno opisanih faktora. Što je veći indeks refrakcije materijala, veći je lom svjetlosti na površini materijala čime se veća količina upadne svjetlosti vraća u mjerni uređaj/oko promatrača što posljedično povećava svjetlinu mjerenoga objekta. Budući da glazirani i polirani uzorci imaju istu kristalnu strukturu i udjele faza, ne može se govoriti da je razlog različitoj svjetlini razlika u kristalnome sastavu i dimenzijama kristala na kojima se upadna svjelost lomi, već utjecaj same površine uzoraka. Zasigurno i već spomenuta vrsta spektrofotometra korištenoga u ovoj studiji ima utjecaja na izmjerene vrijednosti parametra *L**.

Govoreći o optičkim svojstvima materijala, jedno od najvažnijih kojim se najbolje može iskazati sličnost s tvrdim zubnim tkivima kao i faktor koji utječe na odabir materijala koji će se koristiti u fiksnoprotetičkoj terapiji je translucencija (156). Rezultati ove studije pokazuju da vrijednosti translucencije unutar skupina glaziranih i poliranih uzoraka odnosno prije i poslije protokola starenja na ispitivanim uzorcima nisu statistički značajne čime se potvrđuje treća hipoteza. Rezultati ove studije u korelaciji su s rezultatima Kurta i suradnika. Kurt i suradnici ispitivali su utjecaj starenja na translucenciju i stabilnost boje kod monolitne cirkonij-oksidne keramike s različitom obradom površine (150). Bez obzira na način obrade površine (glaziranje ili poliranje), vrijednost parametra translucencije nije se značajno razlikovala između skupina (150). Izmjerene odnosno izračunate vrijednosti parametra translucencije ovise o debljini uzorka, odnosno nadomjeska (156). Abdelbary je sa svojim suradnicima dokazao direktnu vezu debljine materijala s vrijednošću translucencije kod monolitne cirkonij-oksidne keramike (157). U toj je studiji vrijednost translucencije bila značajno veća (TP = 16.12 ± 0.75) kod uzoraka monolitnoga translucentnog cirkonijeva oksida debljine 0.5 mm dok pri debljini od 1.2 mm vrijednost TP-a je iznosila 9.25 ± 1.45.

U ovome istraživanju uzorci su bili debljine 1.5 mm ± 5%, a vrijednosti TP-a glaziranih uzoraka od 6.85 do 7.84 te poliranih uzoraka od 7.48 do 8.03 čime bi se dobivene vrijednosti TP-a mogle komparirati s rezulatima TP-a Abdelbaryja i suradnika za materijal te debljine. Također, rezultati mnogih drugih studija su u korelaciji s rezultatima ove studije i potvrđuju vezu debljine uzorka s vrijednošću TP-a (137, 158 – 161). Objašnjenje za tu pojavu bilo bi da s većom debljinom uzorka odnosno nadomjeska raste količina svjetlosti koja se apsorbira i reflektira, odnosno slabija je transmisija kroz materijal zbog većega broja zrna s kojima se svjetlost susreće. Kroz uzorak koji je tanji transmisija svjetlosti je veća (137). S druge strane, bitno je naglasiti važnost minimalne debljine materijala koja osigurava zadovoljavajuću otpornost na lom, a da translucencija materijala bude zadovoljavajuća (156). Proizvođač materijala korištenoga u ovoj studiji navodi minimalnu nužnu debljinu materijala od 0.8 mm u frontalnoj regiji, odnosno 1 mm u lateralnoj regiji, čime bi se vrijednosti TP-a povećale u odnosu na vrijednosti pri debljini 1.5 mm. Rezultati ove studije također pokazuju da se vrijednost translucencije nakon protokola starenja na uzorcima nije statistički značajno promijenila (Tablica 17.) što je u skladu s rezultatima Kurta i suradnika (150). U njihovoj studiji proces starenja nije utjecao na vrijednosti TP-a monolitne cirkonij-oksidne keramike. Slične rezultate dobili su Abdelbary i suradnici u svojoj studiji (157) kao i Ledić u svom istraživanju (162). Rezultati Abdelbaryja i suradnika ističu da se vrijednost TP-a uzoraka debljine 0.5 mm značajno smanjila nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu na 134 °C, pri tlaku od 2 bara tijekom 5 h (sa 16.12 ± 0.75 na 12.56 ± 1.36) za razliku od vrijednosti TP-a uzoraka debljina 0.8 mm (s 13.67 ± 1.21 na 13.24 ± 2.42), 1 mm (s 11.49 ± 0.95 na 11.08 ± 1.33) i 1.2 mm (s 9.25 ± 1.45 na 9.74 ± 1.31) na koje starenje u autoklavu nije značajno utjecalo (157). Lawson i suradnici su u svojoj studiji potvrdili stabilnost TP-a kod istoga materijala korištenog u ovome istraživanju – Katana STML (163). Ni njihovi rezultati nisu pokazali promjenu TP-a kod Katana STML cirkonij-oksidne keramike nakon dva različita procesa sinteriranja – klasičnoga po uputama proizvođača i nagloga sinteriranja kroz 18 – 30 minuta (163). Druge dvije cirkonij-oksidne keramike, Prettau Anterior i Zpex Smile, pokazale su smanjenje vrijednosti TP-a nakon procesa sinteriranja (163). Rezultati Ledić i suradnika pokazuju da se vrijednosti TP staklokeramika proizvedenih različitim tehnikama i u različitoj boji nisu statistički značajno promijenile nakon izlaganja uzoraka korozivnomu mediju (162). Testirajući translucenciju, mikrostrukturu i mehanička svojstva cirkonij-oksidne keramike druge i treće generacije Camposilvan i suradnici detektirali su stabilnost strukture i prisutnost kubične faze, superiornu translucenciju treće generacije spram druge generacije koju su ujedno opisali kao „srednju”, a ne visoku te inferiornu staklokeramikama (152).

Naveli su i inferiornija mehanička svojstva, nalik staklokeramikama (152). Rezultati ove studije potvrđuju navode Camposilvana i suradnika.

Površina nadomjeska koja je dugoročno stabilna, glatka i sjajna važna je s higijenskog (38, 164 - 166), tribološkog (164 - 166) i estetskog aspekta (38, 164). Hrapavost površine i načini završne obrade površine nadomjeska utječu na stabilnost boje dentalnih materijala (167). U literaturi su opisane diskoloracije nadomjestaka s pićima poput kave i čaja. To nije bio predmet ovoga istraživanja tako da nije bilo moguće uspoređivanje (168). U ovom istraživanju površina cirkonij-oksidne keramike je završno obrađena na dva načina – poliranjem i glaziranjem. Glaziranje je standardni način tretiranja površine keramičke restoracije kojim se restoracija očvršćuje zatvaranjem mikropukotina nastalih u tehnološkom postupku, zatvaraju se pore koje su eventualno zaostale nakon procesa sinteriranja (nedostaci postupka kondenzacije) omogućavajući bolji estetski dojam nadomjeska osiguravajući sjajnu i glatku površinu, ali i reducirajući akumulaciju biofilma (164). Stanje površine u ovom istraživanju prikazano je dvama mjerenim parametrima – sjajem i hrapavošću površine. Prilikom oponašanja izgleda prirodnog zuba u fiksnoprotetičkoj terapiji velik naglasak se stavlja na uspješnu reprodukciju površinske teksture (38). Tekstura nalik zubnoj caklini postiže se ručnim nanošenjem tankog sloja glazure na gotovi nadomjestak (38). Zbog različitog loma svjetlosti, razlike u teksturi izazivaju različitu percepciju boje. U ovom istraživanju statistički značajno smanjenje sjaja površine nastupilo je pri oba eksperimentalna protokola kod obje skupine uzoraka (G1 - G8, P1 - P8) u odnosu na početna mjerenja. Glazirani uzorci su već na početku imali statistički značajno veću vrijednost sjaja površine od poliranih (Tablice 18. - 20.). U ovom istraživanju dokazano je smanjenje sjaja površine uzoraka bez obzira na način završne obrade, s tim da je veća srednja promjena sjaja ΔG nastupila kod obje podskupine poliranih (P1 - P4, P5 - P8) u odnosu na glazirane uzorke (G1 - G4, G5 - G8) (Tablica 20.). Važno je naglasiti da bi se proces smanjenja sjaja površine nadomjeska u usnoj šupljini odvijao daleko sporije u odnosu prema eksperimentalnim protokolima. Kontrolni uzorci (K1, K2) u ovom istraživanju također pokazuju smanjenje sjaja površine, iako je sjaj nizak od početka jer oni nisu površinski obrađivani, a sama promjena sjaja nije statistički značajna (Tablica 20.). Smanjenje sjaja glaziranih uzoraka (G1 - G4, G5 - G8) vjerojatno je rezultat kongruentnog otapanja sloja glazure pri eksperimentalnim protokolima, osobito pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (Tablica 20.) (Slike 81. i 82.), što potvrđuju rezultati površinske hrapavosti.

Glazirani uzorak podvrgnut postupku starenja u autoklavu (G3) bilježi smanjenje parametra hrapavosti R_a (P = 0.03) i parametra hrapavosti R_z (P = 0.33), dok uzorak uronjen u korozivni medij (G6) bilježi značajno povećanje parametara hrapavosti R_a i R_z (P < 0.05). Glazura kao amorfni materijal nije otporna na agresivne vanjske utjecaje niti je kemijski stabilna odnosno inertna. Iz glazure u agresivnom mediju dolazi do gubitka površinskih iona, čime se stvaraju površinske nepravilnosti koje povećavaju hrapavost što je u skladu s istraživanjima Maniconea i suradnika (144) te Milledinga i suradnika (121, 148). Smanjenje parametara hrapavosti R_a i R_z nastalo kod glaziranog uzorka starenog u autoklavu (Tablica 23.), govori u prilog da je proces starenja u autoklavu rezultirao „zaglađivanjem“ površine uzoraka, zbog čega je i srednja promjena sjaja ΔG kod tih uzoraka (G1 - G4) manja u odnosu na polirane uzorke (P1 - P4). Utjecaj hidrotermalne degradacije u autoklavu kod glaziranih uzoraka (G1 - G4) je smanjen zbog razloga spomenutog ranije - glazure na površini, čime se bilo kakva penetracija vode u materijal, odnosno degradacija osnovnog materijala neće događati, za razliku od uzoraka koji nemaju glazuru, što potvrđuju Palla i suradnici (151). Camposilvan i suradnici sugeriraju nanošenje glazure na sve nadomjeske cirkonij-oksidne keramike kako bi se spriječio utjecaj hidrotermalnog postupka starenja na površinu materijala (152). Na poliranim uzorcima (P1 - P8) utvrđeno je smanjenje sjaja površine uz veću promjenu sjaja ΔG u odnosu na glazirane uzorke (G1 - G8) koje bi se moglo pripisati povećanju vrijednosti mjerenih parametara hrapavosti pri oba eksperimentalna protokola (Tablice 20. i 23.) što je u skladu s istraživanjem Štefančić (59). Povećanje hrapavosti nije značajno za uzorak izložen hidrotermalnoj degradaciji (P3) u odnosu na uzorak izložen kemijskoj degradaciji (P6), ali je zasigurno utjecalo na smanjenje sjaja površine poliranih uzoraka (59). Iz rezultata vrijednosti sjaja i parametara hrapavosti, može se govoriti o djelomičnom prihvaćanju četvrte hipoteze jer je uz značajno smanjenje sjaja svih uzoraka, značajna promjena hrapavosti nastupila na uzorcima G6 i P6 koji pripadaju podskupinama glaziranih i poliranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju, dok na uzorcima G3 i P3 nije nastupila značajna promjena parametara hrapavosti nakon provedenih eksperimentalnih protokola. Na kontrolnim uzorcima nije provedeno mjerenje hrapavosti površine profilometrijom jer nisu površinski obrađivani niti jednom metodom, čime je hrapavost površine velika i nema svrhe raditi usporedbu s hrapavošću poliranih odnosno glaziranih uzoraka. Pregledom relevantne literature može se zaključiti kako sve vrste zubnih keramika (silikatne i oksidne) pokazuju kemijsku reaktivnost u vodenom mediju tako da ne postoji posve inertan keramički materijal (59, 121, 148).

Polikristalinične, oksidne keramike, za razliku od silikatnih keramika također otpuštaju ione, ali u puno manjoj količini (59, 121, 148).

Rezultati tvrdoće materijala testiranoga u ovome istraživanju pokazali su izuzetno visoke vrijednosti. Odmah na početku rasprave o tvrdoći treba naglasiti da su vrijednosti iste kod glaziranih uzoraka znatno niže nego kod poliranih i kontrolnih uzoraka. Budući da su svi uzorci izrađeni iz istoga materijala, a kod glaziranih postoji još tanka prevlaka na površini (glazura), jasno je da ta razlika u toj mjeri nije moguća. Pretpostavlja se da je razlika u vrijednostima posljedica utjecaja same glazure na mjerenja. Dijamantni piramidni indentor Instron Tukon tvrdomjera prilikom mjerenja tvrdoće na glaziranim uzorcima izmjerio je vrijednosti tvrdoće glazure s utjecajem pripadajuće podloge, odnosno osnovnoga materijala. Glazura ima određenu debljinu koja je na različitim dijelovima uzoraka različita jer se nanosi ručno i moguće je da je na nekim dijelovima deblja u odnosu na druge. Ono što govori u prilog toj pretpostavci jest porast vrijednosti tvrdoće kod glaziranih uzoraka mjerenih pri većem opterećenju nakon eksperimentalnih protokola što je vidljivo u tablici 25. Kada bi se mjerenja nastavila pri opterećenjima većim od HV1 (npr. HV5 ili HV10), vjerojatno bi se dobile slične vrijednosti tvrdoće kao kod uzoraka bez glazure – poliranih (Tablica 26.) odnosno kontrolnih (Tablica 27.). Mjerenja se nisu mogla nastaviti pri tim opterećenjima zbog malih dimenzija uzoraka. Standardno su se vrijednosti tvrdoće za cirkonij-oksidnu keramiku prijašnjih generacija određivale pri opterećenju HV0.1 (mikrotvrdoća). Za tu upotrijebljenu silu, rezultat mikrotvrdoće iznosio je oko 1200 (68). U ovom istraživanju se relevantne vrijednosti tvrdoće nisu mogle dobiti pri tom opterećenju, čak niti pri opterećenju HV0.2 odnosno HV0.5 za polirane i kontrolne uzorke jer su otisci dijamantne piramide bili nejasnih obrisa, dijagonale se nisu mogle precizno izmjeriti, a iz njih ni precizno izračunati tvrdoća. Zbog toga je kod poliranih i kontrolnih uzoraka upotrijebljeno opterećenje HV1 za mjerenje tvrdoće uzoraka. Iako postoji statistički značajna razlika odnosno smanjenje u vrijednostima tvrdoće prije i poslije eksperimentalnih protokola starenja za polirane uzorke, zbog izuzetno visokih vrijednosti (HV1 iznad 1400), to smanjenje može se smatrati klinički beznačajnim za sami ispitivani materijal. Međutim, klinička značajnost ipak se očituje prema drugom gradivnom materijalu u tribo paru. Caklina kao antagonist s puno nižom vrijednosti tvrdoće (169), kao i ostali poznati gradivni materijali za izradu protetskih nadomjestaka u kontaktu s ispitivanim materijalom, kroz duži period mogu rezultirati njihovim pojačanim trošenjem u tribo paru (169).

Kod glaziranih uzoraka ne postoji statistički značajna promjena tvrdoće nakon starenja u autoklavu, ali kod kemijske je degradacije u agresivnome mediju zabilježena. Pri kemijskoj degradaciji nastupio je pad tvrdoće glaziranih uzoraka pri HV0.5, a porast pri HV1. Razlog promjene tvrdoće kod glaziranih uzoraka može biti kongruentno otapanje glazure u agresivnome mediju što neće imati utjecaj na pravu tvrdoću materijala niti će biti klinički značajno za sami materijal zbog prethodno opisanoga razloga. Kongruentno otapanje glazure u korozivnome mediju i njezin utjecaj na površinsku hrapavost i tvrdoću dokazala je Štefančić u svojoj disertaciji (59). Visoke vrijednosti tvrdoće kod materijala korištenoga u ovome istraživanju u skladu su s rezultatima Elsake (170). Elsaka je testirao mehanička i optička svojstva novije cirkonij-oksidne keramike *multilayer* te ih usporedio s cirkonij-oksidnom keramikom druge generacije (170). *Multilayer* monolitna cirkonij-oksidna keramika pokazala je značajno veće vrijednosti tvrdoće u odnosu na drugu generaciju materijala (170). Razlog veće vrijednosti tvrdoće kod translucentnih cirkonij-oksidnih keramika treće generacije može biti upravo mikrostruktura. Prisutnost kubičnih zrna većih dimenzija doprinosi većim vrijednostima tvrdoće što je u skladu s rezultatima Elsake, ali i u skladu s rezultatima ove studije.

Prijašnje generacije cirkonij-oksidne keramike pokazivale su izuzetno visoke vrijednosti savojne čvrstoće (900 – 1200 MPa) te je s njima bilo moguće izraditi nadomjeske za lateralni segment zubnoga niza, gdje su žvačne sile najjače, te fiksnoprotetičke radove velikih raspona kao što su višečlani odnosno semicirkularni mostovi. Tako visoke vrijednosti savojne čvrstoće ti materijali imaju zahvaljujući fenomenu transformacijskoga očvrsnuća. Prilikom pojave mikropukotine u materijalu naprezanje na granicama zrna i prodor vode u materijal dovodi do t-m transformacije čime dolazi do volumne ekspanzije zrna za 3 – 5 % što materijal stavlja u blagu kompresiju. Rezultati ovoga istraživanja pokazuju da se početne vrijednosti savojne čvrstoće (340.85 MPa – 420.56 MPa) ne razlikuju značajno od vrijednosti savojne čvrstoće nakon protokola starenja (287.47 MPa – 366.16 MPa), ali izmjerene vrijednosti daleko su niže od cirkonij-oksidnih keramika prethodnih generacija. Izostanak t-m transformacije u vidu transformacijskoga očvrsnuća kod cirkonij-oksidne keramike treće generacije, odnosno kod materijala korištenoga u ovome istraživanju, može biti jedan od razloga nižih vrijednosti savojne čvrstoće dobivenih u ovom istraživanju. Također, mnogi autori naglašavaju važnost završne obrade površine nadomjestaka kao jednoga od faktora koji utječe na mehanička svojstva gradivnoga materijala. Kada je površina nadomjeska hrapava, postoje površinske nepravilnosti u vidu kristala koji su izdignuti na površini.

Ti kristali povećavaju trošenje u funkciji te dovode do pojave mikropukotina u koje prodiru slina i bakterije sa svojim produktima. U vlažnome mediju, kristali duž pukotine se transformiraju te transformacija napreduje u dubinu što će s vremenom dovesti do loma u funkciji. Zato kod glatkih i dobro poliranih površina teže dolazi do t-m transformacije koja bi uzrokovala prijevremeni lom nadomjeska (129, 171). U ovome istraživanju nema značajne razlike u vrijednostima savojne čvrstoće između glaziranih i poliranih uzoraka što znači da sama vrsta završne obrade nema utjecaj na savojnu čvrstoću što je u skladu s istraživanjem Pacheca Lameira i suradnika (172). Neki autori ističu povezanost lomne žilavosti gradivnoga materijala s modulom elastičnosti potpornoga tkiva s kojim se nadomjestak veže (dentin) te modula elastičnosti potpornoga aparata zuba. Rosentritt i suradnici izmjerili su značajno veću vrijednost savojne čvrstoće kod potpuno keramičkih nadomjestaka koji su poduprti Co-Cr-Mo legurom nego zubnim tkivom (173). Zbog toga testiranje savojne čvrstoće nadomjestaka na prirodnim ekstrahiranim zubima s umjetnim parodontom daje puno veći raspon rezultata što ograničava njihovu ponovljivost i pouzdanost. Po Tsubakinu i Nogiwa-Valdezu te njihovim suradnicima utjecaj na mehanička svojstva ima itrij oksid, čiji je udio povećan, a kristali aluminij oksida, koji su doprinosili boljim mehaničkim svojstvima prethodnih generacija reducirani, što bi moglo imati utjecaj na vrijednosti savojne čvrstoće materijala korištenog u ovom istraživanju (174, 175). Također, zrna većih dimenzija kao što su zrna kubične kristalne rešetke u materijalu korištenom u ovome istraživanju slabe mehanička svojstva materijala. To je u skladu s rezultatima autora koji su zaključili da cirkonij-oksidna keramika treće generacije ima poboljšana optička svojstva na račun slabijih mehaničkih svojstava, odnosno vrijednosti savojne čvrstoće (176). Pereira i suradnici su u svome istraživanju analizirali mehanička svojstva i mikrostrukturu translucentne cirkonij-oksidne keramike Katana STML i UTML te ih usporedili s Katana ML koja pripada drugoj generaciji (176). Zaključili su da su STML i UTML potpuno stabilni materijali tetragonsko-kubične mikrostrukture, inertni na degradaciju u autoklavu, ali znatno niže savojne čvrstoće od cirkonija druge generacije što je u skladu s rezultatima ove studije. Camposilvan i suradnici uspoređuju savojnu čvrstoću cirkonij-oksidne keramike treće generacije sa staklokeramikama (152). U njihovom je istraživanju također nastupilo zanemarivo smanjenje savojne čvrstoće nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu, iako su izmjerene vrijednosti savojne čvrstoće usporedive s onima kod staklokeramika, za razliku od prijašnjih generacija cirkonij oksida (152). Sila pri kojoj nastupa lom nadomjeska (Tablice 29. i 31.), s druge strane, je uglavnom veća od maksimalne sile zagriza koja iznosi oko 700 N (177) (kod glaziranih uzoraka starenih u autoklavu G1 – G4 izmjerena je nešto niža sila pri kojoj dolazi do loma, AS = 678.57 N).

Te su vrijednosti međusobno usporedive jedino kada se testira sila zagriza s mostom kao protetičkim nadomjeskom jer je pritom moguće oponašati korišteni trotočkasti test. Pretpostavka je da je tlačna čvrstoća materijala još viša od savojne te da bi potrebna sila za izazivanje loma nadomjeska bila još viša od dobivene u ovom istraživanju, a time i veća od maksimalne sile zagriza. Sukladno rezultatima tvrdoće, odnosno smanjenja vrijednosti koje su statistički značajne, te rezultatima savojne čvrstoće koja je smanjena bez statističke značajnosti, može se govoriti o djelomičnome prihvaćanju pete hipoteze.

Prema dobivenim rezultatima, materijal bi se mogao koristiti za izradu pojedinačnih krunica i mostova u fronti te pojedinačnih krunica i mostova do tri člana u lateralnoj regiji bez straha od prijevremenoga loma uslijed nepodnošenja žvačnih sila za debljinu materijala od 1.5 mm. Indikaciju za korištenje treba procijeniti doktor dentalne medicine nakon anamneze i kliničkog pregleda te kod pacijenata s utvrđenim prisustvom parafunkcija kao i kod korpulentnijih pacijenata s procijenjenim visokim vrijednostima žvačnih sila primjeniti neki drugi materijal. Materijal je prikladan za brzu i jednostavnu izradu nadomjestaka u ordinaciji uz uporabu tehnika skeniranja, *Digital Smile Designa* i printanja, osobito kod estetskih rekonstrukcija. Materijal nije prikladan za velike rehabilitacije žvačne funkcije gdje nedostaje veći broj zuba niti za izradu mostova dužih raspona.

6. ZAKLJUČCI

1. Analizom EDXRF utvrđeno je da eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine nisu bitno utjecali na kemijski sastav uzoraka cirkonij-oksidne keramike. Udjeli itrijeva, cirkonijeva te hafnijeva oksida ostali su gotovo nepromijenjeni u odnosu na početno mjerenje. Analizom EDXRF izmjeren je udio stabilizatora itrij oksida koji je veći (11 % – 12 % ukupnoga udjela) u odnosu na prethodne generacije cirkonij-oksidne keramike što doprinosi stabilnosti strukture materijala.
2. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka (XRD) na početku istraživanja pokazala je prisutnost tetragonske (62.7 %) i kubične faze (37.3 %). Nakon hidrotermalne degradacije u autoklavu nastupila je potpuna transformacija kubične faze u tetragonsku (100 %) dok kemijska degradacija nije bitno promijenila fazni sastav uzoraka u odnosu na početnu analizu. Tetragonsko-monoklinska fazna transformacija nije nastupila ni u jednom testiranom uzorku (monoklinske faze nema niti u tragovima) odnosno nije dokazano starenje testiranih uzoraka.
3. Kolorimetrijskom analizom nakon eksperimentalnih protokola starenja utvrđen je određeni stupanj kolornih promjena na uzorcima izraženih parametrima CIE ΔE, CIE ΔL i CIE ΔC, u većoj mjeri kod poliranih uzoraka. Kolorna promjena ΔE statistički je značajno veća kod poliranih uzoraka izloženih hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔE_{sred} = 2.75), poliranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔE_{sred} = 2.65) te glaziranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔE_{sred} = 2.87) u odnosu na glazirane uzorke izložene hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔE_{sred} = 1.64). Statistički značajno smanjenje svjetline ΔL nastupilo je kod poliranih uzoraka pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔL_{sred} = -1.16) u odnosu na uzorke u preostalim podskupinama. Primjećeno je lagano žućenje uzoraka izloženih protokolima starenja koje nije statistički značajno niti za jednu podskupinu uzoraka, međutim jače je izraženo kod poliranih uzoraka u odnosu na glazirane uzorke (polirani u autoklavu i korozivnome mediju: ΔC_{sred} = 1.25 i 0.43; glazirani u autoklavu i korozivnome mediju: ΔC_{sred} = 0.28 i 0.73). Glazura na uzorcima generalno umanjuje veličinu kolornih promjena ΔE, ΔL i ΔC u odnosu na uzorke obrađene poliranjem, odnosno glazirani uzorci pokazali su veću stabilnost kolornih parametara u odnosu na polirane uzorke. Promjene se mogu smatrati klinički prihvatljivima kroz duži vijek primjene i u uvjetima usne šupljine.

4. Eksperimentalni protokoli starenja statistički značajno ne utječu na translucenciju uzoraka treće generacije cirkonij-oksidne keramike izmjerene spektrofotometrijski što je objašnjivo prisustvom kubične faze te odsustvom monoklinske faze. Veće smanjenje translucencije (ΔTP), iako bez statističke značajnosti, nastupilo je kod poliranih uzoraka izloženih hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔTP_{sred} = -0.93) i poliranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔTP_{sred} = -0.5) u odnosu na glazirane uzorke pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔTP_{sred} = -0.07) i glazirane uzorke pri kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔTP_{sred} = -0.42). Translucencija monolitne cirkonij-oksidne keramike treće generacije pri debljini uzoraka 1.5 mm (± 5 %) može se opisati kao srednja, a ne visoka, te inferiorna staklokeramikama.
5. Eksperimentalni protokoli starenja i način završne obrade površine utjecali su na stanje površine izraženo njenim sjajem i hrapavošću. Metodom mjerenja sjaja površine nakon eksperimentalnih protokola starenja dokazano je statistički značajno smanjenje sjaja površine svih uzoraka bez obzira na način površinske obrade, s nešto većim smanjenjem sjaja kod uzoraka obrađenih poliranjem pri hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔG_{sred} = -4.65 GU) i kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔG_{sred} = -4.97 GU) u odnosu na uzorke obrađene glaziranjem izložene hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (ΔG_{sred} = -3.06 GU) i kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (ΔG_{sred} = -4.38 GU). Smanjenje sjaja uzoraka upućuje na moguće reperkusije na estetiku nadomjestaka kroz duži period kliničke primjene, osobito kod uzoraka obrađenih poliranjem. Promjene u vrijednostima parametara hrapavosti kod glaziranih uzoraka izloženih starenju u autoklavu (smanjenje parametara hrapavosti R_a i R_z), te kod glaziranih uzoraka izloženih korozivnomu mediju (povećanje parametara hrapavosti R_a i R_z) u odnosu na polirane uzorke kod kojih je nastupilo povećanje vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z pri oba protokola, upućuju na veće neželjene promjene stanja površine kod uzoraka završno obrađenih procesom poliranja. Završnom obradom nadomjestaka glaziranjem ostvarit će se bolji estetski i higijenski učinak površine nadomjestaka u odnosu na završnu obradu poliranjem.
6. Mjerenjem tvrdoće uzoraka metodom po Vickersu pri opterećenjima HV0.5 i HV1 prije i poslije protokola starenja, uzorci testirane monolitne cirkonij-oksidne keramike pokazali su visoke vrijednosti tvrdoće (cca 1600 HV). Vrijednosti su se tvrdoće statistički značajno smanjile nakon protokola starenja, no i dalje su izuzetno visoke te više u odnosu na cirkonij-oksidnu keramiku prethodnih generacija (≥1430 HV).

7. Trotočkasti test savojne čvrstoće pokazao je niže vrijednosti savojne čvrstoće testirane monolitne translucentne cirkonij-oksidne keramike u odnosu na materijale prve i druge generacije cirkonij-oksidne keramike. Srednja vrijednost savojne čvrstoće glaziranih uzoraka na početku istraživanja iznosila je ~340 N/mm^2. Nakon eksperimentalnih protokola starenja došlo je do smanjenja srednje vrijednosti savojne čvrstoće glaziranih uzoraka izloženih hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu (~290 N/mm^2) te smanjenja srednje vrijednosti savojne čvrstoće glaziranih uzoraka izloženih kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (~287 N/mm^2) bez statističke značajnosti. Srednja vrijednost savojne čvrstoće poliranih uzoraka na početku istraživanja iznosila je ~420 N/mm^2. Polirani uzorci izloženi hidrotermalnoj degradaciji u autoklavu također su pokazali smanjenje srednje vrijednosti savojne čvrstoće (~366 N/mm^2) kao i polirani uzorci izloženi kemijskoj degradaciji u korozivnome mediju (~355 N/mm^2), ali bez statističke značajnosti. Izmjerene vrijednosti savojne čvrstoće slične su vrijednostima kod staklokeramika.

7. LITERATURA

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

2. Kawai Y, Uo M, Wang Y. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. Dent Mater J. 2011;30:286-92.

3. Jung RE, Sailer I, Hammerle CHF, Attin T, Schmidlin P. In vitro color changes of soft tissues caused by restorative materials. Int J Periodont Res Dent. 2007;27:251-7.

4. Ćatović A, Komar D, Ćatić A i sur. Klinička fiksna protetika – krunice. Zagreb: Medicinska naklada; 2015.

5. Mehulić K. Keramički materijali u stomatološkoj protetici. Zagreb: Školska knjiga; 2010.

6. 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. Ettlingen: Society for Dental Ceramics; 2006.

7. Milas I. Fiksnoprotetska terapija mostovima [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2012.

8. Barišić M. Nove tehnologije u dentalnoj protetici [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2016.

9. Špehar D, Jakovac M. Nove spoznaje o cirkonij oksidnoj keramici kao gradivnom materijalu u fiksnoj protetici. Acta Stomatol Croat. 2015;49(2):137-44.

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

11. Mehadžić K. Laboratorijski tijek izrade fiksnoprotetskog rada [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2016.

12. Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. Br Dent J. 2008;204:505-11.

13. Aeran H, Kumar V, Seth J, Sharma A. Computer aided designing-computer aided milling in prosthodontics: a promising technology for future. IJSS Case Rep Revs. 2014;1:23-7.

14. Živko-Babić J, Jerolimov V. Metali u stomatološkoj protetici. Zagreb: Školska knjiga; 2005.

15. Rossing TD, Chiaverina CJ. Light science: physics and the visual arts. New York: Springer-Verlag; 1999.

16. Ledić K. Ispitivanje optičkih svojstava zubnih keramika [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2015.

17. Born M, Wolf E. Principles of Optics. 7th ed. Cambridge: Cambridge University; 1999.

18. Bridgeman I. The nature of light and its interaction with matter. In: McDonald R, editor. Colour physics for industry. Huddersfield: H. Charlesworth & Co Ltd; 1987.

19. Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. J Prosthet Dent. 2007;98:389-404.

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

21. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. J Prosthet Dent. 2002;88:4-9.

22. Clarke FJ. Measurement of color of human teeth. In: Proceedings of the First international symposium on ceramics, McLean JW, editor. Chicago: Quintessence Publishing; 1983. p. 441-90.

23. Suvin M, Kosovel Z. Fiksna protetika. Zagreb: Školska knjiga; 1987. p. 67-72.

24. Paravina RD, Powers JM. Esthetic color training in dentistry: natural teeth. St.Louis: Elsevier Mosby; 2004.

25. Itten J. The art of color: the subjective experience and objective rationale of color. New York: Van Nostrand Reinhold; 1973.

26. Vaniš I. Kolorimetrijska analiza boje gornjih inciziva i kanina određene skupine adolescenata [magistarski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2011.

27. Luo MR, Cui G, Rigg B. The development of the CIE 2000 colour – difference. Formula: CIEDE2000. Colour Res. 2001;Appl. 26(5):34-9.

28. Hraste J. Dentalna morfologija: zajednička obilježja zuba u čeljustima. 2nd ed. Rijeka, Zagreb: Liburnija, Školska knjiga; 1981.

29. Paravina RD, O'Keefe KL, Kuljic BL. Color of permanent teeth: a prospective clinical study. Balkan J Stomatol. 2006;10:93-7.

30. Watts A, Addy M. Tooth discolouration and staining: a review of the literature. Br Dent J. 2001;190:309-16.

31. Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. J Dent. 2004;32:3-12.

32. Ten Bosch JJ, Coops JC. Tooth color and reflectance as related to light scattering and enamel hardness. J Dent Res. 1995;74:374-80.

33. Yu B, Ahn JS, Lee YK. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. Acta Odontol Scand. 2009;67:57-64.

34. Chu SJ. Clinical steps to predictable color management in aesthetic restorative dentistry. Dent Clin North Am. 2007;51:473-85.

35. Kosovel Z. Studija fluorescencije humanog zuba, s osobitim obzirom na krunu [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 1973.

36. Hall JB, Hefferren JJ, Olsen NH. Study of fluorescent characteristics of extracted human teeth by use of a clinical fluorometer. J Dent Res. 1970;49:1431-6.

37. Weiss S. Fluorescence spectroscopy of single biomolecules. Sci. 1999;283:1676-83.

38. Ancowitz S, Torres T, Rostami H. Texturing and polishing: the final attempt at value control. Dent Clin North Am. 1998;42:607-12.

39. Johnston WM. Color measurement in dentistry. J Dent. 2009;37:2-6.

40. Izvor: Russell HJ. Inventor; Baker & Co Inc. assignee. Dental shade guide. United States patent US 2,479,543.1949.

41. Paravina RD. Critical appraisal. Color in dentistry: match me, match me not. J Esthet Restor Dent. 2009;21:133-9.

42. Kim-Pusateri S, Brewer J, Davis EL, Wee AG. Reliability and accuracy of four dental shade-matching devices. J Prosthet Dent. 2009;101:93-9.

43. Kontayas SO, Kokaboura A, Hussein A, Strub JR. Colorimetric 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.

44. Ristic I, Paravina RD. Color measuring instruments. Acta Stomatol Naissi. 2009;25:925-32.

45. Cho BH, Lim YK, Lee YK. Comparison of the color of natural teeth measured by a colorimeter and Shade Vision System. Dent Mater. 2007;23:1307-12.

46. Chu SJ, Trushkowski RD, Paravina RD. Dental color matching instruments and systems: review of clinical and research aspects. J Dent. 2010;38:2-16.

47. Chu SJ, Devigus A, Mieleszko AJ. Fundamentals of color: shade matching and communication in esthetic dentistry. Chicago: Quintessence Publishing Co; 2004.

48. Paul S, Peter A, Pietroban N, Hammerle CHF. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. J Dent Res. 2002;81:578-82.

49. John Hedgecoe. Sve o fotografiji i fotografiranju. Zagreb: Mladost; 1976. p. 18-50.

50. Goldstein RE. Change Your Smile. Chicago: Quintessence Publishing Co; 1997. p. 300-28.

51. Levin RP. Building your practice with an intraoral video camera. Comped. 1990;11:52-3.

52. Kraut B. Strojarski priručnik. Zagreb: Tehnička knjiga; 2009.

53. Požar H. Tehnička enciklopedija. Zagreb: Grafički zavod Hrvatske; 1987.

54. Banožić V. Utjecaj hrapavosti površine na Knoopovu tvrdoću Al_2O_3 keramike [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2011.

55. Rešković S. Ispitivanje materijala. Zagreb: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2010.

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

57. Bergman Gašparić L. Utjecaj obrade površine cirkonij-oksidne keramike na veznu čvrstoću obložne keramike [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2013.

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

59. Štefančić S. Utjecaj korozivnog medija na strukturu i svojstva zubnih keramika [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2013.

60. Strojarski fakultet Beograd: Površinska obrada [homepage on Internet]. 2017; (pregledano 22. veljače 2020.). Dostupno na: http://data.sfb.rs/sftp/povrsinskaobrada/vezbe/zadatak 1./pptx.

61. Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu: Fizika [homepage on Internet]. 2018; (pregledano 22. veljače 2020.). Dostupno na: http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/X-ray%204%20godina.

62. Jenkins R. X-ray Techniques: overview. In: Meyers RA, editor. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd; 2002.

63. Grupa autora. Encyclopedia of Analytical Chemistry: applications, theory and instrumentation. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd; 2000. p. 13269-327.

64. Wobrauschek P, Streli C, Selin Lindgren E. Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis. In: Meyers RA, editor. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd; 2010.

65. Živko-Babić J, Carek A, Jakovac M. Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici. Acta Stomatol Croat. 2005;39(1):19-28.

66. Wikipedia: Cirkonij [homepage on Internet]. 2010; (pregledano 28. ožujka 2019.). Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium#/media/File: Zirconium_crystal_bar and_1cm3_cube.jpg.

67. Cranin AN, Schnitman PA, Rabkin SM, Onesto EJ. Alumina and zirconia coated vitallium oral endosteal implants in beagles. J Biomed Mater Res. 1975;9(4):257-62.

68. Izvor: ISO TC 150/SC 1. Implants for surgery-ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). ISO/DIS 13356, 1995.

69. Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria-stabilized zirconia. Bull Am Ceram Soc. 1976;55:717-21.

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

71. Alb Materials Inc: Introduction to stabilized zirconia [homepage on Internet]. 2016; (pregledano 28. Ožujka 2019.). Dostupno na: https://www.google.com/search?biw=1034&bih=571&tbm=isch&sa=1&ei=2eadXIusGuiflwTD_6XQDQ&q=cubic%2C+tetragonic+and+monoclinic+phase+of+zirconium+oxid&oq=cubic%2C+tetragonic+and+monoclinic+phase+of+zirconium+oxid&gs_l=img.3...17952.43235..43373...8.0..1.135.10098.79j27.....0....1..gws-wiz-img.....0..0i19j0i8i30i19.Lg5qp80L3Lk#imgrc=VtK6rhVPkZ9prM:.

72. Prirodoslovno-matematički fakultet: E-kemija [homepage on Internet]. 2017; (pregledano 29. ožujka 2019.). Dostupno na: https://www.google.com/search?q=tri+kristalne+re%C5%A1etke+cirkonija&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwip_73hhafhAhVopYsKHUaZA0sQ_AUIDigB&biw=1034&bih=620#imgrc=DUJo6LuYnS5CHM:.

73. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J Amer Ceram Soc. 2000;83(3):461-87.

74. Passerini L. Isomorphism among oxides of different tetravalent metals: CeO_2-ThO_2; CeO_2-ZrO_2; CeO_2-HfO_2. Gazzet Chim Ital. 1939;60:762-76.

75. Ruff O, Ebert F. Refractory ceramics: I. The forms of zirconium dioxide. Z Anorg Allg Chem. 1929;180:215-24.

76. Ruff O, Ebert F, Stephen E. Contributions to the ceramics of highly refractory materials: II. System zirconia lime. Z Anorg Allg Chem. 1929;180(1):215-24.

77. Subbarao EC. Zirconia an overview. Advances in ceramics, vol. 3. Sci Tech of Zirc. 1981;3:1-24.

78. Garvie RC, Nicholson PS. Structure and thermodynamical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO_2 system. J Amer Ceram Soc. 1972;55:152-7.

79. Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zirconia polycrystals. Am Ceram Soc Bull. 1986;65:1386-9.

80. Tsukuma K, Shimada M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP). J Mater Sci. 1985;20:1178-84.

81. Reyes-Morel PE, Cherng J-S, Chen I-W. Transformation plasticity of CeO_2-stabilized tetragonal zirconia polycrystals: II. Pseudoelasticity and shape memory effect. J Am Ceram Soc. 1988;71:648-57.

82. Heussner K-H, Claussen N. Strengthening of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by reduction-induced phase transformation. J Am Ceram Soc. 1989;72:1044-6.

83. Sergo V, Schmid C, Meriani S, Evans AG. Mechanically induced darkening of alumina/ceria-stabilized zirconia composites. J Am Ceram Soc. 1994;77:2971-6.

84. Starwarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lumkemann N. Three generations of zirconia material: from veneered to monolithic. Quint Int. 2017;13(3):287-98.

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

86. Researchgate: Transformation mechanisms for zirconia [homepage on Internet]. 2015; (pregledano 29. ožujka 2019.). Dostupno na: https://www.google.com/search?biw=1034&bih=571&tbm=isch&sa=1&ei=BeedXLyKMo2cadr1r7AC&q=transformation+toughening+of+ceramics&oq=transformation+toughening&gs_l=img.1.2.0i19l4.2437689.2447050..2450117...0.0..0.131.7364.26j46.....0....1..gws-wiz-img.....0..0i8i30i19j0i30i19.2OBHjiZHD6s#imgrc=iW8tBlqZUlOtoM:.

87. Wikipedia: Zirconium dioxide [homepage on Internet]. 2008; (pregledano 5. travnja 2019.). Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide.

88. Helmer JD, Driskell TD. Research on bioceramics. Use of ceramics as surgical implants. South Carolina (USA): Clemson University; 1969.

89. Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. On the fracture of a zirconia ball head. J Mater Sci Mater Med. 2006;17:289-300.

90. Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. Biomater. 2009;30:5279-82.

91. Quinn JB, Sundar V, Parry EE, Quinn GD. Comparison of edge chipping resistance of PFM and veneered zirconia specimens. Dent Mater. 2010;26(1):13-20.

92. Starwarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hammerle CHF. Effect of sintering temperature on flexural strength, grain size and contrast ratio. Clin Oral Investig. 2013;17:269-74.

93. Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia- and metal supported fixed dental prostheses: a systematic review. Int J Prosthodont. 2010;23:493-502.

94. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater. 2008;24(3):299-307.

95. Starwarczyk B, Emslander A, Roos M, Noack F, Sener B, Wimmer T. Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: contrast ratio, grain size, four-point bending flexural strength and two-body wear. J Mech Behav Biomed Mater. 2016;59:128-38.

96. Scott HG. Phase relationships in the zirconia–yttria system. J Mater Sci. 1975;10:1527-35.

97. Garvie RC, Urbani C, Kennedy DR, McNeuer JC. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. J Mater Sci. 1984;19:3224-8.

98. Josset Y, Oum´ Hamed Z, Zarrinpour A, Lorenzato M, Adnet, Laurent-Maquin D. In vitro reaction of human osteoblasts in culture with zirconia and alumina ceramics. J Biomed Mater Res. 1999;47(4):481-93.

99. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttria-oxide-partially-stabilized zirconia. J Biomed Mater Res. 1989;2(1):45-61.

100. Ichikawa Y, Akagawa Y, Nikai H, Tsuru H. Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. J Prosthet Dent. 1992;68(2):322-6.

101. Degidi M, Artese L, Scarano A, Perrotti V, Gehrke P, Piattelli A. Inflammatory infiltrate, microvessel density, nitric oxide synthase expression, vascular endothelial growth factor expression, and proliferative activity in peri-implant soft tissues around titanium and zirconium oxide healing caps. J Periodont. 2006;77(1):73-80.

102. Scarano A, Piattelli M, Caputi S, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide discs: an in vivo human study. J Periodont. 2004;75(2):292-6.

103. Prostendorfer J, Reineking A, Willert HC. Radiation risk estimation based on activity measurements of zirconium oxide implants. J Biomed Mater Res. 1996;32:663-7.

104. Ćurković L, Fudurić M, Jelača M, Kurajica S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H_2SO_4 solutions. Corrosion Sci. 2008;50(2):872-8.

105. Clark D, Zoitos K. Corrosion of glass, ceramics and ceramic cuperconductors. New York: Noyes Publications; 1992.

106. Esih I. Osnove površinske zaštite. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2010.

107. Filetin T, Kovačiček F, Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2002.

108. Medvedovski E. Influence of corrosion and mechanical loads on advanced ceramic components. Ceram Int. 2013;39(3):2723–41.

109. Wright M, Masri R, Driscoll C, Romberg E, Thompson G, Runyan D. Comparison of three systems for the polishing of an ultra-low fusing dental porcelain. J Prosthet Dent. 2004;92(5):486-90.

110. Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. J Oral Rehab. 1998;25:800-8.

111. Kawai Y, Uo M, Wang Y. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. Dent Mater J. 2011;30:286–92.

112. Anusavice KJ. Degradability of dental ceramics. Adv Dent Res. 1992;6:82-9.

113. Jakovac M, Živko-Babić J, Ćurković L, Aurer A. Chemical durability of dental ceramic material in acid medium. Acta Stomatol Croat. 2006;40(1):65-71.

114. Kelly JR, Nishimura I, Campell SD. Ceramic in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent. 1996;75:18–32.

115. Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. Quint Int. 2002;33:415–26.

116. Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. Dent Mater. 2002;18:590–5.

117. Sobrinho LC, Cattell MJ, Glover RH. Investigation of the dry and wet fatigue properties of three all-ceramic crown systems. Int J Prosthodont. 1998;11:255–62.

118. Campbell SD, Sozio RB. Evaluation of the fit and strength of an all-ceramic fixed partial denture. J Prosthet Dent. 1988;59:301–6.

119. Nakamura T, Ohyama T, Imanishi A. Fracture resistance of pressable glass-ceramic fixed partial dentures. J Oral Rehabil. 2002;29:951–5.

120. Stanley HR. Biological evaluation of dental materials. Int Dent J. 1992;42(1):37-46.

121. Milleding P, Karlsson S, Nyborg L. On the surface elemental composition of non-corroded and corroded dental ceramic material in vitro. J Mater Sci Mater Med. 2003;14(6):557-66.

122. Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. Dent Mater. 2010;26:807-20.

123. Kobayashi K, Kuwajima K, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2-Y_2O_3 solid electrolyte after aging. Sol State Ion. 1981;3-4:489-95.

124. Watanabe M, Iiu S, Fukuura I. Aging behavior of Y-TZP. Science and technology of zirconia II. Columbus (OH, USA): American Ceramic Society, Inc.; 1984. p. 391-8.

125. Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 polycrystal by annealing in water. J Amer Ceram Soc. 1985;68:356-9.

126. Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of water on the degradation process of Y-TZP. J Mater Sci Lett. 1987;6:465-7.

127. Lange FF, Dunlpo GL, Davis BI. Degradation during ageing of transformation toughened ZrO_2-Y_2O_3 material at 250 °C. J Am Ceram Soc. 1986;69:237-40.

128. Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. J Am Ceram Soc. 2009;92:1901-22.

129. Deville S, Chevalier J, Dauvergne C, Fantozzi G, Bartolome JF, Moya JS, et al. Microstructural investigation of the aging behavior of (3Y-TZP)-Al_2O_3 composites. J Am Ceram Soc. 2005;88:1273-80.

130. Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Torrecillas R, Bartolome JF, Moya JS. Atomic force microscopy study of the surface degradations mechanisms of zirconia based ceramics. Ceram Eng Sci Proc. 2004;25:289-94.

131. Lee JK, Kim H. Surface crack initiation in 2Y-TZP ceramics by low temperature aging. Ceram Int. 1994;20:413-8.

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

133. Piconi C, Burger W, Richter HG, Cittadini A, Maccauro G, Covacci V, et al. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. Biomater. 1998;19:1489-94.

134. Sulaiman JTA, Abdulmajeed AA, Shahramian K, Hupa L, Donovan TE, Vallittu P, et al. Impact of gastric acidic challenge on surface topography and optical properties of monolithic zirconia. Dent Mater. 2015;31:1445–52.

135. Muñoz EM, Longhini D, Gutierres AS, Adabo GL. The effects of mechanical and hydrothermal aging on microstructure on biaxial flexural strength of an anterior and a posterior monolithic zirconia. J Dent. 2017;63:94-102.

136. Kolakarnprasert N, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. New multi-layered zirconias: composition, microstructure and translucency. Dent Mater. 2019;35(5):797-806.

137. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. Dent Mater. 2014;30:1195–203.

138. Sergo V, Lipkin DM, De Portu G, Clarke DR. Edge stresses in alumina/zirconia laminate. J Am Ceram Soc. 1997;80:1633-8.

139. Ho S, Hillmann C, Lange FF, Suo Z. Surface cracking in layers under biaxial, residual compressive stress. J Am Ceram Soc. 1995;78:2353-9.

140. Kreher W, Pompe W. Internal stresses in heterogeneous solids. Berlin: Akademie Verlag; 1989.

141. Garvie RC. The occurance of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. J Phys Chem. 1965;69:1238-43.

142. Garvie RC. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. J Phys Chem. 1978;82:218-24.

143. Suresh A, Mayo M, Porter WD, Rawn CJ. Crystallite and grain-size-dependent phase transformation in yttria-doped zirconia. J Am Ceram Soc. 2003;86:360-2.

144. Manicone P, Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. J Dent. 2007;35:819–26.

145. Ishikawa-Nagai S, Sato RR, Shiraishi A, Ishbashi K. Using a computer color-matching system in color reproduction of porcelain restorations. Part 3: a newly developed spectrophotometer designed for clinical application. Int J Prosthodont. 1994;7:50-5.

146. Ruyter I, Nilner K, Möller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. Dent Mater. 1987;3:246-51.

147. Johnston W, Kao E. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. J Dent Res. 1989;68:819-22.

148. Milleding P, Wennerberg A, Alaeddin S, Karlsson S, Simon E. Surface corrosion of dental ceramics in vitro. Biomater. 1999;20(8):733-46.

149. Haralur BS, Algahtani NRS, Mujayri FA. Effect of hydrothermal aging nad beverages on color stability of lithium disilicate and zirconia based ceramics. Med (Kaunas). 2019;55(11):749-52.

150. Kurt M, Bal BT. Effects of accelerated artificial aging on the translucency and color stability of monolithic ceramics with different surface treatments. J Prosthet Dent. 2019;121:712-8.

151. Palla ES, Kontonasaki E, Kantiranis N, Papadopoulou L, Zorba T, Paraskevopoulos KM, et al. Color stability of lithium disilicate ceramics after aging and immersion in common beverages. J Prosthet Dent. 2018:119:632-42.

152. Camposilvan E, Leone R, Gremillard L, Sorrentino R, Zarone F, Ferrari M, et al. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. Dent Mater. 2018;34:879-90.

153. Motro PFK, Kursoglu P, Kazazoglu E, Kursoglu P. Effects of different surface treatmetns on stainability of ceramics. J Prosthet Dent. 2012;108:231-7.

154. Perez Mdel M, Ghinea R, Herrera LJ, Ionescu AM, Pomares H, Pulgar R, et al. Dental ceramics: a CIEDE2000 acceptability thresholds for lightness, chroma and hue differences. J Dent. 2011;39:37-44.

155. Ueda K, Guth J-F, Erdelt K, Stimmelmayr M, Kappert H, Beuer F. Light transmittance by a multi-colored zirconia material. Dent Mater J. 2015;34:310-4.

156. Vichi A, Sedda M, Fabian Fonzar R, Carrabba M, Ferrari M. Comparison of contrast ratio, translucency parameter and flexural strength of traditional and „augmented translucency“ zirconia for CEREC CAD/CAM system. J Esthet Restor Dent. 2016;28:890-4.

157. Abdelbary O, Wahsh M, Sherif A, Salah T. Effect of accelerated aging on translucency of monolithic zirconia. Fut Dent J. 2016;1:65-9.

158. Antonson SA, Anusavice KJ. Contrast ratio of venering and core ceramics as a function of thickness. Int J Prosthodont. 2001;14(4):316-20.

159. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA. Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. J Prosthet Dent. 2004;91(5):441-6.

160. Wang F, Takahashi H, Iwasaki N. Translucency of dental ceramics with different thicknesses. J Prosthet Dent. 2015;113(6):14-20.

161. Cekic-Nagas I, Egilmez F, Ergun G. Comparison of light transmittance in different thicknesses of zirconia under various light curing units. J Adv Prosthodont. 2012;4(2):93-6.

162. Ledić K, Majnarić I, Milardović Ortolan S, Špalj S, Štefančić S, Mehulić K. Analysis of translucency parameter of glass-ceramics fabricated by different techniques. Acta Stomatol Croat. 2015;49(1):27-35.

163. Lawson NC, Maharishi A. Strength and translucency of zirconia after high-speed sintering. J Esthet Restor Dent. 2020;32(2):219-25.

164. Al-Wahadni AM, Martin DM. An in vitro investigation into the wear effects of glazed, unglazed and refinished dental porcelain on an opposing material. J Oral Rehabil. 1999;26:538-46.

165. Ritter AV, Resendiz CV, Henson BR, Culp L, Donovan TE, Amaya-Pajares SP. Effect of finishing and polishing on the surface roughness of four ceramic materials after occlusal adjustment. J Esthet Restor Dent. 2016;28:382-96.

166. Passos SP, Torrealba Y, Major P, Linke B, Flores-Mir C, Nychka A. In vitro wear behavior of zirconia opposing enamel: a systematic review. J Prosthodont. 2014;23(8):593-601.

167. Um CM, Ruyter IE. Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. Quint Int. 1991;22(5):377-86.

168. Turkun LS, Turkun M. Effect of bleaching and repolishing procedures on coffee and tea stain removal from three anterior composite veneering materials. J Esthet Restor Dent. 2004;16(5):290-301.

169. Staničić T, Novosel K. Promjene u mikrotvrdoći cakline kod razvoja početne karijesne lezije. Acta Stomatol Croat. 1983;22(2):125-33.

170. Elsaka SE. Optical and mechanical properties of newly developed monolithic multilayer zirconia. J Prosthodont. 2019;28(1):279-84.

171. Kou W, Molin M, Sjorgen G. Surface roughness of five different dental ceramic core materials after grinding and polishing. J Oral Rehab. 2006;33:117-24.

172. Pacheco Lameira D, Buarque e Silva WA, Andrade e Silva F, De Souza GM. Fracture strength of aged monolithic and bilayer zirconia-based crowns. Biomed Res Int. 2015;1:1-7.

173. Rosentritt M, Behr M, van der Zel JM, Feilzer AJ. Approach for valuating the infuence of laboratory simulation. Dent Mater. 2009;25:348-52.

174. Tsubakino H. Isothermal tetragonal-to-monoclinic phase transformation in a zirconia eytrria system. Mater Trans. 2005;46:1443-51.

175. Nogiwa-Valdez AA, Rainforth WM, Zeng P, Ross IM. Deceleration of hydrothermal degradation of 3Y-TZP by alumina and lanthana co-doping. Acta Biomater. 2013;9:6226-35.

176. Pereira GKR, Guilardi LF, Dapieve KS, Kleverlaan CJ, Rippe MP, Valandro LF. Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. J Mech Behav Biomed Mater. 2018;85:57-65.

177. Mihoković M. Opterećenje donje čeljusti kod žvakanja [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2014.

8. ŽIVOTOPIS

Korina Mešić (rođ. Mehadžić) rođena je 24. travnja 1991. godine u Sisku. Pohađala je osnovnu školu Gustava Krkleca u Zagrebu, a 2006. godine upisala je VII. gimnaziju u Zagrebu, gdje je maturirala 2010. Iste godine upisala je Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Dobitnica je Dekanovih nagrada za uspjeh na prvoj i šestoj godini studija. Tijekom studija bavila se znanstveno-istraživačkim radom i asistirala u privatnoj stomatološkoj ordinaciji. Godine 2016. upisuje Poslijediplomski doktorski studij „Dentalna medicina“ u dijelu radnog vremena na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Iste godine počinje raditi u privatnoj stomatološkoj ordinaciji u Zagrebu, gdje je zaposlena i danas. Udana je i majka je djevojčice Eme i dječaka Dine.

Popis objavljenih radova (CROSBI):

1. Balić M, Lucić R, Mehadžić K, Bago I, Anić I, Jakovljević S, Plečko V. The efficacy of photon-initiated photoacoustic streaming and sonic activated irrigation combined with QMiX solution or sodium hypochlorite against intracanal biofilm. *Lasers in medical science*. 2016;31(2):335-42.
   (članak, znanstveni)

2. Bago Jurič I, Balić M, Lucić R, Mehadžić K, Plečko V, Anić I. Antimicrobial efficacy of QMiX irrigant and sodium hypochlorite activated by sonic energy and photon initiated photoacoustic streaming (PIPS): an ex vivo study. *International Endodontic Journal*. 2016;51.
   (poster, međunarodna recenzija, sažetak znanstveni)

3. Mehadžić K, Kopić M, Mehulić K. Tehnike izrade fiksnoprotetskoga rada. *Sonda* 2015;16(30):35-7.
   (članak, stručni)

4. Mehadžić K, Mehulić K. Individualna nadogradnja na višekorijenskim zubima. *Sonda* 2014;15(27):54-7.
   (pregledni rad, stručni)

5. Mehadžić K, Mehulić K. Predprotetska priprema pacijenta u fiksnoj protetici. *Sonda* 2014;15(28):25-7.
   (članak, stručni)

Iz područja doktorata, objavljen:

Mešić K, Majnarić I, Obhođaš J, Baršić G, Mehulić K. The effect of aging on composition and surface of translucent zirconia ceramic. Acta Stomatol Croat. 2020;54(4):339-52.

Iz područja doktorata, u postupku recenzije:

Mešić K, Majnarić I, Mehulić K. Aging effect on the microstructure and optical properties of translucent ZrO_2 ceramic. Acta Stomatol Croat.