

Utjecaj obrade površine titana dobivenog metalurgijom praha na veznu čvrstoću s obložnom keramikom

Viskić, Joško

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:127:308138>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Joško Viskić

**UTJECAJ OBRADJE POVRŠINE TITANA
DOBIVENOGA METALURGIJOM PRAHA
NA VEZNU ČVRSTOĆU S OBLOŽNOM
KERAMIKOM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Joško Viskić

**Utjecaj obrade površine titana
dobivenoga metalurgijom praha na
veznu čvrstoću s obložnom keramikom**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ketij Mehulić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

School of Dental Medicine

Joško Viskić

**Effects of surface treatment of powder
metallurgy manufactured titanium on
bond strenght to veneering ceramics**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Prof. dr. sc. Ketij Mehulić

Zagreb, 2015

Zahvaljujem prof. dr. sc. Ketij Mehulić, svojoj dragoj mentorici, na pomoći, savjetu, razumijevanju i nepresušnom znanju.

Zahvaljujem svima koji su pridonijeli ostvarenju ovoga rada, prije svega prof. dr. sc. Amiru Ćatiću i prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu bez čijih zamisli ovaj rad ne bi nastao; dr. sc. Martinu Balogu i cijeloj ekipi na Institutu za materijale i strojarstvo Akademije za znanost u Bratislavi, Slovačka, na proizvodnji ovog revolucionarnog materijala; te Antoniji i Anti Kraljević za bezrezervnu pomoć pri izradi uzoraka.

Želim zahvaliti svojoj obitelji – majci, ocu i sestri, i svojoj supruzi Ivani na beskonačnom strpljenju, ljubavi i potpori prilikom izrade ovoga rada.

„Ako sam vidio dalje, to je zato što sam stajao na ramenima Divova”

Sir Isaac Newton

Rad je napravljen u sklopu znanstvenih projekata: MZOŠ br. 065-0650446-0435, VEGA 2/0158/13, SRDA APVV-0556-12;

Sveučilišna potpora „Ispitivanje novih keramičkih materijala i tehnologija izrade u stomatološkoj protetici”

SAŽETAK

Komercijalno čisti titan (CP Ti) dobiven hladnim izostatičkim i toplo-vakuumskim tlačenjem (CIP/HVP) postupcima metalurgije praha (PM) dosad nije korišten u stomatološkoj protetici.

Svrha je istraživanja istražiti utjecaj obrade površine osnovne konstrukcije iz CP Ti dobivenog postupcima PM na veznu čvrstoću s tri obložne keramike te istražiti mehanička svojstva CP Ti dobivenog PM.

Istraživanje je provedeno na 120 uzoraka CP Ti dobivenog metalurgijom praha izrezanih na erozimat u podijeljenih u pet skupina prema načinu obrade površine: 1. neobrađena; 2. pjeskarena Al_2O_3 ; 3. nanoseno vezno sredstvo; 4. pjeskarena Al_2O_3 i nanoseno vezno sredstvo; 5. djelovanje klorovodične kiseline. Svaka skupina podijeljena je u tri podskupine po osam uzoraka te je na njih napečena određena obložna keramika. Testiranje i izračun vezne čvrstoće provedeni su prema ISO 9693. Površina uzoraka prije i poslije obrade te nakon napečenja keramike i provedenog loma snimljena je SEM-om, EDS-om, izmjerena je hrapavost površine profilometrom te je analizirana površinska struktura XRD-om.

Rezultati su pokazali da su mehanička svojstva CP Ti/PM usporediva s konvencionalno dobivenim CP Ti i zadovoljavaju za upotrebu u kliničkoj praksi. Također su sve skupine uzoraka osim Initial Ti skupine 1 i Titankeramik skupina 1, 3 i 5 zadovoljile uvjete vrijednosti vezne čvrstoće (> 25 MPa) postavljenih standardom ISO 9693. Za Duceratin Kiss keramiku optimalna obrada površine uključuje pjeskarenje Al_2O_3 i nanošenje veznog sredstva, dok je za Initial Ti i Titankeramik obložne keramike dovoljno samo pjeskarenje Al_2O_3 . Nije pronađena statistički značajna razlika vrijednosti vezne čvrstoće između triju vrsta obložnih keramika.

Komercijalno čisti titan dobiven postupcima metalurgije praha pokazuje sva svojstva potrebna za upotrebu u kliničkoj praksi.

SUMMARY

Effects of surface treatment of powder metallurgy manufactured titanium on bond strength to veneering ceramics

Introduction:

Commercially pure titanium (CP Ti) manufactured by cold isostatic and hot vacuum pressing (CIP/HVP) processes of powder metallurgy has not been used in prosthodontics.

The aim was to evaluate the effects of surface modification of CP Ti substructures manufactured by PM processes on bond strength with three veneering ceramics, and the mechanical properties of CP Ti manufactured by PM.

Materials and methods:

120 samples of CP Ti manufactured by PM shaped on WEDM were divided into 5 groups according to surface modifications: 1. untreated; 2. sandblasted (Al_2O_3); 3. applied bonding agent; 4. sandblasted (Al_2O_3) and applied bonding agent; 5. etched with hydrochloric acid. Each group was divided into 3 subgroups of 8 samples and veneering ceramics was applied. Bond strength evaluation was done according to ISO 9693. The surface of the samples was evaluated before and after modifications, after applying veneering ceramics and bond strength testing with SEM, EDS, the roughness was measured with a profilometer, and surface structural analysis was done by XDR.

Results:

Dynamic mechanical analysis revealed values of Young's module of elasticity (E) – 104 GPa, proof strength ($R_{p0.2}$) – 503 MPa, tensile strength (R_m) – 698. Vickers hardness testing showed microhardness values of (HV 0,1) – 167. After initial inspection of surface quality, which was satisfactory, bond strength values were measured and the following results were obtained. The results of bond strength testing showed the following values: for the Duceratin Kiss veneering ceramics values range from 25,6 MPa to 41,2 MPa; for the Initial Ti from 12,7 MPa to 38,5 MPa; for the Titankeramik from 17,3 MPa to 38,5 MPa. ANOVA showed statistically significant differences in bond strength values within a group of veneering ceramics for the Duceratin Kiss group 4, the Initial Ti group 2 and the Titankeramik group 2. No statistically significant differences in bond strength values were found between the veneering ceramics. The SEM, EDS and XRD analyses of samples showed predominantly adhesive fractures between

veneering ceramics and metal samples. Surface roughness showed significantly higher values of roughness parameter R_a , R_z and R_{max} for sandblasted samples. Pearson correlation coefficient between surface roughness and bond strength values was: the Duceratin Kiss $r^2=35\%$, the Initial Ti $r^2=60\%$ and the Titankeramik $r^2=82\%$.

Conclusion: CP Ti manufactured by PM can be used in prosthodontics as a metal base material in metal – ceramic systems.

KLJUČNE RIJEČI

titan, metalurgija praha, vezna čvrstoća, dentalna keramika, ISO 9693

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Metal – keramički sustavi	4
1.2. Obložne keramike	7
1.2.1. Obložne keramike za napečenje na titan	9
1.3. Vezna čvrstoća	11
1.3.1. Metode ispitivanja vezne čvrstoće	13
1.3.2. Pretražni elektronski mikroskop – SEM	18
1.3.3. Rendgenska spektroskopija – EDS	19
1.3.4. Rendgenska difrakcijska analiza – XRD	19
1.3.5. Hrapavost	23
1.4. Legure	25
1.5. Titan	28
1.5.1. Primjena titana u dentalnoj medicini	33
1.5.2. Tehnologije proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana u dentalnoj medicini	35
1.5.2.1. <i>Lijevanje</i>	35
1.5.2.2. <i>Glodanje</i>	36
1.5.2.3. <i>Erozija iskrom</i>	38
1.6. Metalurgija praha	41
1.6.1. Metalurgija praha titana	46
1.7. Svrha istraživanja	51
1.7.1. Hipoteze	51
2. MATERIJALI I POSTUPCI	52
2.1. Izrada uzoraka CP Ti/PM	53
2.1.1. Hladno izostatičko tlačenje	53
2.1.2. Toplo vakuumsko tlačenje	55
2.1.3. Konsolidacija	55
2.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka CP Ti/PM	57
2.2.1. Dinamička mehanička analiza	57
2.2.2. Ispitivanje tvrdoće po Vickersu	58

2.3. Ispitivanje vezne čvrstoće uzoraka CP Ti/PM	59
2.3.1. Priprema uzoraka rezanjem na WEDM uređaju	59
2.3.2. Ispitivanje poroziteta uzoraka	61
2.3.3. SEM i EDS analiza	63
2.3.4. XRD analiza	63
2.3.5. Ispitivanje hrapavosti profilometrom	64
2.3.6. Priprema površine uzoraka za napečenje obložne keramike	65
2.3.7. Napečenje obložne keramike	68
2.3.8. Ispitivanje spojnog mjesta	71
2.3.9. Ispitivanje vezne čvrstoće na kidalici	71
2.3.10. Ispitivanje lomne površine	73
2.4. Statistička analiza	74
3. REZULTATI	75
4. RASPRAVA	121
5. ZAKLJUČCI	137
6. LITERATURA	139
7. ŽIVOTOPIS	153

POPIS KRATICA I OZNAKA

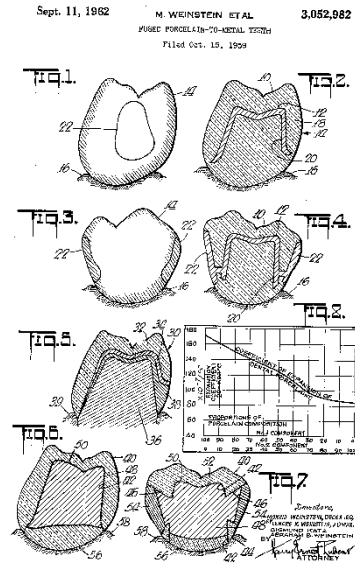
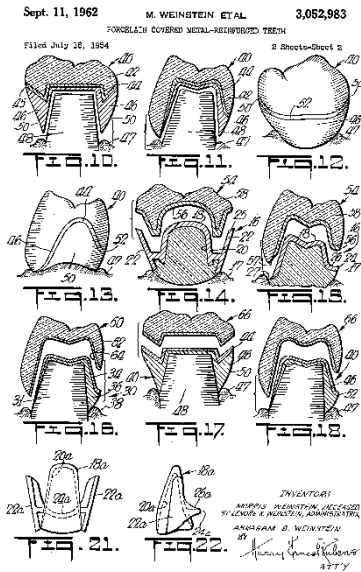
Kratika ili oznaka	Značenje	Kratika ili oznaka	Značenje
ANOVA	analiza varijance	K	Kelvin
Df	stupanj slobode	E	Youngov modul elastičnosti
KTI	koeficijent termičke istezljivosti	Rp0,2	konvencionalna granica razvlačenja
CP Ti	komercijalno čisti titan	Rm	vlačna čvrstoća
Ti	titan	HV 0,1	tvrdoća po Vickersu
TiO ₂	titanov dioksid (rutil-alotropna modifikacija)	HDH	hidrogeniranje/dehidrogeniranje
FeTiO ₃	ilmenit	CIP	<i>cold isostatic pressure</i>
m	metar	HVP	<i>hot vacuum pressing</i>
kmol	kilo mol	µm	mikrometar
°C	Celzijusevi stupnjevi	p	statistička značajnost
CaTiO ₃	perovskit	<	manje od
CaTiSiO ₅	titanit	>	više od
CP Ti/PM	komercijalno čisti titan proizveden postupcima metalurgije praha	DMA	<i>dynamic mechanical analysis</i>
PM	metalurgija praha	mm	milimetar
cm	centimetar	WEDM	<i>wire electric discharge machining</i>

MPa	megapaskal	EDM	<i>electric discharge machining</i>
Kratica ili oznaka	Značenje		
GPa	gigapaskal		
N	Newton		
W	Watt		
g	gram		
RVG	radiovizigrafija		
SiO ₄	silicij-oksidi		
V	volt		
min	minuta		
CAD/CAM	<i>Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing</i>		
τ_b	vezna čvrstoća		
k	funkcija debljine metalne osnove pri izračunu vezne čvrstoće		
F	sila		
NNS	<i>near net shapes</i>		
Nt	opterećenje prilikom lom		
s	sekunda		
Hz	Herc		

1. UVOD

Suvremena dentalna medicina teži poboljšanju kvalitete života pacijenata. Taj se cilj postiže prevencijom nastanka bolesti, uklanjanjem boli, postizanjem funkcijskog sklada stomatognatog sustava te poboljšavanjem govora i izgleda pacijenta. Kako bi ostvarili tu zadaću često je potrebno zamijeniti ili nadoknaditi oštećenu/izgubljenu zubnu strukturu. Glavni izazov tijekom razvoja suvremene dentalne medicine bio je pronalazak, razvoj i primjena materijala koji bi zamijenili izgubljena tvrda zubna tkiva (1). U dentalnoj medicini koristi se široki spektar materijala. Biokompatibilnost, trajnost i estetika uvjeti su koji se postavljaju prilikom njihovog razvoja i odabira (2, 3). Metal-keramički nadomjesci danas predstavljaju „zlatni standard” u nadoknadi izgubljenih zubi i zubnog tkiva. Dobra mehanička svojstva, zadovoljavajuća estetika i rijetke komplikacije razlozi su takvog stava u fiksnoj protetici (4 – 7).

Jedan od prvih pokušaja postizanja funkcijskog i estetskog jedinstva aloplastičnih materijala u dentalnoj medicini napravio je Fauchard 1728. godine kada je rastalio keramičku glazuru na most iz zlatne legure (8). Međutim, zbog različitih koeficijenata toplinskog istezanja (KTI) bilo je skoro nemoguće postići zadovoljavajuću vezu između tadašnjih zlatnih legura i keramike što je rezultiralo lomom i/ili odvajanjem keramike od metalne podloge. Postupcima legiranja platine i paladija sa zlatom kasnih 1950-ih snižava se toplinska kontrakcija/ekspanzija osnovne konstrukcije dovoljno da se osigura kompatibilnost između metalne osnovne konstrukcije i dentalne keramike. To dovodi do uspješnog oblaganja metalne konstrukcije keramikom (1, 9). Primjenom keramike na bazi glinice znatno su se poboljšala mehanička svojstva keramike. Temperatura pečenja snižena je dodatkom alkalija čime se povećavala toplinska istezljivost. Dodatkom kalijevog oksida, dodatno se osnažila veza (10, 11). Modifikacijom temperature pečenja i KTI dentalne keramike, Weinstein i sur. pokazali su 1962. da je moguće ostvariti zadovoljavajuću vezu sa zlatnim i paladijevim legurama te su svoja istraživanja patentirali (Slika 1.a i 1.b) (12, 13). Nakon napuštanja „zlatnog standarda” u ekonomskoj politici od strane Sjedinjenih Američkih Država 1971. godine cijena zlata raste te se traže alternativni metali za izradu osnovnih protetičkih konstrukcija. Neplemenite legure pojavljuju se u modernoj stomatologiji od 1919. s prvom „čeličnom” protezom. Legure kroma i kobalta, koje se danas najviše koriste, svoj razvoj doživljavaju sredinom 30-ih godina prošlog stoljeća (14). Titan i legure titana od 70-ih godina 20. stoljeća i radova Brånemarka i sur. ulaze u kliničku praksu u dentalnoj medicini (15). Primjena komercijalno čistog titana (CP Ti) kao gradivnog materijala za izradu osnovne konstrukcije u metal-keramičkim sustavima počinje 1980-ih te se razvija do danas (16, 17).



a)

b)

Slika 1. a) Prikaz opsega brušenja potrebnih za uspješno napečenje keramike na metalnu osnovnu konstrukciju; **b)** Prikaz debljine metala i keramike te koeficijenta termičkog istezanja keramike i metala iz patenta Weinstein i sur. 1962. (preuzeto iz 12)

1.1. Metal-keramički sustavi

Metal-keramika se definira kao tehnologija napečenja keramike na metalnu osnovnu konstrukciju. Predstavlja svakodnevni i standardni postupak u kliničkom radu u fiksnoj protetici. Metalna osnovna konstrukcija osigurava čvrstoću, trajnost i stabilnost protetičkog nadomjeska dok se estetika postiže prekrivanjem osnovne konstrukcije, djelomično ili u potpunosti, dentalnom keramikom (18 – 20). Široka primjena metal-keramike rezultat je klinički potvrđene uspješne funkcijske i estetske trajnosti oštećenog zubnog niza. Indikacije i kontraindikacije za izradu metal-keramičkog nadomjeska prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Indikacije i kontraindikacije za izradu metal-keramičkih radova (preuzeto iz 19)

Indikacije	Kontraindikacije
Estetska	Periapikalne lezije/nekorektno endodontsko liječenje
Profilaktička	Nekontrolirani parodontitis
Zaštitna	Zubi s niskim kliničkim krunama
Protetička	Izražena morfologija pulpe

Metal-keramički nadomjestak bolje od bilo kojeg nadomjeska u stomatološkoj protetici objedinjuje dobra svojstva oba gradivna materijala: metala/legure i keramike. U doba visoke estetike u fiksnoj protetici samo keramički materijali mogu osigurati optička svojstva koje je moguće uspješno usporediti sa zubnim tkivom. Međutim, upravo zbog dvoslojne strukture nadomjeska javljaju se određena ograničenja. Keramika je krhki materijal koji pod utjecajem opterećenja reagira lomom, a ne deformacijom. Mehanička svojstva (niska otpornost na vlak, udar i smicanje) samo su djelomično kompenzirana metalnom potporom. Usklađivanje KTI gradivnih materijala nadomjeska i ostvarivanje kvalitetne veze među njima dugo su vremena predstavljali glavne probleme metal-keramičkih nadomjestaka (21, 22). Također je trebalo odrediti i uskladiti intervale taljenja legure i temperature napečenja obložne keramike, utvrditi načine pripreme površine odljeva s obzirom na vrstu legure, prekriti boju metalne konstrukcije i postići dobro oponašanje boje prirodnog zuba (19).

Današnja stomatološka protetika, pod utjecajem društvenih normi i želje za savršenom estetikom, sve više naginje potpunokeramičkim sustavima kao materijalima za nadoknadu oštećene ili izgubljene zubne strukture. Međutim, funkcijska i estetska trajnost nadomjeska još uvijek su na strani metal-keramičkih sustava. Metal-keramički sustavi imaju izvanrednu stopu

uspješnosti. Sailer i sur. u pregledu literature navode petogodišnje preživljavanje fiksno protetičkih metal-keramičkih nadomjestaka, bez obzira na vrstu materijala, od 94,4 %, te frekvenciju pojavljivanja loma između metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike između 1,6 % i 2,9 %. Isto istraživanje navodi petogodišnje preživljavanje potpunokeramičkih radova u 88,6 % dok su lomovi između osnovne konstrukcije i obložne keramike bili između 6,5 % do čak 13,6 % (23). Na slici 2.a i 2.b prikazani su tipični lomovi kod metal-keramičkih i potpunokeramičkih sustava. Anusavice u svom pregledu literature navodi i više vrijednosti preživljenja metal-keramičkih nadomjestaka od čak 97 % u periodu od sedam godina (24).



a)

b)

Slika 2. a) Adhezivno-kohezivna fraktura obložne keramike napečene na paladijevu leguru, na lingvalnoj plohi nadomjeska; **b)** Prikaz frakture bukalne i distalne stijenke staklo-keramičkog nadomjeska (preuzeto iz 24)

Neki autori navode vrijednosti preživljenja od 100 % za obje skupine i manjih odlamanja kod metal-keramičkih sustava od 19,4 %, a za potpuno keramičke radove 25 %, no vrijeme promatranja od tri godine prekratko je za donošenje zaključaka o dugoročnom preživljavanju i mogućim komplikacijama (25).

Prednosti metal-keramičkih sustava nisu samo u funkcijskoj trajnosti. Dobra tribološka svojstva i gotovo nepostojeće trošenje obložne keramike, osiguravaju očuvanje međučeljusnih odnosa u čitavom periodu funkcijske i estetske trajnosti protetičkog nadomjeska. Metal-keramički sustavi pokazuju i prihvatljiva svojstva biokompatibilnosti. Keramika je inertan materijal stabilan u biološkom mediju (11).

Zbog pogodnih svojstava materijala, upotreba metal-keramičkih nadomjestaka sigurno će se nastaviti, ali i širiti razvojem novih legura, obložnih keramika i proizvodnih procesa i tehnologija.

1.2. Obložne keramike

Dentalne keramike su nemetalna i anorganska skupina materijala koji se po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima značajno razlikuju od metala i polimera. U svom sastavu sadržavaju sastojine elemenata jednog ili više različitih metala i nemetala često u kombinaciji s kisikom. Većina ih se sastoji od kristalne i staklene faze (SiO_4 u tetraedarskoj rešetki). Dentalne keramike su biokompatibilni i dimenzijski stabilni materijali postojane boje koji se mogu lako oblikovati u željeni oblik (1).

Postoje razne podjele dentalnih keramika, a najvažnije su prema sastavu i prema temperaturi pečenja. Sastav dentalnih keramika raščlanjuje se kroz omjer vrste, količine, veličine i distribucije kristala u staklenoj matrici te se tako dijele na (26):

- silikatne
 - konvencionalne (glinične)
 - staklokeramike
- polikristalinične.

Podjela keramika prema temperaturama pečenja, s malim modifikacijama u temperaturama između raznih autora je (1,19):

- keramike s izrazito niskom temperaturom pečenja < 850 °C
- keramike s niskom temperaturom pečenja 850 °C – 1100 °C
- keramike sa srednjevismom temperaturom pečenja 1100 °C – 1300 °C
- keramike s visokom temperaturom pečenja > 1300 °C.

Većina obložnih keramika spada u skupinu silikatnih i to prvenstveno konvencionalnih (gliničnih) keramika. Staklokeramike se mogu koristiti tehnikom prešanja na osnovu za metal-keramičke nadomjeske, ali njihova upotreba nije toliko raširena (27).

Osnovni sastav konvencionalne (glinične) obložne keramike je kvarc (SiO_2), glinica ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) i kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dodatkom organskih tvari povećava se plastičnost, a dodavanje raznih oksida (titanov, kobalt, bakrov oksid itd.) utječe se na boju keramičkog materijala. Dodavanjem kalijevog fostata (K_2PO_4), kalijevog i natrijevog karbonata (K_2CO_3 , Na_2CO_3), boraksa ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ili olovnog oksida (Pb_2O_3) može se utjecati na promjenu temperature pečenja obložne keramike (19).

Dentalna keramika na tržište dolazi u obliku praha koji se miješa s vodom ili s vodenom otopinom koja sadrži glicerol, čime nastaje pasta koju je lako oblikovati. Obložna keramika

nanosi se kistovima na metalnu osnovu te se višak vode uklanja vibracijom ili kompresijom vatom i upijajućim papirom. Nanosi se uvijek u suvišku zbog kontrakcije keramičkog materijala i isparavanja vode prilikom pečenja čak od 27 % do 45 % (28). Obložna se keramika nanosi u više slojeva koji imaju različitu funkciju, a time i sastav. Uobičajeno slojevanje sastoji se od opakne, dentinske i caklinske keramike. Opakna keramika ili opaker prvi je sloj koji se nanosi i ima dvojaku zadaću: 1. maskiranje boje metalne osnove; 2. odgovoran je za vezu između metalne osnove konstrukcije i obložne keramike (Slika 3.).



Slika 3. Nanošenje sloja opakera na metalnu osnovnu konstrukciju maskira boju metala i osigurava vezu između metala i keramike (preuzeto iz 29)

Sastav opakera drugačiji je od ostalih slojeva keramike po većoj koncentraciji opaknih oksida. Kada svjetlost upadne do tog sloja rasprši se ili odbije te se tako maskira boja metalne osnove. Veza između opakera i metala ostvaruje se između silicija iz opakera i površinskog oksida metala. Dentinska keramika čini glavni dio sloja obložne keramike. Nanosi se nakon napečenja opakera. U svom sastavu ima više staklene faze nego opaker (translucencija), a nešto manje oksida. Oksidi koji su u ovom sloju daju boju nadomjesku. Caklinska keramika većinom je potpuno translucetna te u sebi može imati okside koji daju efekte fluorescencije i opalescencije (30).

Keramike se dijele i prema već spomenutoj podjeli po temperaturama pečenja. Temperatura napečenja prvenstveno ovisi o namjeni. Keramike sa srednje visokom i visokom temperaturom pečenja koriste se u prvom redu za izradu zuba za mobilne protetičke nadomjeske, dok se

keramike s niskom temperaturom pečenja koriste za napečenja na fiksne metalne osnovne konstrukcije. Keramike s izrazito niskom temperaturom pečenja (ispod 850 °C) razvijene su za napečenje na titan i njegove legure (1).

1.2.1. Obložne keramike za titan

Titan je metal koji na temperaturama preko 882 °C mijenja kristalnu strukturu i postaje vrlo reaktivan s kisikom i dušikom. Stoga nastaje debeli oksidni sloj koji oslabljuje vezu metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike jer je i sam sloj oksida slabo vezan za površinu (31 – 34). Također, tlačno naprezanje i odlamanja koja nastaju kao posljedica neusklađenosti KTI dvaju materijala u dodiru predstavljali su probleme u početnim istraživanjima vezne čvrstoće obložnih keramika na titan. Togaya i sur. navode da KTI titana iznosi $9.41 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, a Akagi i sur. navode da razlika KTI između metalne osnovne konstrukcije iz titana i obložne keramike ne smije biti veća od $1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (16, 35).

Navedeni problemi zahtijevali su razvoj posebne nove skupine obložnih keramika namijenjenih za napečenje na titan i njegove legure. Temperatura napečenja ne smije prelaziti 850 °C i zato su klasificirane kao keramike s izrazito niskom temperaturom pečenja (36, 37). Novorazvijene keramike pokazale su jednaka estetska svojstva unatoč niskim temperaturama pečenja te mehanička i fizikalna svojstva prikladna napečenju na titan (38 – 40).

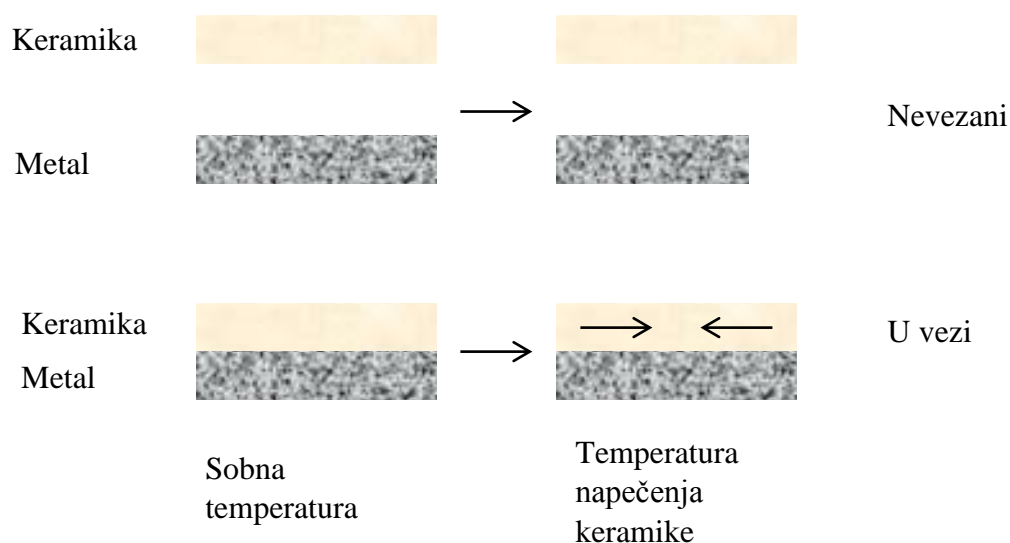
U tablici 2. prikazani su neki od trenutno komercijalno dostupnih obložnih keramika za napečenja na CP Ti.

Tablica 2. Prikaz pojedinih komercijalno dostupnih obložnih keramika za napečenja na CP Ti te njihove temperature napečenja i KTI (preuzeto iz 41)

Komercijalni naziv	Vrsta materijala	Proizvođač	Temperatura pečenja (°C)	KTI ($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Duceratin	Prah	Degussa Dental, Hahanu Njemačka	830	N/A ^a
Duceratin Plus	Prah	Degussa Dental, Hahanu Njemačka	780	12,5 (25-500 °C)
Inital Ti	Prah	GC corporation, Tokio, Japan	810	N/A ^a
Ti – 22	Prah	Noritake, Nagoya, Japan	800	9,7 ~ 10,7 (25-500 °C)
TiKrom	Prah	Orotig, Verona, Italy	810	N/A ^a
Titankeramik	Pasta	Vita, Bad Sackingen, Njemačka	800	N/A ^a
Triceram	Prah	Esprident-Dentaurum, Ispringen, Njemačka	795	9,4 ~ 9,5 ^b
Triceram	Pasta	Esprident-Dentaurum, Ispringen, Njemačka	795	9,2 (25-500 °C)
^a Nije dostupno				
^b Temperaturni raspon nije dostupan				

1.3. Vezna čvrstoća

Veza između metalne osnovne konstrukcije i obložne keramike predstavlja ključ funkcijske trajnosti metal-keramičkih protetičkih nadomjestaka. Tek uz ostvarenje kvalitetne sveze moguće je očekivati da će sustav izdržati funkcijska opterećenja bez loma i odvajanja obložne keramike od svoje metalne podloge. Usklađivanjem KTI između metala i keramike riješeni su značajni problemi koji su početno ograničavali primjenu metal-keramičkih sustava. Postoji nekoliko teorija o vrstama veze u metal-keramičkim sustavima: mehanička, kompresijska (teorija naprezanja), teorija van der Waalsovih sila, dendritička, kemijska i teorija galvanske korozije. Teorija mehaničke veze temelji se na povećanju površine povećanjem hrapavosti mikroabrazijom. Ta teorija se većinom danas smatra dopunskom. Kompresijska ili teorija naprezanja zagovara nastanak spoja zbog razlike u KTI između legure i keramike. Keramika koja ima manji KTI prelit će se preko legure koja ima veći KTI i doći će do tlačnog naprezanja keramike, što pogoduje vezi (Slika 4.).



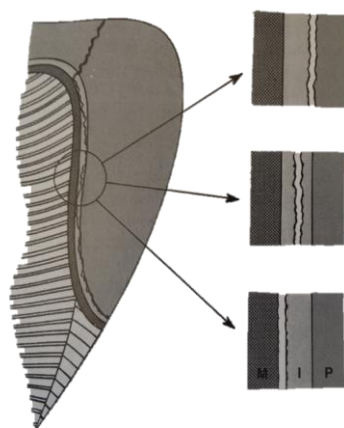
Slika 4. Prikaz kompresijske teorije veze: KTI metala je veći ($14,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) nego KTI keramike ($13,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) što dovodi do tlačnog naprezanja keramike na sobnoj temperaturi i pogoduje vezi (preuzeto i modificirano iz 30)

Teorija van der Waalsovih veza temelji se na privlačenju atoma u bliskom kontaktu, no jačina tih sila je mala i samo ima utjecaj na vlaženje površine. Dendritička teorija navodi prodiranje metalnih sastavnica iz keramike u zonu interakcije između metala i keramike. Teorija galvanske

korozije pretpostavlja nastanak galvanskog spoja koji stvara neravnine na površini metalne osnove konstrukcije. Te neravnine ispunjava staklo iz keramike te tako ostvaruje vezu. Teorija kemijskog spajanja zagovara izlaženjem *tracer* atoma iz metala na površinu uslijed žarenja prilikom napečenja keramike te njihovo reagiranje s kisikom iz atmosfere. Nastali oksidi ostaju na površini i reagiraju sa silicijem iz keramike te nastaje spoj metal – zona interakcije – keramika kojim se ostvaruje kemijska veza (19). Za ostvarivanje kemijske veze odgovoran je oksidacijski potencijal metalne osnove. Istraživanja su pokazala da metali koji stvaraju okside na svojoj površini također pokazuju više vrijednosti vezne čvrstoće, dok oni koji ne stvaraju okside pokazuju niže vrijednosti (7). Uvjete čvrste veze čine adekvatno vlaženje površine metala keramikom, prisutnost tankog i dobro vezanog sloja oksida na površini odljeva i prisutnost sitnih nepravilnosti na površini oksidnog sloja (1, 7, 21, 42). Borom i Pask posebno su naglasili važnost adhezije oksidnog sloja na površinu metala (43). Iako se teorija kemijskog spajanja smatra prvenstveno odgovornom za vezu, postoje i sustavi kod kojih je dokazana isključivo mehanička veza. Brantley i sur. pokazali su da paladijeve legure ne oksidiraju na površini nego unutar strukture materijala te je veza metalne osnove i estetske obloge bazirana isključivo na mehaničkom prijanjanju (44).

Popuštanje veze i odlamanje keramike od metala mogu se dogoditi u nebrojeno varijacija, i dijele se na tri osnovne kategorije (Slika 5.):

- a) između zone interakcije metala s keramikom i opakera (gore)
- b) unutar zone interakcije (sredina)
- c) između zone interakcije i metala (dolje)



Slika 5. Odlamanje keramike od metalne osnovne konstrukcije na trima različitim mjestima; P – keramika, I – zona interakcije, M – metalna osnova (preuzeto iz 1)

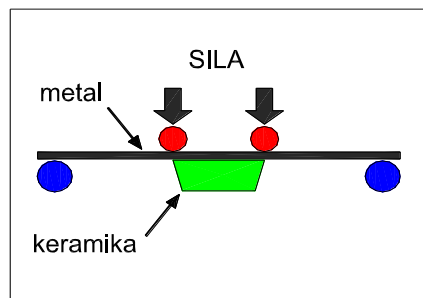
Za konvencionalne metal-keramičke sustave zona interakcije predstavlja oksidni sloj na površini metala u kojem je došlo do spajanja s keramikom. O'Brien i sur. predlažu klasificiranje lomova ovisno o količini zaostale keramike na lomnoj površini (45). Lom može nastati u dvjema kategorijama i na šest karakterističnih mjesta. Kategorije podjele su adhezivni i kohezivni. Karakteristična mjesta adhezivnog loma su: na spoju metala i keramike pri nedostatku oksidnog sloja, na spoju metala i oksidnog sloja, i na spoju keramike i oksidnog sloja. Adhezivni lom je karakteriziran površinom osnovne metalne konstrukcije bez zaostale keramike na lomnom mjestu. Karakteristična mjesta kohezivnog loma su: unutar obložne keramike (što je poželjniji tip loma), lom koji se širi kroz obložnu keramiku i oksidnog sloj, te lom obložne keramike, oksidnog sloja i metala. Što više keramike ostane na površini metalne osnove za pretpostaviti je da je ostvarena jaća veza između metala i obložne keramike. U relevantnoj literaturi pronađene su tri metode kvantificiranja kvalitete veze: opterećenje prilikom odvajanja keramike (Nt), oblik loma koji se iskazuje postotkom kohezivnog i adhezivnog loma i vezna čvrstoća (MPa) (41).

1.3.1. Metode ispitivanja vezne čvrstoće

Zbog kompleksnosti veze između metalne osnove konstrukcije i obložne keramike teško je kvantificirati vrijednosti vezne čvrstoće. Za ispitivanje vezne čvrstoće razni su autori razvili brojne vrste testova. Najbolji način podjele testova temelji se na vrsti stvorenog opterećenja, i to na: torzijske, savojne, vlačne, smične te kombinaciju vlaka i smicanja (46).

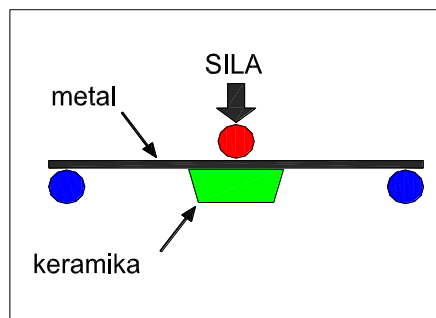
Torzijski test po Carteru i sur. prvi je od testova koji omogućava ispitivanje vezne čvrstoće metal-keramičkih sustava (47). Uzorci metalne osnove konstrukcije s napečenom obložnom keramikom postavljaju se u uređaju za testiranje torzije smještene u čeljusti. Izračun raspodjele naprezanja te provedbu analize konačnih elemenata otežava složenost testa.

Savojni testovi mogu biti izvedeni kao testovi opterećenja na trima odnosno četirima točkama (Slika 6. i 7.). Testiranje transvezalne čvrstoće radi se na uzorcima koji se postavljaju tako da je napečena keramika na strani izloženoj vlaku. Metodom analize konačnih elemenata se ukazuje da su vlačna naprezanja veća u odnosu na smična (46). Veća vjerojatnost lomova pri djelovanju vlačnih sila posljedica je te pojave.



Slika 6. Test opterećenja na četirima točkama (preuzeto iz 20)

ISO 9693 za metal-keramičke sustave preporuča uporabu savojnog testa po Schwickerathu za karakterizaciju veze između metala i keramike (48). Za provedbu navedenog testa koriste se uzorci metala veličine 25 mm x 3 mm x 0.5 mm na koje je na jednoj strani napečena obložna keramika u dužini od 8 mm i širini 3 mm. Uzorci se postavljaju u testni uređaj tako da je keramika smještena simetrično i na strani suprotnoj primjenjenom opterećenju. Uzorak se potom opterećuje sa stalnim pomakom trna od 1,5 mm/min do loma. Lomna sila mjeri se za uzorke kod kojih odvajanje započinje na krajevima uzorka. Vezna čvrstoća izračunava se na osnovi formule $\tau_b = k \times F$, u kojoj je koeficijent k funkcija debljine i Youngova modula elastičnosti metala.

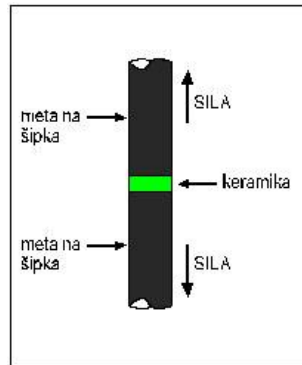


Slika 7. Test opterećenja na trima točkama (preuzeto iz 20)

Mackert i sur. te Peregrina i sur. koriste vlačni test za procjenu čvrstoće veze između oksida i legure (49, 50). Pločice legure se oksidiraju i učvršćuju se na metalne šipke te izlažu vlačnom naprezanju do odvajanja. Adhezija oksida na legure procjenjuje se na temelju pregleda uzoraka po završenom testiranju.

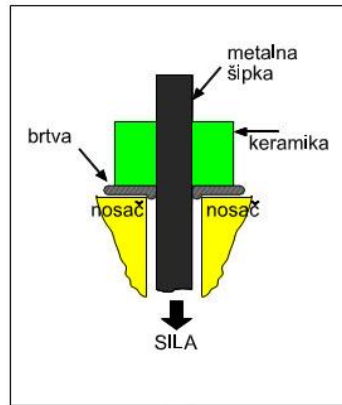
Vlačni testovi kod ispitivanja metal-keramičkih sustava koriste uzorke kod kojih se keramika napeče na jedan kraj metalne šipke ili između krajeva dviju metalnih šipki (Slika 8.), na koje se

potom primjenjuje vlačna longitudinalna sila do odvajanja keramike od metala. Nedostaci koji se javljaju kod navedenih vlačnih testiranja omogućavaju nepravilnu raspodjelu naprezanja s kohezivnim lomovima unutar keramike, a takve pojave ukazuju da je čvrstoća međuspojne veze veća od čvrstoće presjeka keramike. Stoga testiranje predstavlja više procjenu kohezivnog loma keramike nego međuspojne vezne čvrstoće.



Slika 8. Vlačni test – keramika je napečena između dviju metalnih šipki (preuzeto iz 20)

U grupu smičnih testova spadaju testovi istiskivanja i provlačenja. Usprkos sličnosti u oblikovanju s mehaničkog gledišta, jednoličnost raspodjele naprezanja očitija je pri primjeni smičnih testova provlačenjem. Prvi test provlačenja osmislili su Shell i Nielsen 1966. godine (51). Standardizirane žice promjera 1,63 mm dobivene iz različitih legura te različitih kvaliteta površine uložene su longitudinalno do dubine 2,5 mm u vlažne keramičke blokove. Uzorci su postavljeni za testiranje tako da je keramički disk poduprt tvrdom gumenom brtvom, a kako bi se omogućila površinska raspodjela sile (Slika 9.). Usprkos tome dolazilo je do loma donjeg dijela keramičkog diska pod kutem od 45 ° prema dužinskoj osi. Analiza testiranih uzoraka, kako bi se utvrdila ograničenost loma na međuspoju, bila je otežana. Stoga su Shell i Nielsen modificirali test. Modificirani test omogućava bilježenje naprezanja potrebnih za odvajanje uzoraka te otkriva da se prekid veze zbiva točno na metal-keramičkom međusloju. Nedostaci tog testiranja jesu: složenost u izradi uzoraka, nemogućnost testiranja nakon pojedinačnog napečenja keramike te pojava „učinka ureza”, kod tako pripremljenih uzoraka, uzrokovana geometrijskim greškama poput rupica, žljebića i neravnina što može uzrokovati lokalizirani porast naprezanja. Iz navedenog proizlazi zaključak da nepravilnosti i oštri kutevi metalne površine umanjuju veznu čvrstoću metal-keramičkih nadomjestaka (52).

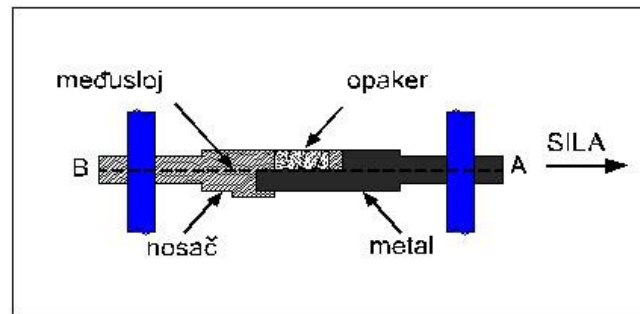


Slika 9. Test provlačenja po Shellu i Nielsenu (preuzeto iz 20)

Anthony i sur. uvode modifikaciju Shell-Nielsenovog testa (52). Njihova modifikacija osigurava uzorke bez ureza, uključuje jednoosno opterećenje i omogućava testiranje s jednim ili više slojeva napečenja keramike. Testiranje se provodi ulaganjem dijela šipke s napečenim cilindrom keramike u gipsano postolje.

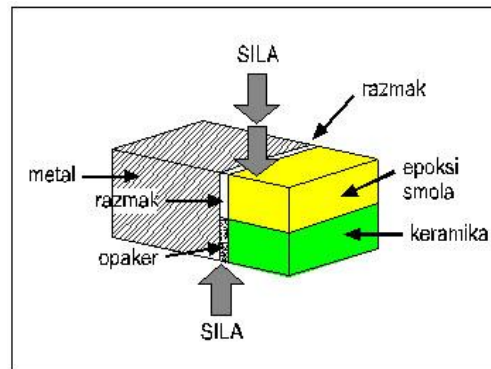
U uporabi su različiti oblici smičnih testova temeljenih na Shell-Nielsenovu testu, a kritika im se upućuje zbog utjecaja kvalitete metalne površine te mogućeg utjecaja zaostalog naprezanja proizašlog iz neusklađene termalne ekspanzije materijala (53).

Plošni međuslojni smični test je test veze u kojem se keramika nanosi na ravnu metalnu površinu. Vezna mjesta metal-keramičkih uzoraka pri tomu mogu biti kružna ili pravokutna. Kružni međuspojni smični test osmislili su Hammad i sur. (54). Uzorci se sastoje od dvaju dijelova. Na uzdužnim krajevima uzorka nalaze se otvori kako bi se omogućilo postavljanje u napravu za testiranje. Test također podliježe brojnim modifikacijama (55, 56). Naprezanje kod te vrste testiranja uglavnom je usmjereno na međuspoj osnovne metalne konstrukcije i obložne keramike. Debljina obložne keramike je stalna, a međuspojni lomovi su konzistentni kod svih uzoraka (Slika 10.). Nedostatak opisanog testiranja je skupoća i otežana izrada uzoraka. Koeficijent trenja i modul elastičnosti ispitivanih legura nisu presudni kao kod testova provlačenja, a toplinska naprezanja u metal-keramičkom međuspoju ne mogu se isključiti uslijed razlika u TKR-u metala i keramike, jer je kod metal-keramičkih sustava poželjna mala razlika u TKR-u kako bi se keramika nalazila pod poželjnim blagim tlačnim opterećenjem (46).



Slika 10. Smični test po Hammadu i Steinu (preuzeto iz 20)

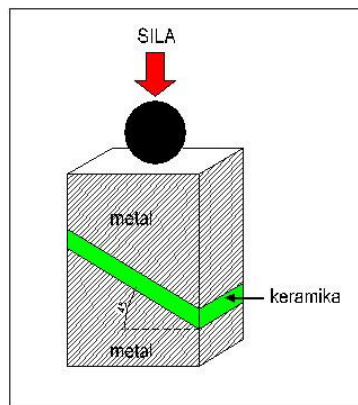
Schmitz i Schulmeyer te Susz i sur. predlažu korištenje pravokutnog međuspojnog smičnog testa (Slika 11.) (57, 58). Općenito primjena plošnih testova omogućava podjednaku raspodjelu međuspojnih naprezanja te ispitivanja utjecaja različite kvalitete i strukture površine metala.



Slika 11. Pravokutni međuspojni smični test po Schmitzu i Schulmeyeru (preuzeto iz 20)

Kosi smični test osmislili su Anusavice i sur. (59). Uzorci za testiranje sastoje se od dvaju metalnih blokova i između blokova napečene keramike (Slika 12.). Autori taj test smatraju idealnim za analizu naprezanja.

Kritika tom načinu testiranja leži u upitnoj točnosti dobivenih podataka s obzirom na to da nakon završenog testiranja metalni blokovi pokazuju znakove plastične deformacije (46, 59).



Slika 12. Kosi slijepi test po Anusaviceu i suradnicima (preuzeto iz 20)

Stožasti međuspojni slijepi test osmislili su Sced i McLean, a opisuje ga stožasti oblik metalne površine uzorka i oblikovanje kuta od 90 stupnjeva kako bi se omogućilo postavljanje veze u pravcu najvećeg slijepog naprezanja (60). Kod takvog testiranja također je prisutan problem zaostalog naprezanja. Prilikom provedbe takvog načina testiranja sile nisu podjednako usmjerene na područje međuspoja te lomovi posljedično nisu uvijek međuspojni.

Wight i sur razvili su ispitivanje vezne čvrstoće spajanjem slijepih i vlačnog testa. (61). Opterećenje usmjeravaju poprijeko kako bi se ostvarila kombinacija slijepo-vlačnog naprezanja. Tako osmišljeno testiranje oponaša kliničke uvjete naprezanja.

1.3.2. Skenirajući elektronski mikroskop – SEM

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) jedna je od najčešće korištenih metoda analize površine. Spada u grupu elektronskih mikroskopa koji umjesto vidljive svjetlosti i optičkih leća, koristi usmjerenu zraku elektrona, fokusiranu pomoću elektromagnetskog polje. Valna duljina elektrona znatno je kraća od one fotona, pa razlučivosti elektronskog mikroskopa značajno veća od one svjetlosnog mikroskopa, pri čemu SEM ima razlučivost oko 0,1 – 0,2 nm u usporedbi s oko 200 – 350 nm kod svjetlosnog mikroskopa. U tipičnoj SEM analizi generira se snop primarnih elektrona fokusiran u točku promjera oko 5 nm, s energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. SEM skenira površinu uzorka te sliku oblikuje otkrivajući elektrone koji se odbijaju od vanjske površine preparata. Povratni signali koji se odbijaju od površine dijele se na sekundarne elektrone (SE), *back scatter* elektrone (BSE) i X zrake. Najčešće korištena metoda analize povratnog signala je detekcija SE. Skupljaju se izbačeni elektroni niskih energija koji potječu s površine na dubini do 2 μm . Rezultat analize su precizni

detalji o topografiji i izgledu površine. BSE analiza koristi elektrone visoke energije koji su odbijeni iz uzorka. Kako atomi težih elemenata odbijaju elektrone više nego atomi lakših elemenata na slici izgledaju svjetlije. BSE analiza odlično prikazuje kontraste između dijelova površine uzorka s različitim kemijskim sastavom (62). Prilikom ispitivanja vezne čvrstoće većina autora koristi SEM za analizu spojnog mjesta i/ili lomne površine (20, 31, 33 – 36, 41). Zbog odlične rezolucije i mogućnosti topografske analize SEM analiza koristi se za dobivanje izgleda spoja ili lomne površine, dok se BSE koristi za topografsko prikazivanje kemijskog sastava uzoraka.

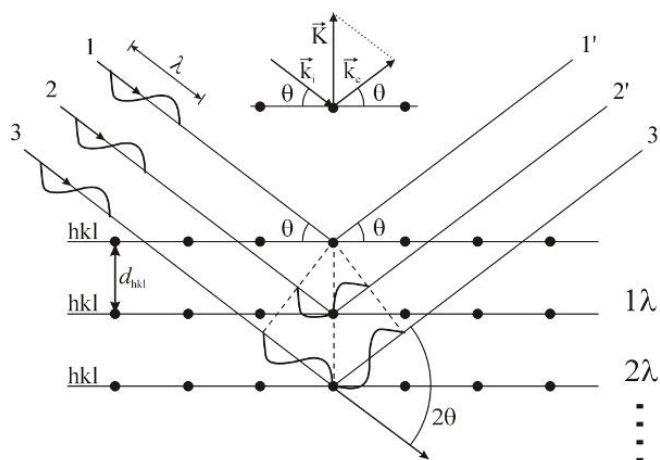
1.3.3. Rendgenska spektroskopija – EDS

Rendgenska spektroskopija (EDS) usko je vezana uz SEM analizu. EDS je analitička metoda kemijske karakterizacije elemenata na površini uzorka. Temelji se na interakciji između površine uzorka i snopa elektrona koji se emitira iz uređaja. Kada elektron udari u atom dolazi do izbijanja nekog od elektrona iz ljuski tog atoma. Kada se drugi elektron iz više ljuske spusti kako bi popunio tu prazninu emitira X-zrake koju detektira EDS detektor. S obzirom na to da su energije tih rendgenskih zraka karakteristične za svaki element, njihovim mjerenjem je moguće analizirati i kemijski sastav površine. EDS analizom mogu se detektirati samo prisutni atomi kemijskih elemenata, a ne i spojevi u kojima se nalaze. EDS se također koristi u analizi spojnog mjesta i/ili lomne površine kao dodatna karakterizacija uzorka. EDS ima ograničenja: zbog nemogućnosti prikaza spojeva ne daje cjelokupnu sliku površine, preciznost može biti smanjena kod elemenata sa sličnim energijama čiji se spektri preklapaju. Također, X-zrake se emitiraju u svim smjerovima zbog čega ne završe sve u detektoru (62).

1.3.4. Rendgenska difrakcijska analiza – XRD

Rendgensko zračenje dio je elektromagnetskog spektra zračenja s valnim duljinama u području od 10^{-2} do 10 nm. Fenomen raspršenja koherentnih rendgenskih zraka popraćen interferencijom naziva se difrakcijom. Rendgenska difrakcija jedna je od najvažnijih metoda za strukturna istraživanja materijala u čvrstom stanju, kako monokristala tako i polikristala te u određenom stupnju i amorfni tvari. Pomoću te metode može se odrediti kristalna struktura tvari veličina kristalnih zrna/kristalita polikristalnog uzorka i deformacije kristalne rešetke. To je također vrlo efikasna metoda za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog faznog sastava

kristaliziranih materijala te za određivanje udjela amorfne faze u višefaznoj smjesi (63). Princip rendgenske difrakcije prikazan je na slici 13.



Slika 13. Princip rendgenske difrakcije (preuzeto iz 64)

Kroz pravilno raspoređene atome u kristalu mogu se položiti paralelne ravnine međusobno udaljene za iznos d . Padne li snop paralelnih koherentnih rendgenskih zraka na takve ravnine, dio upadnog zračenja rasprši se na atomima. Zrake koje se rasprše u istom smjeru međusobno interferiraju. Pri tome do konstruktivne interferencije zraka dolazi ako je razlika u hodu paralelnih zraka nakon refleksije jednaka cijelom broju valnih duljina. Pojačanje intenziteta nastupa kada je zadovoljen Braggov uvjet

$$2 d \sin \theta = n\lambda,$$

gdje je λ valna duljina rendgenskih zraka, θ je upadni kut rendgenskih zraka, d je udaljenost između paralelnih ravnina u kristalu, a n je cijeli broj. Svaka kristalna tvar ima karakteristični niz d vrijednosti i zato karakteristični niz Braggovih kutova θ kod kojih dolazi do difrakcije što daje difrakcijsku sliku te tvari, koja se razlikuje od difrakcijske slike svih drugih kristalnih tvari. Položaji maksimuma na difrakcijskoj slici ovise o periodičnostima uzduž triju kristalnih osi i o kutovima između njih, tj. o veličini jedinične ćelije kristalne rešetke. Intenzitet difrakcijske linije ovisi o vrsti i položaju atoma u jediničnoj ćeliji kristala. Difrakcijska slika polikristalne višefazne smjese sastoji se od difrakcijskih slika svih prisutnih faza smjese. Pojedinu kristalnu fazu moguće je identificirati na temelju njezinih karakterističnih međumrežnih udaljenosti d i pripadajućih intenziteta difrakcijskih linija. To je osnova kvalitativne rendgenske difrakcijske fazne analize (65).

U novije vrijeme kvantitativna fazna analiza smjese provodi se vrlo uspješno uz rješavanje kristalne strukture pomoću Rietveldove metode (66).

Rietveldova metoda temelji se na usklađivanju teorijske difrakcijske slike polikristalnog (praškastog) uzorka koja je izračunata na temelju modela njegove kristalne strukture, s eksperimentalnom difrakcijskom slikom praha. Glavni cilj metode je utočnjavanje kristalne strukture varijacijom strukturnih parametara, kao i parametara koji opisuju instrumentalne efekte na difrakcijsku sliku, tako da se dobije izračunata difrakcijska slika (difraktogram) koja se najbolje slaže s eksperimentalno snimljenom. Ulazni podatci koji se obrađuju su difraktogrami snimljeni u „step-modu” konvencionalnim rendgenskim difraktometrom, sinkrotronskim zračenjem, neutronsom ili elektronskom difrakcijom. Rješenje koje predstavlja najbolju prilagodbu nastaje minimizacijom (metodom najmanjih kvadrata) sljedeće veličine:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

pri čemu je: y_i opaženi intenzitet pri i -tom koraku
 y_{ci} izračunati intenzitet
 $w_i=1/y_i$ težina pri i -tom koraku.

Difrakcijska slika praha kristalnog materijala može se promatrati kao skup individualnih difrakcijskih profila, pri čemu je svaki profil okarakteriziran položajem maksimuma, iznosom (visinom) maksimuma, širinom profila, repom koji se polagano smanjuje s udaljenošću od položaja maksimuma te integriranom površinom koja je proporcionalna Braggovom intenzitetu I_K (indeks K označava Millerove indekse hkl).

U Rietveldovoj metodi izračunati intenziteti y_{ci} su određeni iz strukturnog faktora F_K , izračunatog na osnovi strukturnog modela. Difraktirani intenzitet u i -tom koraku opisan je izrazom:

$$y_{ci} = s_f \sum_K L_K |F_K|^2 P(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

pri čemu je: s_f faktor normiranja
 L_K faktor koji sadrži Lorentzovu polarizaciju i faktor multipliciteta
 $P(2\theta_i)$ matematička funkcija profila
 P_K funkcija preferirane orijentacije
 A apsorpcijski faktor
 F_K strukturni faktor K -tog Braggovog maksimuma
 y_{bi} intenzitet pozadinskog zračenja, tj. šum.

Fizikalno najvažniji faktor u tom izrazu je strukturni faktor F_K . U njemu su sadržane informacije o frakcijskim koordinatama atoma u jediničnoj ćeliji, faktoru zauzeća atomskih mjesta te o Debye-Wallerovom izotropnom temperaturnom faktoru.

Strukturni faktor dan je izrazom:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j]$$

pri čemu su:	h, k, l	Millerovi indeksi
	x_j, y_j, z_j	parametri položaja j -tog atoma unutar jedinične ćelije
	N_j	faktor zauzeća j -tog atomskog mjesta
	f_j	atomski faktor raspršenja
	M_j	izotropni temperaturni parametar j -tog atoma.

Kvaliteta usklađivanja difrakcijskih slika dana je indeksima R_p i R_{wp} kao i kod dekompozicije cijele difrakcijske slike.

S obzirom na to da se Rietveldova metoda koristi za višefazne smjese, pronađen je postupak za kvantitativnu faznu analizu pomoću Rietveldove metode. Težinski udio faze p , W_p , prema Hillu i Howardu⁽¹⁰⁷⁾ određen je izrazom:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{S_i \sum_i (ZMV)_i}$$

pri čemu je:	S	faktor skale određen u Rietveldovom utočnjavanju
	Z	broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji faze
	M	masa formulske jedinice faze
	V	volumen jedinične ćelije faze prisutne u uzorku. Sumiranje uključuje sve prisutne faze u uzorku.

Za primjenu tog izraza nije potrebno prethodno izraditi kalibracijsku krivulju nego se koristi numerički zapis difrakcijske slike u širokom kutnom području te konačno primjenjuje Rietveldova metoda (64 – 66).

Ako smjesa osim kristalnih faza sadrži i amorfnu fazu, udio amorfne faze u smjesi se određuje dodavanjem poznate količine unutarnjeg standarda s , (W_s) smjesi. U sustavu sa standardom, težinski udio faze p određen je izrazom (66):

$$W_p = \frac{W_p S_p (ZMV)_p}{S_s (ZMV)_s} \cdot \frac{1}{1 - W_s},$$

1.3.5. Hrapavost površine

Hrapavost površine ili samo hrapavost, uz valovitost i primarni profil, dio je parametara karakterizacije površine materijala. Osnovni pojmovi o hrapavosti površina dani su prema normi ISO 4287. Površinska hrapavost je sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta (koje su mnogo puta manje od površine cijelog predmeta), a prouzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima (67).

Profil površine predstavlja presjek realne površine s određenom ravninom. Profilni filter je filter koji razdvaja profile na dugovalne i kratkovalne komponente. Tri su filtera koji se koriste u uređajima kojima se mjeri hrapavost, valovitost i primarni profili. Svi imaju iste prijenosne značajke, ali različite granične valne dužine. Sve se pojave analiziraju u pravokutnom koordinatnom sustavu u kojem su osi x i y smještene u promatranu realnu površinu a os z je usmjerena na susjedni medij. Os x pritom je orijentirana u smjeru profila hrapavosti. Profil hrapavosti (R) je profil koji se izvodi iz primarnog profila zanemarujući dugovalne komponente korištenjem profilnog filtra λc . Profil hrapavosti osnova je za mjerenje parametara hrapavosti profila (68).

Pri određivanju veličine hrapavosti treba razlikovati stvarne vrijednosti hrapavosti, kao vrijednosti razlike između najvišeg vrha i najnižeg udubljenja površine, koja se naziva maksimalnom hrapavošću (R_t ili R_{max}) i izračunatih, srednjih vrednosti, koje se računaju u odnosu na neki srednji profil površine. Postoji više vrsta srednjih vrijednosti.

Za procjenjivanje hrapavosti površine u praksi se najčešće upotrebljava srednje aritmetičko odstupanje profila R_a , koje je jednako srednjoj aritmetičkoj vrijednosti apsolutnih vrijednosti visine profila neravnina na mjernoj duljini l .

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

pri čemu je: R_a (μm) – srednje aritmetičko odstupanje profila, l (μm) – mjerna duljina hrapavosti površine, $y(x)$, y_i (μm) – visina profila hrapavosti s obzirom na srednju referentnu crtu, n – broj točaka procjenjivanja visine profila uzduž mjerne duljine.

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 .

$$R_z = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

pri čemu je: R_z (μm) – srednja visina neravnina, y_i (μm) – visina i -tog najvišeg vrha, n – broj točaka procjenjivanja visine profila uzduž mjerne duljine. Približno vrijedi $R_z \sim 4 R_a$.

Važan parametar hrapavosti jest i najveća visina profila R_y , koja je definirana kao udaljenost između dvaju pravaca paralelnih sa srednjom linijom profila, povučениh tako da u granicama mjerne duljine dodiruju najvišu, odnosno najnižu točku profila. Taj parametar jednak je parametru R_{max} (najveća visina neravnina). Približno je $R_{\text{max}} = 6,4 R_a$ (69).

Hrapavost površine važan je parameter u određivanju kvalitete veze između površine metalne osnove konstrukcije i obložne keramike u metal-keramičkim sustavima. Brojna istraživanja promatrala su utjecaj hrapavosti na vrijednosti vezne čvrstoće te utjecaj različitih obrada površine na hrapavost.

1.4. Legure

Osnovna konstrukcija većine nadomjestaka u modernoj dentalnoj medicini još je uvijek izrađena od metalnih legura. Jedina iznimka su konstrukcije izrađene od CP Ti. Zahtjevi koji se danas postavljaju pred sve gradivne materijale prvenstveno su biokompatibilnost pa tek onda trajnost i funkcijska cjelovitost. Povijesni razvoj modernih dentalnih legura počinje početkom 20 st. uvođenjem tehnike „izgaranja voska”. Ta je tehnika omogućila korištenje zlatnih legura koji su bile poznate u draguljarstvu, ali kako bi se mogle koristiti u ustima ojačane su dodavanjem bakra, srebra i/ili platine. Zlatne legure su oduvijek bile materijal izbora u stomatološkoj protetici zbog dobre biokompatibilnosti i postizanja boljih estetskih svojstava nadomjeska u odnosu na nadomjeske kod kojih je osnovna konstrukcija učinjena od neplemenih legura (1). Daljnim razvojem dentalnih materijala i rastom cijene zlata neplemenite legure sve se više uvode u svakodnevnu praksu. U tablici 3. prikazani su neki od ključnih trenutaka u razvoju legura za osnovne konstrukcije metal-keramičkih sustava.

Tablica 3. Značajni događaji u evoluciji dentalnih legura (preuzeto iz 1)

Događaj	Godina	Ekonomski značaj	Trajnost/ biokompatibilnost	Estetika
Uvođenje tehnike izgaranja voska	1907.	X	X	X
Zamjena zlata s Cr-Co kod djelomičnih proteza	1933.	X		
Razvoj polimernih faseta za zlatne legure	1950.			X
Uvođenje tehnologije napečenja keramike na metal	1959.		X	X
Legure na bazi paladija uvode se kao alternativa za zlatne legure	1968.	X		
Legure na bazi nikla uvode se kao alternativa za zlatne legure	1971.	X		
Uvođenje CP Ti u fiksno-protetičke radove	1980.		X	

Moderna stomatološka protetika, zbog visoke tržišne cijene zlata, uglavnom je bazirana na primjeni neplemenitih legura koje su pokazale dobra mehanička svojstva. Međutim, još uvijek postoje otvorena pitanja vezana za njihovu biokompatibilnost (3, 70, 71).

Postoji više podjela i sistematizacija legura koje se koriste u stomatološkoj protetici. Mogu se dijeliti prema mehaničkim svojstvima i primjeni, no najčešće se dijele prema vrsti i masenom udjelu glavnih sastojina.

Prema primjeni dijele se na legure za radove s polimernim ljuskama, legure za metal-keramičke nadomjeske i legure za mobilne nadomjeske (14). Podjela prema mehaničkim svojstvima dana je u tablici 4.

Tablica 4. Prikaz važnijih mehaničkih svojstva metala i legura korištenih u stomatološkoj protetici (preuzeto iz 72)

Tip	Granica razvlačenja - $R_{p0,2}$	Produljenje – A	Youngov modul elastičnosti – E
	MPa	%	GPa
	<i>minimalno</i>	<i>minimalno</i>	<i>minimalno</i>
0	0	-	-
1	80	18	-
2	180	10	-
3	270	5	-
4	360	2	-
5	500	2	150

Tip 0 i Tip 1 legura predviđeni su za jednočlane fiksne nadomjeske koji su pod malim opterećenjem npr. djelomične krunice ili manje *inlaye* ograničene samo na jednoj plohi zuba. Tip 2 legura također je predviđen za jednočlane fiksne radove koji su pod malim opterećenjem npr. djelomične krunice ili manje *inlaye* ali bez obzira na broj ploha zuba koje se nadoknađuju. Tip 3 je predviđen za višečlane konstrukcije npr. mostove. Tip 4 je predviđen za konstrukcije s tankim presjekom koje su pod velikim opterećenjem, npr. djelomične proteze, kvačice, krunice, mostove velikog raspona ili malog presjeka, prečke, pričvrstke te konstrukcije nošene implantatima. Tip 5 se koristi kada je potrebna visoka čvrstoća i krutost, npr. kvačice i djelomične proteze tankog presjeka.

Podjela i upotreba legura za fiksne protetičke nadomjeske prema sastavu različita je u Europi i SAD-u, zbog sklonosti kliničara u SAD-u neplemenitim legurama i zbog činjenice da se berilij koristi u SAD-u dok je u Europi neprihvatljiv zbog posljedica koje može izazvati u biološkom mediju (14). U tablicama 5. i 6. prikazane su podjele prema europskom i američkom sustavu:

Tablica 5. Europska podjela legura za fiksno-protetske radove (preuzeto i modificirano iz 14)

Tip		Opis	Glavne sastojine
Plemenite legure	Izrazito plemenite legure	Klasične – za polimerom obložene radove	Au 70 %
		Za metal-keramičke sustave	Au i Pt > 85 %
	Legure sa smanjenim udjelom zlata	-	Au 50 %
	Srebro-paladijeve legure	-	Ag > 50 % i Pd >10 %
	Paladijeve legure	Paladij-srebrove legure	Pd 55-60 % i Ag >30 %
Paladij-bakrove legure		Pd >70 % i CU <10 %	
Neplemenite legure	Legure bez plemenitih metala	Nikal-kromove	-
		Kobalt-kromove	-
		Titanove legure	-

Tablica 6. Američka podjela legura za fiksno-protetske radove (preuzeto i modificirano iz 14)

Tip	Opis	Glavne sastojine
Izrazito plemenite legure	Udio plemenitih metala	Au,Pt,Pd > 60 %
		Au > 40 %
Titan i titanove legure	-	Ti > 85 %
Plemenite legure	Udio plemenitih metala	Au,Pt,Pd > 25 %
Pretežno neplemenite legure	Udio plemenitih metala	Au,Pt,Pd < 25 %

Zanimljivo je primijetiti istaknuto mjesto titana i njegovih legura koje su izdvojene iz skupine neplemenitih legura. Američka udruga doktora dentalne medicine (ADA) time je dodatno naglasila povoljna svojstva i biokompatibilnost titana i njegovih legura prilikom korištenja u metal-keramičkim nadomjescima.

1.5. Titan

William Gregor je 1791. godine pronašao titan u obliku rude ilmenita (FeTiO_3) u Engleskoj i dao mu naziv *Manacannit*. Njemački kemičar Heinrich Klaprot ponovno ga je izolirao 1795., ovog puta u obliku TiO_2 . On mu je dao današnji naziv „titan” prema Titanima, sinovima Geje božice zemlje, bogovima iznimne snage iz grčke mitologije (73). Tek 1910. godine Matthew A. Hunter uspio je izolirati čisti titan reducirajući titan tetrahidroklorid s natrijem (Hunterov proces) (74).

Titan je kemijski element oznake Ti, atomskog broja 22, a atomska masa mu je 47,867. Titan je prijelazni metal i pripada skupini IV periodnog sustava elemenata. U prirodi se nalazi pet stabilnih izotopa: titan-46 (8 %), titan-47 (7.3 %), titan-48 (73.8 %), titan-49 (5.5 %) i titan-50 (5.4 %). U posljednjoj elektronskoj ljusci nema dovoljno elektrona i zbog čega je izuzetno reaktivan i lako stvara spojeve s drugim elementima. U kontaktu s atmosferskim zrakom brzo stvara tanak sloj oksida (TiO_2). Površina čistog titana je srebrne boje i visokog sjaja (Slika 14) (75 – 77). U tablici 7 prikazane su neke od osnovnih vrijednosti fizikalnih i kemijskih svojstava titana.



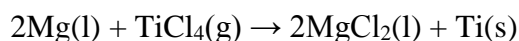
Slika 14. Šipka kristaliziranog titana, visoke čistoće 99.995 % (preuzeto iz 78)

Tablica 7. Osnovna svojstva titana (preuzeto i preoblikovano iz 76, 79)

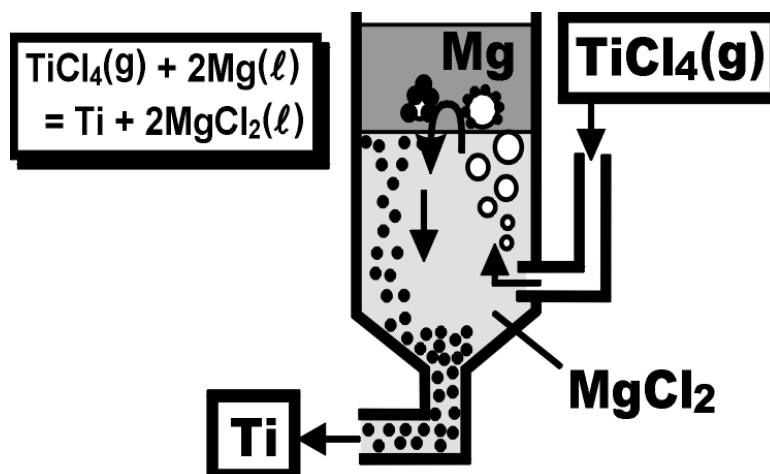
Osnovna svojstva	Vrijednost
Molarna masa	0,01 – 0,11 m ³ kmol ⁻¹
Talište	1668 °C
Vrelište	3287 °C
Gustoća	4,506 g cm ⁻³
Youngov modul elastičnosti	116 GPa
Toplinska vodljivost	21,9 W m ⁻¹ K ⁻¹

Titan je u prirodi deveti element i sedmi metal po zastupljenosti u zemljinoj kori (0,63 %). Dolazi isključivo u spojevima i to u obliku ruda – perovskita (CaTiO₃) rutila (TiO₂), ilemenita (FeTiO₃), i titanita (CaTiSiO₅). Od navedenih, samo se rutil i ilmenit koriste u komercijalne svrhe (75, 79, 80) Približno je 6 – 7,5 milijuna tona titanovih ruda iskopano tijekom 2013. godine, a najveće zalihe rude i najveća proizvodnja dolazi iz Brazila, Australije Kine, Indije, Južnoafričke Republike, Novog Zelanda i Sjedinjenih Američkih Država. Oko 95 % titanovih ruda potroši se u proizvodnji TiO₂ za industriju pigmenata. Ostalih 5 % koristi se u ostaloj industrijskoj proizvodnji (81).

Čisti titan komercijalno se dobiva Krollvim procesom. Rafinirani rutil ili ilmenit se reducira na 1000 °C. Mješavina se tada dovodi pod utjecaj klora u plinovitom stanju i nastaje titanov tetrahidroklorid (TiCl₄) koji se odvaja u zaseban reaktor i dodatno reducira s tekućim magnezijem na temperaturi od 800 – 850 °C. Kemijska reakcija je prikazana niže, a shematski prikaz na slici 15.

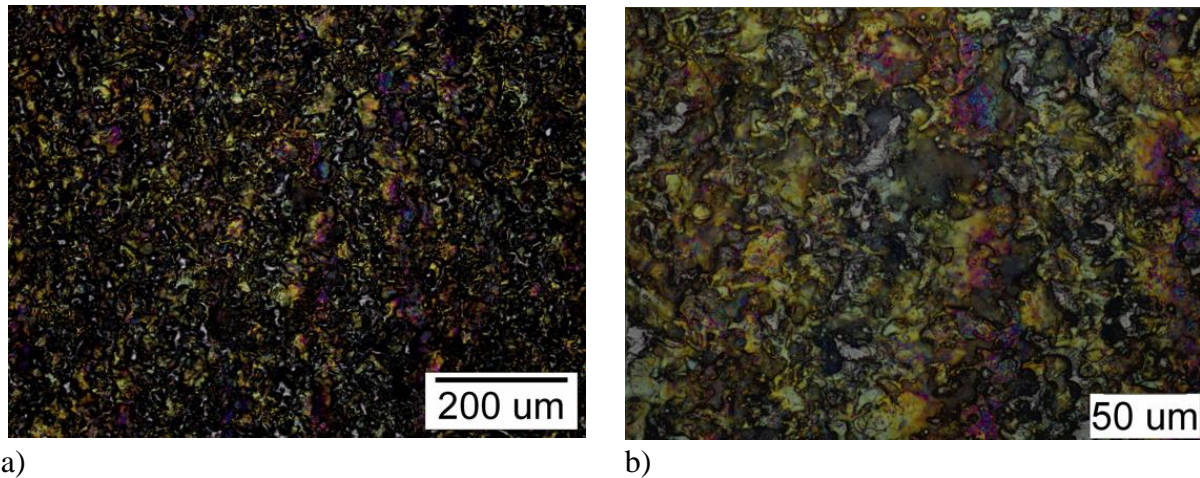


Dobiveni čisti titan spužvastog je oblika te se melje, komprimira i tali u blokove u vakuumskim pećima. Vakuum sprečava oksidaciju i osigurava čistoću dobivenog bloka. Često se zbog nečistoća ili nepravilnosti oblika bloka on mora ponovno taliti i lijevati. Ti dodatni koraci lijevanja uvelike poskupljuju proizvodni proces te je proizvodnja titana otprilike šest puta skuplja nego nekorodirajućeg čelika (82).



Slika 15. Shematski prikaz Krollovog procesa dobivanja čistog titana redukcijom $TiCl_4$ s Mg (preuzeto iz 83)

Titan je karakteriziran visokom specifičnom čvrstoćom (omjer čvrstoće prema gustoći). Čisti titan pokazuje vrijednosti savojne čvrstoće preko 430 MPa koje se mogu usporediti s nekim vrstama čelika, ali mu je gustoća značajno manja od čelika. Titan je 60 % gušći od aluminija, ali je dvostruko čvršći. Neke legure titana pokazuju vrijednosti savojne čvrstoće i preko 1400 MPa. Titan je otporan na koroziju te je gotovo usporediv s platinom. U kontaktu s kisikom stvara pasivni oksidni sloj debljine 1 – 2 nm koji inhibira daljnju oksidaciju. U periodu od 4 godine na zraku debljina tog sloja naraste do maksimalno 25 nm. Može izdržati utjecaj nižih koncentracija sumporne, klorovodične i većine organskih kiselina (82). Ovaj sloj oksida daje metalu i posebna estetska svojstva. Povećanjem debljine tog sloja mijenja se boja površine koja se proteže kroz cijeli spektar boja (Slika 16.) (84).



Slika 16. a) Prikaz površine titana s debelim oksidnim slojem dobivenog na svjetlosnom mikroskopu uvećanje 200 x; **b)** Ista površina uvećanje 500 puta

Prema ASTM klasifikaciji postoji 17 kategorija nelegiranog čistog titana i 22 legure titana, ukupno 39 kategorija (85).

Čisti titan obično je heksagonalne (alfa – α) strukture, ali prelazi u centriranu kubičnu rešetku (beta – β) oblik kada se zagrije iznad 882 °C. β faza titana izrazito je reaktivna s kisikom i brzo stvara oksidni sloj na svojoj površini. Dodavanjem legirajućih elemenata titanu utječe se na temperaturu transformacije, što rezultira zadržavanjem β faze na sobnoj temperaturi u mnogim legurama. Tako se dobiva materijal koji sadrži i α i β fazu ili je pak u cijelosti u β fazi. Relativna količina α i β faze u svakoj pojedinoj leguri ima značajan utjecaj na svojstva materijala u smislu čvrstoće, žilavosti, puzanja i mogućnosti zavarivanja i oblikovanja. Zbog toga se legure titana dijele po svojoj strukturi na α , α - β i β legure što je uobičajena praksa u metalurškoj industriji. Primjeri su dani u tablici 8. (86).

Tablica 8. Primjeri i kemijski sastav α , α - β i β Ti legura koje se najčešće koriste u industriji (preuzeto i modificirano iz 86)

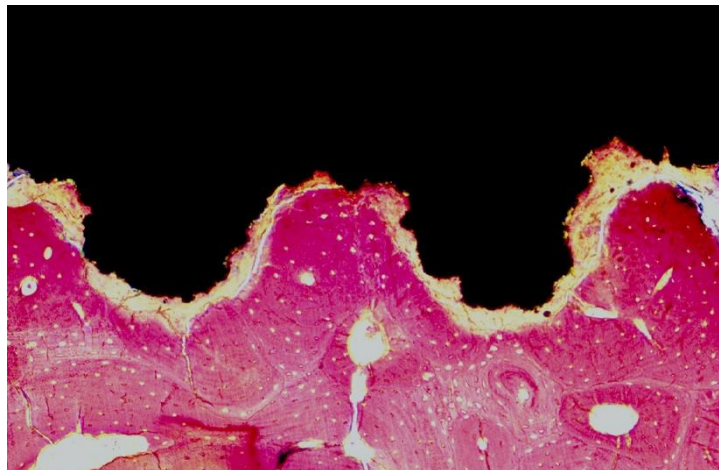
Legura	Primjer
α legure	Komercijalno čisti Ti – ASTM 1,2,3 i 4 Ti/Pd legure – ASTM 7 i 11
α + dodatak	Ti-2,5 %Cu
Legure blizu α faze	Ti-8 %Al-1 %Mo-1 %V Ti-6 %Al-5 %Zr-0,5 %Mo-0,2 %Si Ti-6 %Al-2 %Sn-4 %Zr-2 %Mo-0,08 %Si Ti-5,5 %Al-3,5 %Sn-3 %Zr-1 %Nb-0,3 %Mo-0,3 %Si Ti-5,8 %Al-4 %Sn-3,5 %Zr-0,7 %Nb-0,5 %Mo-0,3 %Si Ti-6 %Al-3 %Sn-4 %Zr-0,5 %Mo-0,5 %Si
α-β legure	Ti-6 %Al-4 %V Ti-4 %Al-4 %Mo-2 %Sn-0,5 %Si Ti-4 %Al-4 %Mo-4 %Sn-0,5 %Si Ti-6 %Al-6 %V-2 %Sn Ti-6 %Al-2 %Sn-4 %Zr-6 %Mo
Meta-stabilne β legure	Ti-3 %Al-8 %V-6 %Cr-4 %Zr-4 %Mo Ti-15 %Mo-3 %Nb-3 %Al-0,2 %Si Ti-15 %V-3 %Cr-3 %Sn-3 %Al

Primjena titana i njegovih legura u industriji izrazito je široka zbog njegovih mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i otpornosti na koroziju. Titan se u svom osnovnom obliku primarno koristi u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji za izradu elemenata koji moraju biti lagani, a otporni na visoke temperature, koroziju i velika opterećenja (npr. mlazni motori, vanjski oblozi letjelica i sl.) Koristi se u i arhitekturi kao strukturalni i obložni materijal, a poznati svjetski arhitek Frank O. Gehry koristio ga je kao vanjsku oblogu svjetski poznatog Guggenheim muzeja u Bilbao u Španjolskoj. Koristi se u športskoj industriji npr. za izradu palica za golf, u automobilističkoj industriji te sve više u biomedicinskom području (84).

1.5.1. Primjena titana u dentalnoj medicini

Titan i legure titana ulaze u kliničku praksu u dentalnoj medicini od 70-ih godina 20. stoljeća i radova Brånemarka i sur. (15). Od tada nalaze svoju primjenu u više grana dentalne medicine, najviše u implantologiji, ortodonciji, endodonciji i protetici (87).

Primjena titana u implantološkoj terapiji proizlazi iz njegove izvanredne biokompatibilnosti, inertnosti i mogućnosti oseintegracije. Oseintegracija podrazumijeva direktan dodir živog neupalnog koštanog tkiva s površinom implantata (Slika 17.). Dvije su teorije o vezi između kosti i implantata. Brånemarkova teorija objašnjava oseintegraciju preko veze između tankog sloja TiO_2 na površini implantata i osteocita i koštanog matriksa. Weissova teorija objašnjava vezu preko stvaranja vezivno-koštanog kolagenog ligamenta sličnom onom između kosti i prirodnog zuba (88). Danas se površina implantata često oblaže dodatnim spojevima i elementima u svrhu postizanja bioaktivne površine (npr. hidroksiapatit) s ciljem skraćivanja vremena potrebnog za oseintegraciju i poboljšanjem veze između kosti i implanata.



Slika 17. Histološki presjek oseintegriranog implanata (crno) i okolne alveolarne kosti na svjetlosnom mikroskopu (preuzeto iz 89)

Za izradu implantata koristi se 99,5 % CP Ti i legura Ti-6Al-4V. Legure titana pokazale su se boljima zbog svojih mehaničkih svojstava koja omogućavaju podnošenje većih tlačnih, vlačnih i smičnih opterećenja.

Upotreba titana u ortodonciji počela je 1967. godine kada su Buehler i sur. pronašli legure sa efektom prisjetljivosti oblika – „memo legure“ (90). Nitinol (NiTi) je legura nikla i titana koja posjeduje superelastična svojstva tj. „pamti svoj oblik“. Ta svojstva proizlaze iz činjenice da

legura mijenja svoju kristalnu strukturu ovisno o temperaturi ili tlaku. Pri niskoj temperaturi je u martenzitnoj (kubičnoj) a pri višim u austenitnoj (heksagonalnoj) rešetki. Austenitna struktura karakterizirana je s krutosti i tvrdoćom. U ortodontiji se nikal-titanske žice upotrebljavaju zbog niskog modula elastičnosti i mogućnosti postizanja velikog raspona sila konstantnog djelovanja. Predstavljaju materijal izbora u inicijalnim fazama ortodontske terapije (nivelacija). Njihova niska sila deaktivacije ima za rezultat fiziološki odgovor periodontnog ligamenta i kosti čime se smanjuje mogućnost nastanka hijalinizacije i podminirajućih resorpcija potpornog tkiva (91, 92).

Nitinol legure se koriste i u endodontiji za izradu instrumenata za obradu korijenskog kanala. Ovdje je svojstvo superelastičnosti posebno dobrodošlo. Korištenjem te legure omogućilo se čišćenje i oblikovanje kanala koji su bili izrazito zavnuti što je onemogućavalo njihovu obradu instrumentima izrađenim iz konvencionalnih materijala (87, 93).

Na slici 18. vidi se završena uspješna endodontska terapija nitinol instrumentima u zavnutim kanalima.



Slika 18. RVG snimka uspješne endodontske terapije obavljenije nitinolskim instrumentima (preuzeto iz 94)

U stomatološkoj protetici CP Ti uveden je sredinom 1980-ih godina. Koristi se za izradu potpunih metalnih krunica i mostova, osnovnih konstrukcija za metal-keramičke nadomjeske, baza djelomičkih proteza, pričvrstaka i konstrukcija u implantoprotetičkoj terapiji. CP Ti ima mehanička svojstva slična ili bolja od plemenitih legura te nikal-krom i kobalt-krom legura koje se uobičajeno koriste u stomatološkoj protetici. Niska gustoća osigurava malu težinu protetičkih

nadomjestaka, a odlična biokompatibilnost i niska sklonost koroziji osiguravaju trajnost takvih nadomjestaka (87).

Četiri su osnovne tehnike oblikovanja protetičkih konstrukcija iz titana i njegovih legura:

- lijevanje
- glodanje
- erozija iskrom
- lasersko oblikovanje.

Lijevanje, glodanje i erozija iskrom komercijalni su procesi i široko rasprostranjeni postupci. Lasersko zavarivanje je poseban postupak proizvodnje koji kombinira gore navedene procese ili potpada pod domenu metalurgije praha.

1.5.2. Tehnologije proizvodnje metalne osnovne konstrukcije iz titana u dentalnoj medicini

Tehnologije proizvodnje titana u dentalnom medicini ne razlikuju se u osnovi od tehnika proizvodnje u industriji, međutim zahtjevi za preciznošću i čistoćom proizvoda mnogo su veći.

1.5.2.1 Lijevanje

Bez obzira na povoljna svojstva materijala lijevanje CP Ti dugo vremena nije bilo moguće. Formiranje nepovoljnog površinskog sloja (*alfa case*), koji je bio u obliku kore, razlog je neuspjeha u primjeni. Takav površinski sloj nastajao je inkorporiranjem elemenata iz uložnog materijala što je onemogućavalo ostvarivanje dobre veze između CP Ti i obložne keramike. Posebna oprema za lijevanje i vatrootporni uložni materijali koji nisu bazirani na silicij-fostatima nego sadrže magnezij, itrij ili cirkonij omogućili su lijevanje titana za primjenu u stomatološkoj protetici (38). Lijevanje se zbog visoke temperature tališta i reaktivnosti s kisikom provodi isključivo u tlačno-vakuumskim indukcijskim lijevačima (Slika 19.a). U većini slučajeva lijeva se u atmosferi argona ili helija, iako se može lijevati i u vakuumu, no nikako ne u normalnoj atmosferi. Zbog visoke reaktivnosti titana s kisikom, dušikom i ugljikom iz atmosfere ti se elementi absorbiraju intersticijski, povećavajući vlačnu čvrstoću i krhkost odljeva ispod dozvoljene granice primjene za dentalne legure (14). Tek 1977. godine napravljeni su prvi eksperimentalni odljevi za krunice i djelomične proteze. Ipak zbog inherentne loše ljevljivosti titana bilo je otežano održavati jednaku kvalitetu dobivenih odljeva

(95).

Kontrola *alfa case* sloja i danas predstavlja praktični problem. Kimura i sur. pronašli su postojanje stratifikacije *alfa case* sloja u četiri razine nakon lijevanja CP Ti i zagovaraju njegovo uklanjanje tungsten-karbidnim svrdlima na malim brojevima okretaja mikromotora prije napečenja obložne keramike (34). Kako postupak uklanjanja *alfa case* sloja ovisi o ljudskom faktoru, dentalnom tehničaru, nikada ne možemo biti apsolutno sigurni u njegovo potpuno uklanjanje. Oksidni sloj koji nastaje na površini odljeva daje mu izvanrednu korozijsku stabilnost. Međutim, taj isti sloj može oslabiti vezu između odljeva CP Ti i obložne keramike. Također, nekada oksidni sloj nije dobro vezan s osnovnim materijalom te dovodi do adhezivnog loma unutar odljeva i loše veze s obložnom keramikom. Haag i sur. su pregledom literature ustanovili da veza između titana i njegovih legura i obložne keramike još uvijek ne pokazuje jednako visoke vrijednosti vezne čvrstoće kao veza obložne keramike i plemenitih ili drugih neplemenitih legura dobivenih lijevanjem (96).

1.5.2.2 Glodanje

Krunice, mostove i druge konstrukcije koje se primjenjuju u stomatološkoj protetici moguće je proizvesti i glodanjem iz blokova metala koristeći *Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing* (CAD/CAM) tehnologiju (Slika 19.b). CAD/CAM postupak primjenjuje se i u proizvodnji metalnih osnova konstrukcija iz titana (97). Metodu su razvili Andersson i sur. krajem 80-ih godina prošlog stoljeća (98). Titan ASTM klasifikacije Tip 2 koristi se u izradi tih konstrukcija. Izradi se voštani model osnovne konstrukcije u vosku i skrenira se ili se temeljem optičkog otiska izravno u ustima pacijenta cjelokupna konstrukcija oblikuje u računalu, te se u glodalici strojno obradi u završni proizvod. Neki od sustava koji su komercijalno dostupni na tržištu i koriste se za glodanje titana za metalne osnove konstrukcija su: Hint-ELs®, Procera®, DCS President System®, Cad. Esthetics, KaVo Everest® System, microDenta, Cercon®brain i Cerec® (99).

Abduo u pregledu literature navodi da preciznost dosjeda metalne osnovne konstrukcija izrađenih CAD/CAM tehnologijom premašuje one dobivene tehnikom lijevanja (100). Također tim se postupkom izrade izbjegava se nastanak *alfa case* sloja i debelog sloja oksida na površini oblikovanog materijala što poboljšava vezu između titana i obložne keramike (101). Međutim, strojno oblikovanje glodanjem titana je spor i izuzetno skup proizvodni proces, što uvelike ograničava upotrebu te tehnike u svakodnevnoj praksi (73).



19a)



19b)

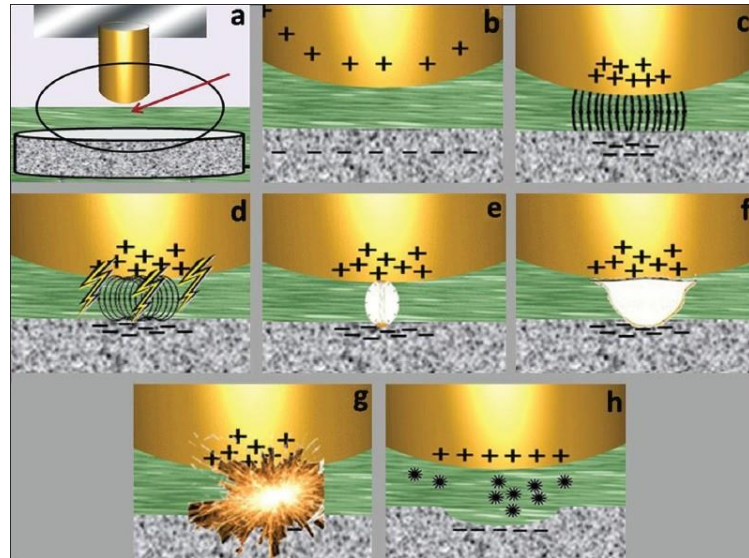
Slika 19. a) Prikaz indukcijskog lijevača za titan (preuzeto iz 101); **b)** Prikaz CAD/CAM izrade glodanjem metalne osnove konstrukcije iz CP Ti za metal-keramičke nadomjeske (preuzeto iz 103)

1.5.2.3 Erozija iskrom

Erozimat (EDM) koristi termo-električni proces u kojem se materijal uklanja s radnog tijela stroja primjenom toplinske energije uslijed iskrenja. Erozivni učinak električnog izboja prvi je opisao 1770. godine engleski fizičar Joseph Priestley (104). EDM se često kategorizira kao „netradicionalan” način obrade materijala zajedno sa skupinom strojnih obrada kao što je elektrokemijska obrada, rezanje vodenim mlazom i lasersko rezanje. EDM se uglavnom koristi za oblikovanje materijala koji su teško obrađuju tradicionalnim metodama obrade (105 – 107).

EDM se može koristiti za oblikovanje kompliciranih geometrijskih oblika, a materijal nužno mora biti električno vodljiv. Kako nema izravnog kontakta između materijala i stroja eliminiraju se problemi kao što su trošenje, naprezanja i pukotine koje mogu nastati prilikom primjene konvencionalnih procesa obrade. Prilikom obrade EDM-om nastaje razlika električnog potencijala između stroja i obrađivanog materijala koji su uronjeni u dielektrični fluid, najčešće kerozin ili u deioniziranu vodu. Između stroja i obrađivanog materijala održava se konstantna pukotina. Kako raste razlika potencijala između stroja i obrađivanog materijala dolazi do izboja elektrona i stvaranja plasme. Takav intenzivan lokaliziran protok elektrona dovodi do ekstremnih trenutnih porasta temperature unutar uskog prostora pukotine, više od 10 000 °C. Kako temperatura ispod elektrode uslijed stvaranja iskre raste, tako dolazi do taljenja materijala i evaporacije s radne površine. Takav lokaliziran ekstremni porast temperature dovodi do taljenja materijala. Rastaljeni metal ne uklanja se u potpunosti, nego samo djelomično, dio materijala se ponovno deponira na površinu. Padom potencijala nastaju udarni valovi koji raspršuju rastaljeni metal kroz dielektrični fluid te nastaje krater na obrađivanom materijalu oko mjesta nastanka iskre (Slika 20.) (108).

EDM se dijeli na erozimat s elektrodom i erozimat sa žicom (WEDM). Oba rade na istom principu samo što u WEDM-u statičku elektrodu zamjenjuje najčešće pomična mjedena žica (Slika 21.).



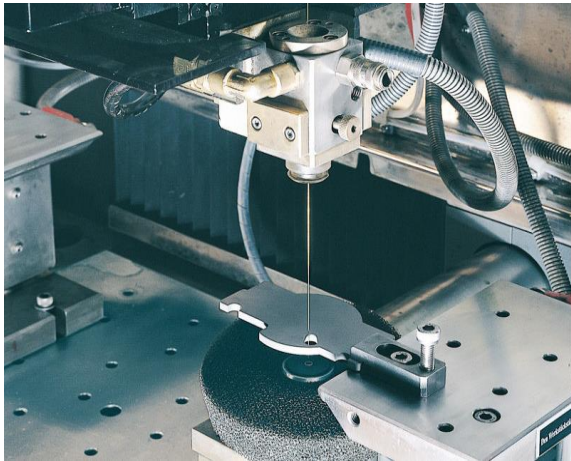
Slika 20. Shematski prikaz rada EDM-a (preuzeto iz 109)

Prednosti korištenja EDM-a su (110):

- mogućnost oblikovanja složenih oblika koje je bilo vrlo teško oblikovati konvencionalnim postupcima (Slika 22.)
- obrada iznimno tvrdih materijala s vrlo niskim tolerancijama dimenzija
- obrada vrlo malih oblika koji bi se mehanički oštetili upotrebom konvencionalnih postupaka obrade
- nema kontakta između stroja i obrađivanog materijala što omogućuje obradu iznimno delikatnih profila i osjetljivih mekih materijala
- zadovoljavajuća završna obrada površine.

Nedostaci EDM-a (110):

- sporo vrijeme rada
- komplicirano oblikovanje električno nevodljivih materijala
- visoka potrošnja energije
- teško oblikovanje izrazito oštih rubova.

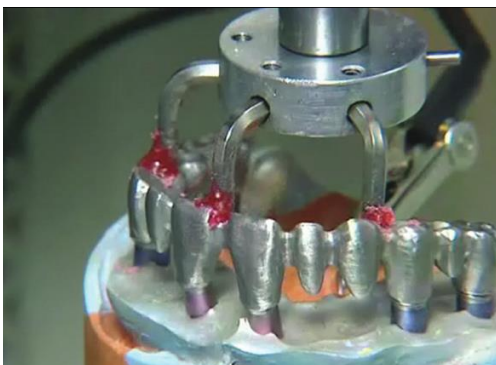


Slika 21. Prikaz WEDM aparata
(preuzeto iz 111)

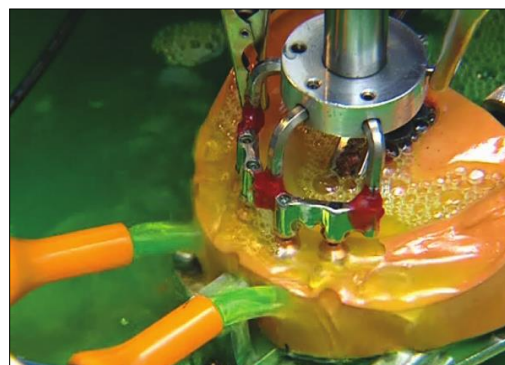


Slika 22. Složeni oblici dobiveni upotrebom EDM-a (preuzeto iz 112)

Primjenu EDM-a u stomatologiji uvodi Rubeling 1982. godine za izradu pričvrstaka, dok kasnije iste godine Windeler patentira primjenu EDM-a za poboljšanje rubnog dosjeda, a od 1990-ih godina EDM i WEDM koriste se za obradu i poboljšanje površine implantata u svrhu postizanja bolje oseintegracije, u izradi preciznih pričvrstaka za kombinirane fiksno-mobilne nadomjeske, do oblikovanja metalnih osnovna za metal-keramičke nadomjeske (Slika 23.a) i 23.b) (109, 113 – 116).



a)



b)

Slika 23. a) Obrada prečke nošene implantatima na EDM-u; b) Obrada osnovne metalne konstrukcije metal-keramičkog nadomjeska na EDM-u (obje slike preuzete iz 109)

1.6. Metalurgija praha

Metalurgija praha (PM) niz je proizvodnih procesa koji uključuju miješanje finih praškastih materijala, njihovo tlačenje u željeni oblik i zagrijavanje što dovodi do završnog spajanja (sinteriranja) proizvoda. Metalurgija praha sastoji se uglavnom od četiri osnovnih procesa: proizvodnja praha, miješanje i eventualno dodavanje aditiva, tlačenje i sinteriranje. Takvim načinom proizvodnje postiže se visoka preciznost završnog proizvoda koji zahtijeva minimalnu ili nikakvu finalnu obradu (117 – 119).

Metalurgija praha, u svom rudimentarnom obliku, datira još iz starog Egipta oko 3000 godina p.n.e., ali masovna proizvodnja u današnjem obliku nije počela sve do sredine 19. stoljeća (120). Danas metalurgija praha predstavlja sastavni dio moderne industrijske proizvodnje. Samo na europskom tržištu proizvodi dobiveni PM-om čine godišnji promet od preko šest milijardi eura, dok je svjetska godišnja proizvodnja metalnog praha preko milijun tona.

Dva su glavna razloga upotrebe PM procesa u industrijskoj proizvodnji:

- smanjenje cijene proizvodnje u usporedbi s drugim procesima
- jedinstvene mogućnosti koje se mogu postići jedino upotrebom PM.

Smanjenje cijene proizvodnje dominantni je razlog upotrebe PM-a. To se postiže smanjenjem količine utrošene energije u proizvodnom procesu, većom iskoristivosti materijala i smanjenim brojem proizvodnih koraka. U nekim slučajevima uštede u odnosu na lijevane komponente mogu biti 40 % i više. Uobičajeni postotak iskorištenja sirovine prilikom upotrebe PM-a je oko 97 %, a posebno je pogodan za masovnu proizvodnju. Primjer koji najbolje prikazuje primjenu PM-a zbog smanjenja proizvodne cijene je upotreba PM-a u automobilskoj industriji u izradi blokova motora, kočionih sustava i sl. (117).

Sljedeća prednost PM-a je mogućnost proizvodnje materijala i oblika koje nije moguće proizvesti na druge načine (122).

PM omogućava miješanje i stvaranje kompozita metala i drugi metalnih i nemetalnih materijala koje konvencionalnim proizvodnim procesima to nije moguće spojiti zbog međusobne netopljivosti. Primjeri upotrebe PM-a u proizvodnji takvih materijala su:

- frikcijski materijali za izradu kočionih obloga i kvačila u automobilske industriji
- metali visoke tvrdoće i „cementirani karbidi” za izradu reznih elemenata i svrdala
- dijamantni rezni elementi koji imaju dijamantne čestice disperzirane u metalnoj matrici
- električni kontaktni materijali.

PM omogućuje i obradu materijala koji imaju iznimno visoke temperature taljenja kao volfram, molibden i tantal. Takve metale iznimno je teško proizvesti taljenjem i lijevanjem te su često krhki nakon lijevanja. Proizvodnja volframovih žica za žarne niti u žaruljama bila je jedna od ranih primjena PM-a u industrijskoj proizvodnji (123).

Još jedna od primjena PM-a je proizvodnja materijala s kontroliranim porozitetom kao što su filteri ili samopodmazujući ležajevi (124, 125).

Također je moguće primijeniti PM u proizvodnji inovativnih materijala koji su bili nezamislivi upotrebom konvencionalnih procesa, primjerice u izradi posebnih oblika čelika, magneta i superlegura nikla i kobalta (123).

Proizvodnja praha za PM procese može biti različita i dijeli se na: usitnjavanje iz masivnih komada metala, precipitacija iz otopine soli, toplinska razgradnja kemijskih spojeva, redukcija oksida u krutom stanju, elektrodepozicija i atomizacija rastaljenog metala (117). Od te podjele posljednja tri čine glavninu proizvodnje praha.

Redukcija u krutom stanju dugo je vremena bila najčešće korištena metoda dobivanja praha. Željezna ruda se melje, miješa s ugljikom i zagrijava te se izdvajaju nemetalne komponente. Čistoća praha ovisi o kvaliteti sirovine. Dobiveni prah spužvastog je oblika i prikladan za tlačenje. Refraktorni metali, u koje u širem smislu spada i titan, umjesto ugljika koriste vodik za redukciju oksida metala te se obrađuju u procesu hidrogeniranja-dehidrogeniranja (HDH).

Uspostavom pogodnih uvjeta kao što su sastav i gustoća elektrolita, temperatura, snaga i voltaža električne energije, omogućava deponiranje mnogih metala u spužvastom ili praškastom obliku u procesu elektrodpozicije (126, 127). U većini slučajeva nakon elektrodpozicije potrebno je dodatno obraditi dobiveni materijal ispiranjem, reduciranjem i usitnjavanjem do željenog oblika i veličine čestice praha. Bakar je najčešći metal čiji se prah proizvodi tom metodom, a još se koristi u proizvodnji praha kroma i mangana. Visoka čistoća i gustoća takvih prašaka značajka je ovog procesa.

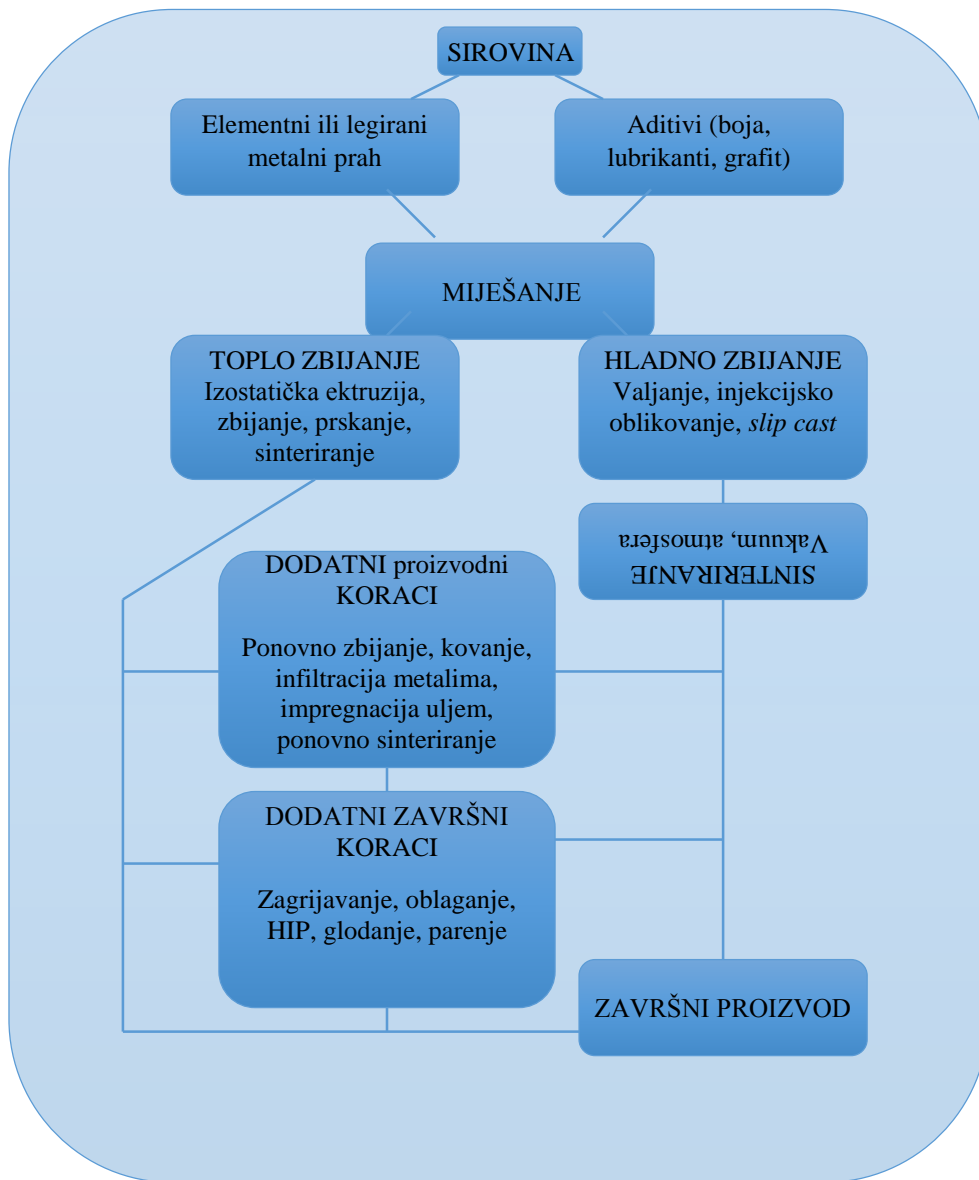
Atomizacija je proces u kojem se rastaljeni metal rasprši u sitne kapljice i ubrzano ohladi prije nego kapljice dođu u kontakt jedna s drugom ili s nekom drugom tvrdom površinom. Raspršenje se vrši djelovanjem plina (zrak, dušik ili argon) ili tekućine (voda) pod visokim tlakom. Promjenama u tlaku i usmjerenju plina ili tekućine za raspršenje te toka rastaljenog metala može se vrlo precizno kontrolirati veličina dobivenih čestica praha. Najčešće se koristi u proizvodnji željeznih, bakrenih, čeličnih legura, mjeda, bronce te metala s niskim temperaturama taljenja kao što su olovo, cink i kadmij. Najnovije metode atomizacije uključuju centrifugalnu atomizaciju koja kapljice rastaljenog metala raspršuje upotrebom centrifugalne sile. Prednost te metode je mogućnosti provođenja u kontroliranoj atmosferi te čak i u vakuumu što rezultira proizvodnjom praha vrlo visoke čistoće čak i kod visoko reaktivnih metala.

Svojstva samog praha izuzetno su važna. Veličina i oblik čestice, struktura i oblik površine utječu na završni proizvod. Iznimno važan parametar je i relativna gustoća praha, tj. omjer težine praha u određenom volumenu te je predstavljen kao funkcija oblika i poroznosti čestice praha. On poslije izravno utječe na mehanička svojstva tlačenog materijala. Veličina čestice utječe na poroznost završnog materijala. Manje čestice ostavljaju manje pore prilikom tlačenja. Kontrola oksida na površini metalnih čestica također je važna jer inkluzije metalnih oksida unutar završnog materijala mogu imati negativne posljedice na mehanička svojstva dobivenih struktura.

Shematski prikaz proizvodnog procesa PM vidi se na slici 24. Elementarni prašci koriste se u svrhu proizvodnje čiste metalne konstrukcije. To je često u slučaju titana kada se izrađuju strukture CP Ti. U većini slučajeva više različitih komponenti (metala, legura i aditiva) miješa se u mješalicama te se dodaje lubrikant koji pospješuje proizvodni proces. Nakon miješanja slijedi tlačenje ili zbijanje kada se prah usipa u čelične ili karbidne kalupe te tlači pod tlakom od 150 – 900 MPa. Taj je korak u proizvodnji varijabilan i može se provoditi na sobnoj ili povišenoj temperaturi (hladno ili toplo zbijanje). Alternative klasičnim postupcima tlačenja ili zbijanja su injekcijsko oblikovanje metala (MIM), hladno izostatičko zbijanje (CIP), cerakon

proces, zbijanje velikom brzinom (HVC) te postupci brze izrade (RMP). Bez obzira na prethodni proizvodni korak, u većini slučajeva dobivena se struktura vadi iz kalupa i priprema za sinteriranje. Sinteriranje po definiciji predstavlja toplinsku obradu materijala na temperaturi ispod temperature taljenja glavnog sastojka u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava dodatnim spajanjem čestica. Sinteriranje se gotovo isključivo provodi u kontroliranoj atmosferi kako bi se spriječila oksidacija metala. Ovisno o vrsti praha, korištenog procesa izrade i kalupa nakon sinteriranja može doći do dimenzijskih promjena u odnosu na željeni oblik. Tada se mogu koristiti dodatni proizvodni procesi koji preoblikuju ili dodatno poboljšavaju neke od svojstava materijala te se najčešće koriste ponovno tlačenje, toplo izostatičko tlačenje (HIP), kovanje, valjanje, infiltracija, impregnacija, zagrijavanje, parenje, očvršćivanje površine, oblaganje, glodanje itd.

Danas se sve više razvijaju procesi koji zaobilaze, skraćuju ili kombiniraju ove klasične korake u cilju poboljšavanja svojstava i uštede na cijeni proizvodnje. Tako su uvedeni procesi sinter-HIP koji uključuje sinteriranje i toplo izostatičko tlačenje u jednom koraku te toplo vakuumsko tlačenje (HVP) kojim se postiže bolje zbijanje praha, veća gustoća i izbjegava sinteriranje (117, 122, 128).



Slika 24. Shematski prikaz tipičnog tijeka proizvodnog procesa PM (preuzeto i modificirano iz 117)

1.6.1 Metalurgija praha titana

Zbog svojih već prije navedenih dobrih svojstava, titan pronalazi primjenu u širokom spektru industrijske proizvodnje. Froes i sur. ekstenzivno su pisali o visokoj cijeni i ograničenoj mogućnosti izrade klasičnim lijevanjem i kovanjem te posljedičnim glodanjem (129, 130). Cijena dobivanja sirovine samo je djelić ukupne cijene proizvodnje, što je dovelo je do primjene PM-a u proizvodnju struktura iz titana i njegovih legura (131, 132).

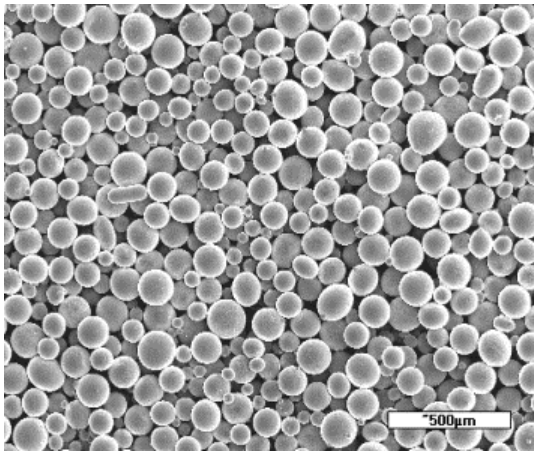
Proizvodnja titanovog praha prvi je korak u procesu izrade struktura PM-a. Sirovine za dobivanje praha mogu biti već spomenute titanove rude koje se koriste i u klasičnim procesima proizvodnje, ali može biti čak i „otpad” koji se dobije nakon klasičnih obrada glodanjem. Međutim, takav prah sadrži mnoge nečistoće te je prvo potrebno njih ukloniti prije procesa usitnjavanja čestica (133, 134).

Od trenutačno dostupnih procesa proizvodnje praha iz sirovina najvažniji su prikazani u tablici 9. (preuzeto iz 131).

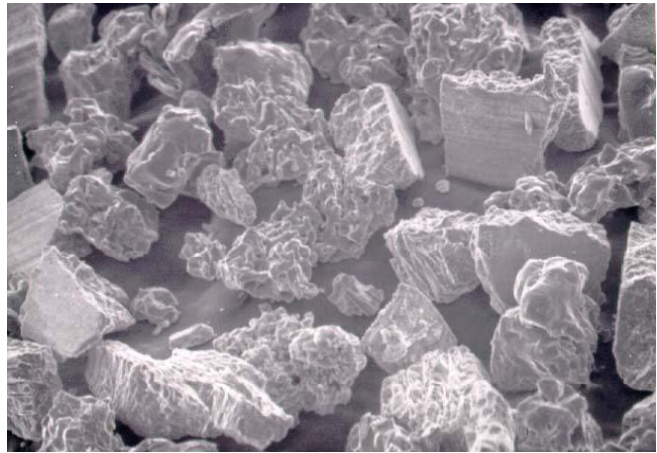
Tablica 9. Proces dobivanja, vrste, status te prednosti i mane proizvodnje Ti praha

Proces	Vrsta praha	Prednosti	Status/nedostaci
Hunterov proces (čisti Na)	Elementarni	Niska cijena: odličan za hladno tlačne-sinterirajuće procese	Ograničena dostupnost/visoki sadržaj klorida
HDH Kroll proces (čisti Mg)	Elementarni	Niža cijena, dobra zbijenost, niski sadržaj klorida	/
HDH prah proizveden iz legura	Prelegiran	Lako dostupan	Visoka cijena/dobra zbijenost
Atomizirani	Prelegirani	Visoka čistoća/dostupan	Visoka cijena/nije pogodan za hladno zbijanje

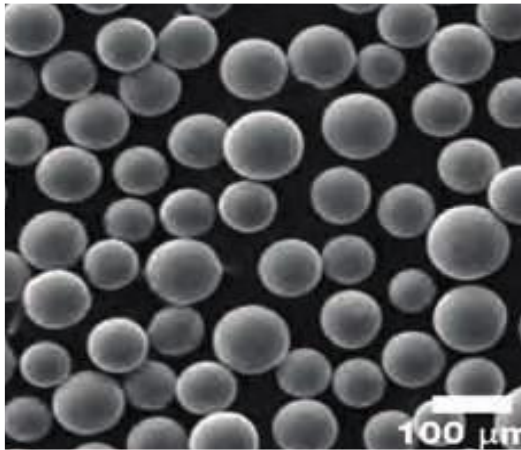
Na slici 25.a – d. prikazani su različiti oblici Ti praha dobivenog navedenim procesima proizvodnje. Vidljiva je različita veličina, oblik i morfologija površine čestica praha koji utječu na završni proizvod.



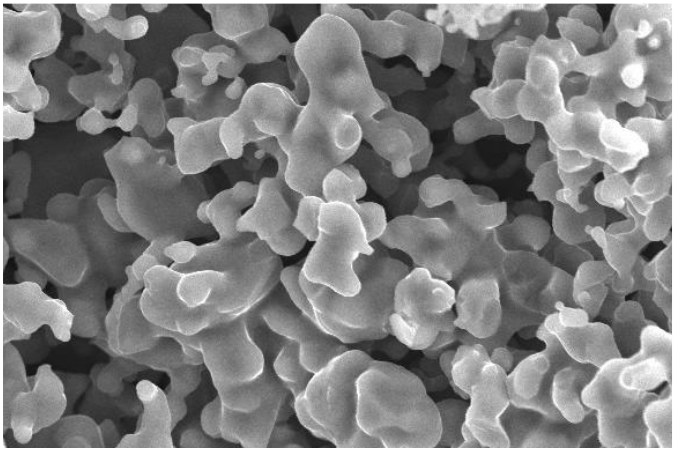
a)



b)



c)



d)

Slika 25. a) SEM snimka plinom atomiziranog prelegiranog sferičkog Ti-6Al-4V praha; b) SEM snimka praha nepravilnog oblika proizvedenog redukcijским HDH procesom; c) SEM snimka sferičnog HDH praha; d) SEM snimka praha proizvedenog procesom elektrodeponiranja (sve slike preuzete iz 135)

Razvoj PM procesa i primjena za obradu Ti pratio je općeniti razvoj procesa proizvodnje PM-a. U tablici 10. prikazani su proizvodni procesi PM koji se koriste za izradu struktura iz Ti.

Tablica 10. Vrste, obilježja i status komercijalne dostupnosti trenutačno najvažnijih PM procesa proizvodnje titana (preuzeto iz 135)

Kategorija	Obilježja	Status
RMP – lasersko oblikovanje	Taljenje praha laserskom zrakom	Pilot proizvodnja
MIM – injekcijsko oblikovanje	Korištenje aditiva u proizvodnji složenih dijelova	Komercijalna proizvodnja
Prskanje	Korištenje rastaljenog ili krutog metala	Istraživanje
Procesi završnog oblikovanja – <i>Near net shapes</i>	Prelegirani i miješani prah	Komercijalna proizvodnja
<i>Far from equilibrium</i> procesi	Ubrzano skrućivanje	Istraživanje

Od navedenih proizvodnih procesa samo injekcijsko oblikovanje i *near net shapes* (NNS) imaju raširenu komercijalnu primjenu u proizvodnji struktura CP Ti i legura Ti. NNS procesi obuhvaćaju sve proizvodne procese PM-a nakon kojih je potrebna minimalna ili nikakva daljnja obrada dobivene strukture. To uključuje procese klasične tlačno-sinterirajuće procese, CIP i HIP. Upravo zbog činjenice da nakon početne proizvodnje nije potrebna daljnja obrada čini NNS procese izuzetno komercijalno interesantnim zbog značajnog snižavanja cijene proizvodnje. Prah koji se koristi u NNS procesima može biti elementarni, miješani elementarni ili prelegirani. Korištenjem elementarnog praha i njegovim miješanjem s drugim elementima može se znatno sniziti cijena proizvodnje čime takav način proizvodnje predstavlja ekonomski najisplativiji proces PM (82, 131, 132, 136).

Mehanička svojstva titana i njegovih legura dobivenih NNS procesima jednaka su, a u nekim slučajevima i veća od konvencionalnih proizvodnih procesa. To proizlazi iz nedostatka teksture i segregacije koja je povezana s lijevanjem i kovanjem te zbog sitnozrnate strukture koja je svojstvena proizvodima PM Ti (82).

U tablici 11. prikazana je usporedba najvažnijih mehaničkih svojstava titana dobivenog lijevanjem, kovanjem i PM-om.

Tablica 11. Usporedba mehaničkih svojstava titana i njegovih legura na sobnoj temperaturi dobivenih lijevanjem, kovanjem i PM-om (preuzeto iz 82)

Proizvod	Vlačna čvrstoća MPa	Granica razvlačenja - Rp_{0,2} MPa	Produljenje - A %
Kovani CP Ti	550	480	18
Lijevani CP Ti	635	510	20
CP Ti/PM	480	370	18
Kovani Ti-6-Al-4V	965	875	13
Lijevani Ti-6-Al-4V	895	825	12
PM Ti-6-Al-4V	965	895	4

Upotreba titana dobivenog PM-om u dentalnoj medicini relativno je slabo istraženo područje. Najraširenija primjena nalazi se u implantologiji u proizvodnji, oblikovanju i završnoj obradi dentalnih implantata (137, 138).

Početni pokušaji primjene PM Ti u stomatološkoj protetici datiraju iz 1984., zajedno s početkom općenite primjene Ti u stomatološkoj protetici (16, 17). Oda i sur. istraživali su primjenu PM Ti i njegovih legura za proizvodnju baza djelomičnih proteza te su došli do zaključka da mehanička svojstva pokazuju primjenjive kliničke rezultate (139 – 142). Eriksson i sur. istraživali su primjenu PM-a na izradi metalne osnove za krunice primjenom CIP procesa na kalupu u obliku bataljka i nakon toga sinteriranjem na temperaturi od 800 – 1200 °C. Završno oblikovanje obavili su glodanjem u Procera, Nobel Biocare CAD/CAM uređaju. Cilj njihovog istraživanja bilo je postizanje duktilnih metalnih osnovnih konstrukcija iz PM titana preciznog dosjeda, što su i postigli, međutim navode da je primijenjena metoda proizvodnje PM-a daleko od široke primjene te su potrebna znatna poboljšanja do isplative komercijalne primjene (143).

Wu i sur. primijenili su RMP proces laserskog oblikovanja praha pomoću CAD/CAM sustava također na izradu baze iz CP Ti te su zaključili da lasersko oblikovanje praha potencijalno ima primjenu u izradi metalnih baza proteza (144).

Konkretno standardizirano istraživanje primjenjivosti bilo kojeg od široke lepeze procesa PM titana u metal-keramičkim sustavima u dostupnoj literaturi nije objavljeno. Vezna čvrstoća između metalne osnove konstrukcije i obložne keramike predstavlja ključ funkcijske trajnosti protetičkog nadomjeska. Široka baza podataka u literaturi o vrijednostima vezne čvrstoće između komercijalno dostupnih, klasično proizvedenih osnovnih konstrukcija iz CP Ti i obložne keramike koja su provedena prema ISO 9693 standardu predstavljaju osnovu za usporedbu primjenjivosti procesa PM-a u izradi osnovnih konstrukcija iz CP Ti.

1.7. Svrha istraživanja

Svrha je istraživanja ispitivanjem mehaničkih svojstava CP Ti/PM kroz standardizirano ispitivanje vezne čvrstoće ISO 9693 između CP Ti/PM i tri komercijalno dostupna keramička sustava za napećenje na titan, istražiti mogućnost primjene CP Ti/PM u izradi osnovne konstrukcije metal-keramičkog nadomjeska. Također se želi utvrditi koji komercijalno dostupan keramički sustav za napećenje na titan pokazuje najveće vrijednosti vezne čvrstoće te koji je utjecaj obrade površine osnovne konstrukcije iz titana na vezu dentalne keramike i osnovne konstrukcije.

1.7.1. Hipoteze

Tijekom ovog istraživanja testirat će se sljedeće nulte hipoteze:

- 1) mehanička svojstva (Youngov modul elastičnosti – E, konvencionalna granica razvlačenja – $R_{p0,2}$, vlačna čvrstoća – R_m , tvrdoća po Vickersu – HV 0,1) CP Ti dobivenog PM ne zadovoljavaju za primjenu u metal-keramičkim sustavima
- 2) CP Ti dobiven PM ne zadovoljava uvjete vezne čvrstoće iz ISO 9693
- 3) kvalitetnija vezna čvrstoća ne ostvaruje se različitim tehnikama obrade površine CP Ti, u usporedbi s netretiranom površinom.

2. MATERIJALI I POSTUPCI

Složenost istraživanja zahtijevala je podjelu u tri osnovna koraka. Za svaki dio učinjeni su uzorci po specifikacijama za određenu vrstu istraživanja. Uzorci su standardizirano izrađeni te su njihova proizvodnja i tijek provedenih istraživanja detaljno opisani.

2.1 Izrada uzoraka CP Ti/PM

Izrada uzoraka CP Ti/PM učinjena je po novom protokolu postupaka PM-a u kojem je hladno izostatičko tlačenje kombinirano s toplim vakuumskim tlačenjem i izravnom ekstruzijom.

2.1.1 Hladno izostatičko tlačenje (CIP)

Uzorci titana dobiveni su iz komercijalno dostupnog titanovog praha (99,4 % Ti) (Kimet (WuYi) Special Metal Precision Casting Co., Ltd, Sheng Mao, Kina) koji je dobiven postupkom hidrogeniranja-dehidrogeniranja (HDH) (Slika 26.). Prosječan promjer zrna bio je <math><150\ \mu\text{m}</math>.



Slika 26. Titanov prah u posudi korišten za izradu uzoraka

Prvi korak u proizvodnji bilo je hladno izostatičko tlačenje (CIP). Titanov prah usut je u kivetu te postavljen u prešu (Slika 27. i 28.).



Slika 27. Titanov prah u kiveti i pripremljen za tlačenje



Slika 28. Preša za CIP postupak

Postupak je proveden na sobnoj temperaturi (20 °C) i tlaku od 200 MPa.

2.1.2 Toplo vakuumsko tlaćenje (HVP)

Nakon CIP postupka uzorak je izvađen iz kivete i ponovno postavljen u novu kivetu za toplo vakuumsko tlaćenje (HVP) (Slika 29.).



Slika 29. Uzorak titana izvađen iz kivete nakon CIP postupka

HVP postupak proveden je u istoj preši kao i CIP, ali na temperaturi od 420 °C i tlaku od 330 MPa.

2.1.3 Konsolidacija

Završna konsolidacija učinjena je izravnom ekstruzijom pri temperaturi od 500 °C koristeći omjer redukcije površine 1:4.2 (Slika 30.). Proizvedene su tri šipke dimenzije 150 mm x 13 mm x 13 mm (Slika 31.).



Slika 30. Preša za ekstruzijski postupak



Slika 31. Prikaz jedne od triju šipki dobivenih postupcima metalurgije praha

2.2 Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka CP Ti/PM

Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka CP Ti/PM predviđenih u ovome istraživanju provedeno je dinamičkom mehaničkom analizom i ispitivanjem tvrdoće po Vickersu.

2.2.1 Dinamička mehanička analiza

U prvom dijelu istraživanja provedeno je ispitivanje mehaničkih svojstava dobivenog materijala korištenjem dinamičke mehaničke analize (DMA). Ispitivana su sljedeća svojstva: Youngov modul elastičnosti (E), konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) i vlačna čvrstoća (R_m). Ispitivanje je provedeno na DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, Sjedinjene Američke Države) uređaju (Slika 32). Analiza je učinjena u Institutu za materijale i strojarstvo, Akademije za znanost u Bratislavi, Slovačka.



Slika 32. DMA Q800 aparat za dinamičko ispitivanje mehaničkih svojstava materijala (preuzeto iz 145)

Tri su uzorka izglodana u dimenzije 2,5 mm x 4 mm x 55 mm u longitudinalnom smjeru u odnosu na smjer ekstruzije. Dimenzije uzoraka za DMA izmjerene su uz toleranciju od 0,005 mm. Ispitivanje je provedeno na sobnoj temperaturi (20 °C), frekvencija opterećenja bila je 1 Hz, sila predopterećenja 0,5 N i sinusoidalna sila opterećenja amplitude 3,5 N (koja predstavlja silu savijanja od 22,5 MPa) tijekom četiri minute.

2.2.2 Ispitivanje tvrdoće po Vickersu

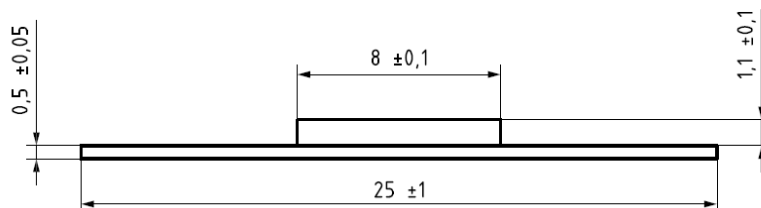
Ispitivanje tvrdoće provedeno je na jednom uzorku CP Ti/PM u PMT-3U4,2 (OMO, Lenjingrad, SSSR) uređaju, a ispitivana je vrijednost tvrdoće HV 0,1 (Slika 33.).



Slika 33. Ispitivanje tvrdoće po Vickersu

2.3 Ispitivanje vezne čvrstoće uzoraka CP Ti/PM

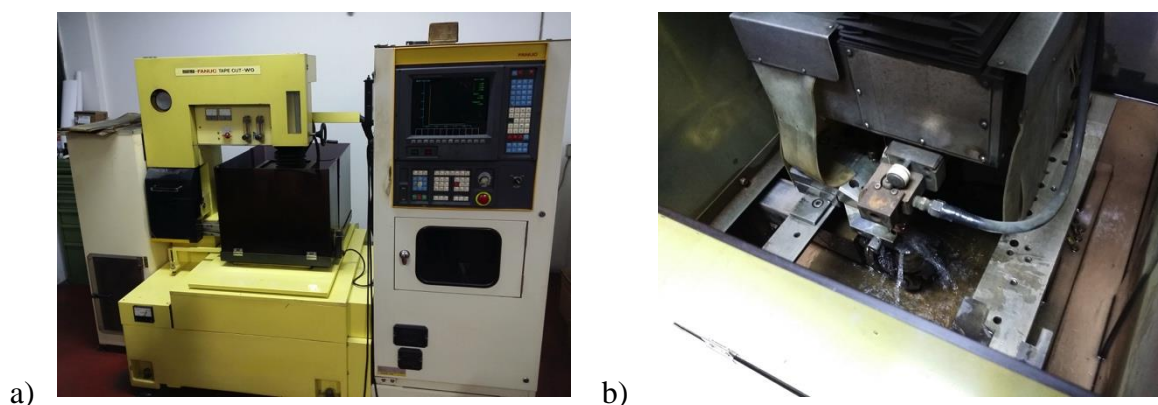
U drugom dijelu istraživanja ispitivana je vezna čvrstoća uzoraka CP Ti/PM s obložnom keramikom. Za ispitivanje vezne čvrstoće odabran je ISO standard 9693-1_2012_10 (48). Po standardu ISO 9693 dimenzija metalnih uzoraka mora biti 25 mm x 3 mm x 0,5 mm s maksimalnim odstupanjem od 0,05 mm (Slika 34.) .



Slika 34. Dimenzije metalnog uzorka i napečene keramike za ispitivanje vezne čvrstoće prema ISO 9693 (preuzeto iz 48)

2.3.1 Priprema uzoraka rezanjem na WEDM uređaju

Iz šipki dobivenih postupcima PM izrezani su uzorci prema zadanim dimenzijama iz ISO 9693. Rezanje je provedeno korištenjem WEDM uređaja (Matra Fanuc Tape Cut WO, Fanuc LTD, Yamanashi, Japan) (Slika 35.a). Režno sredstvo bila je pocinčana bakrena žica promjera 0,25 mm, a destilirana voda korištena je kao dielektrični fluid (Slika 35.b).



Slika 35. a) WEDM uređaj korišten za izradu uzoraka; (b) rezanje uzoraka pocinčanom bakrenom žicom u destiliranoj vodi

Parametri rezanja koji su bili postavljeni u WEDM stroju prikazani su u tablici 12. te se nisu mijenjali tokom izrade svih uzoraka.

Tablica 12. Definirani parametri rezanja za WEDM uređaj

Postavke	Vrijednosti
Napon procjepa	40 V
Protok žice	5m min ⁻¹
Puls on vrijeme	5 s
Puls off vrijeme	24 s

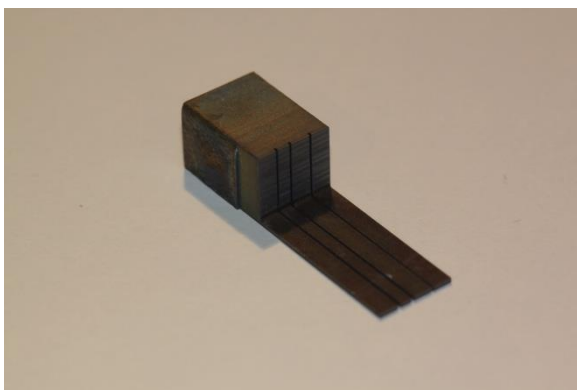
Ukupno je izrezano 120 uzoraka navedenih dimenzija. Dimenzije svakog uzorka provjerene su digitalnom pomičnom mjerkom (Leviór S.R.O, Kokory, Češka). Slike 36a) do e) prikazuju uzorke i ostatak šipke koji su dobiveni nakon rezanja pomoću WEDM aparata.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Slika 36. a) Uzorci CP Ti/PM izrezani pomoću WEDM uređaja prema dimezijama iz ISO 9693; **b)** Pojedinačni uzorak; **c)** Ostatak CP Ti/PM šipke nakon rezanja; **d)** Provjera dužine uzorka s pomičnom mjerkom; **e)** Provjera širine uzorka pomičnom mjerkom; **f)** Provjera debljine uzorka pomičnom mjerkom

2.3.2 Ispitivanje poroziteta uzoraka

Porozitet svakog uzorka provjeren je dentalnim rendgen uređajem Gendex expert DC (Gendex Dental Systems, Hatfeld, Sjedinjene Američke Države) s digitalnim radioviziografskim senzorom Gendex GXS-700 (Gendex Dental Systems, Hatfeld, Sjedinjene Američke Države) (Slika 37.a) i 37.b). Svaki uzorak postavljen je na sredinu senzora te je senzor postavljen na nosač u svrhu standardizacije i ponovljivosti snimanja. Nosač sa senzorom za svaki uzorak bio je na istoj udaljenosti od tubusa te su korištene identične postavke (65 kV voltaža ubrzanja, 7 mA snaga zrake, 13 cm udaljenost uzorka od izvora i vrijeme snimanja 0.8s).



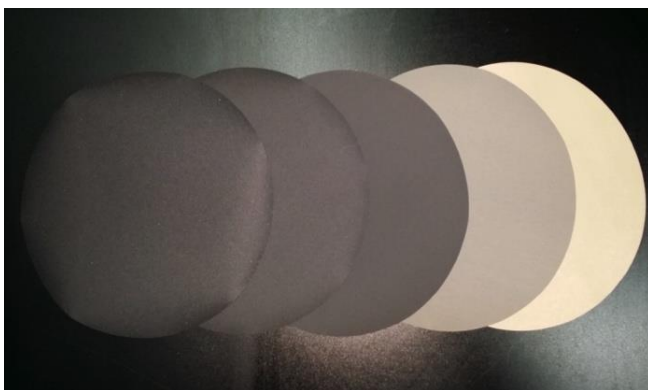
a)



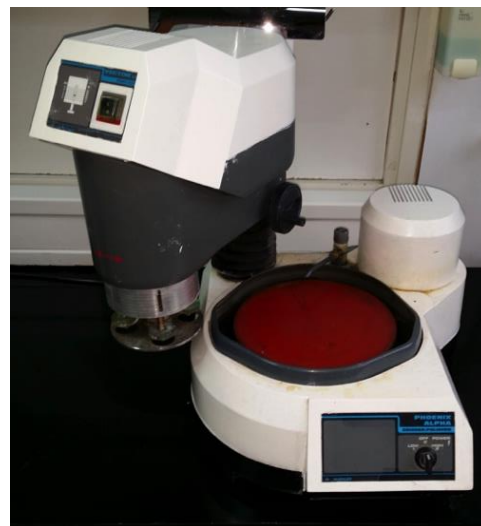
b)

Slika 37. a) Gendex expert DC dentalni rendgen uređaj; **b)** Gendex digitalni radioviziografski senzor GXS-700 na nosaču s uzorkom CP Ti/PM

Svaki uzorak je metalurški pripremljen brušenjem silicij-karbidnim (SIC) brusnim papirima gradacije P320-P4000 (Struers Inc., West Lake, US) (Slika 38a). Uzorci su brušeni na Phoenix Alpha 49-5500-230 uređaju (Buehler, Lake Bluff, Illinois, Sjedinjene Američke Države) (Slika 38.b). Sve uzorke brusila je jedna osoba na isti način, uz neprekidno vodeno hlađenje.



a)



b)

Slika 38. a) Silicij-karbidni brusni papir gradacije P320-P4000; **b)** Phoenix Alpha 49-5500-230 uređaj za brušenje/poliranje

Prije i nakon obrade površine brušenjem nasumično je izabrano ukupno 10 uzoraka te je njihova površina analizirana rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), provedena je njihova mikrokemijska analiza rendgenskom spektroskopijom (EDS), te je hrapavost površine analizirana profilometrom. Ispitivanje je provedeno kako bi se odredio utjecaj rezanja WEDM uređanjem na površinu CP Ti/PM uzoraka proizvedenih za ispitivanje vezne čvrstoće prema ISO 9693.

2.3.3 SEM i EDS analiza

Rezna površina analizirana je pomoću SEM i EDS-a u poprečnom presjeku. Uzorci za analize pripremljeni su na jednaki način: izrezani, uloženi u polimerni materijal i brušeni. SEM analiza obavljena je na VEGA TESCAN TS5136LS mikroskopu (Tescan Orsay holding, Brno – Kohoutovice, Češka) u visokom vakuumu s naponom od 20 kV. Mikroanaliza kemijskog sastava provedena je na Oxford EDS detektoru INCA Energy (Oxford Instruments plc, Oxfordshire, Ujedinjeno Kraljevstvo) dok je područje analize detektora bilo 20 keV. Ispitivanja su obavljena u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

2.3.4 XRD analiza

Uzorci su ispitivani na sobnoj temperaturi metodom rendgenske difrakcije u polikristalu koristeći Philips PW 1830 difraktometar sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem (XRD, Philips MPD 1880, Philips Electronics, Almelo, Nizozemska). Podaci su prikupljeni u području 2θ kuta između 10° i 100° , u koraku $0,02^\circ$ te s vremenom prikupljanja od 1 sekunde po koraku. Kvalitativna i kvantitativna fazna analiza provedena je pomoću Rietveldovog utočnjavanja koristeći računalni program HighScore XPert Plus. Za opisivanje pozadinskog šuma korišten je polinomialni model, a za opisivanje difrakcijskih profila korištena je Pseudo-Voightova funkcija. Pomak skale, faktor skaliranja, parametri poluširine (U, V, W), parametri asimetrije te parametri profilnog oblika istovremeno su utočnjavani. Također, utočnjavani su i strukturalni parametri, parametri jedinične ćelije te atomski temperaturni faktori. Pozicije atoma nisu utočnjavane jer se svi atomi nalaze na kristalografski specijalnim položajima. Rendgenske difrakcijska analiza uzoraka provedena je u Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

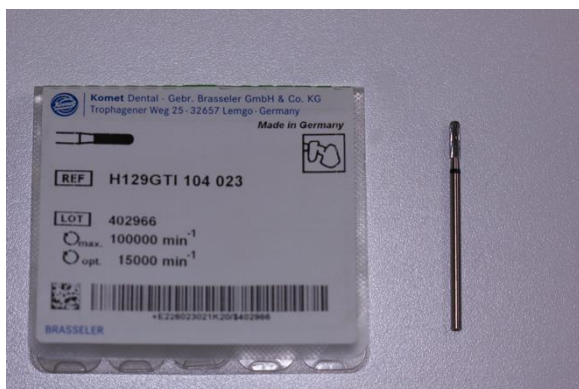
2.3.5 Analiza hrapavosti profilometrom

Mjerenje parametara hrapavosti površine provedeno je u Katedri za mjerenje i kontrolu Zavoda za kvalitetu Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu elektroničko-mehaničkim uređajem s ticalom Perthometer S8P koristeći: ticalo radijusa $r = 5 \mu\text{m}$, kut konusa igle ticala $\alpha = 90^\circ$, Gaussov filtar, cut-off $\lambda_c = 0,800 \text{ mm}$. Analizirano je 5 uzoraka:

1. neobrađeni uzorak nakon rezanja na erozimat
2. uzorak brušen SIC papirima
3. uzorak brušen SIC papirima i obrađen s tungsten – karbidnim svrdlima
4. uzorak brušen SIC papirima i pjeskaren
5. uzorak brušen SIC papirima i korodiran HCl.

2.3.6 Priprema površine uzoraka za napečenje obložne keramike

Nakon brušenja svih 120 uzoraka CP Ti/PM njihove su površine obrađene wolfram karbidnim svrdlom H129GTI 104 023 (Komet Dental, GmbH & Co, Lemgo, Njemačka) prema uputama proizvođača obložne keramike (Slika 39.a) (146 – 148). Površina je brušena na niskim okretajima mikromotora (15000 o/min), samo u jednom smjeru, niz uzorak, te je sve uzorke brusio jedan zubni tehničar s višegodišnjim iskustvom (Slika 39.b).



a)

b)

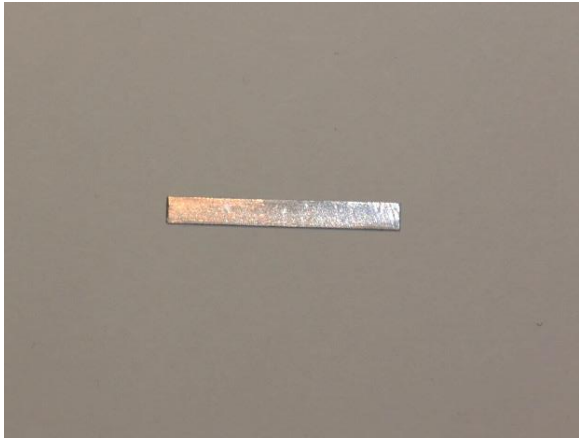
Slika 39. a) Svrdlo za obradu površine titanskih metalnih osnovna konstrukcija; b) Obrada površine uzoraka CP Ti/PM

Nakon obrade uzorci CP Ti/PM slučajnim odabirom podijeljeni su u 5 skupina po 24 uzorka. Svaka skupina uzoraka obrađena je drugim načinom obrade površine. Uzorci iz svih skupina podijeljeni su u 3 podskupine s po 8 uzoraka i na njih je napečena jedna od triju obložnih keramika za metal-keramičke sustave s titanom (Titankeramik, Vita, Bad Sackingen, Njemačka; Duceratin Kiss, Degudent, Hanau, Njemačka; Initial Ti, GC Corporation, Tokio, Japan). U tablici 13 prikazani su načini obrade površine svake skupine. Prije i nakon obrade površine svi uzorci očišćeni su u ultrazvučnoj čistilici s destiliranom vodom u trajanju od 20 min. Također svi uzorci su nakon obrade površine ostavljeni 10 min na zraku da se „pasiviziraju” prema uputama proizvođača, u svrhu ponovnog stvaranja tankog oksidnog sloja na površini. Svi uzorci nakon „pasivizacije” očišćeni su u parnom čistaču.

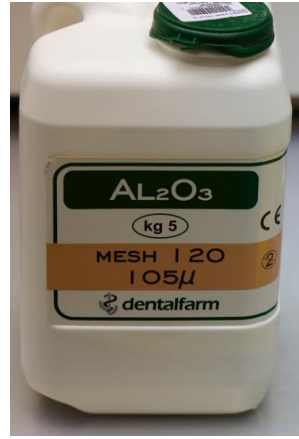
Tablica 13. Podijela i način obrade površine uzoraka CP Ti/PM prije napečenja obložne keramike

Skupina	Broj uzoraka	Način obrade površine
1.	24	neobrađena površina (Slika 40a)
2.	24	pjeskarena česticama Al_2O_3 promjera 105 μm (Slika 40b) u trajanju od 10 s pod tlakom od 0,2 MPa (Slika 40c i d)
3.	24	nanešeno odgovarajuće vezno sredstvo prema preporukama proizvođača za svaku pojedinačnu keramiku (Pulverbonder, Vita, Bad Sackingen, Njemačka; Ti-Bonder, Degudent, Hanau, Njemačka; Initial Ti Bonder, GC Corporation, Tokio, Japan) (Slika 40e)
4.	24	pjeskarena česticama Al_2O_3 promjera 110 μm u trajanju od 10 sekundi pod tlakom od 0,2 MPa te nanešeno odgovarajuće vezno sredstvo prema preporukama proizvođača za svaku pojedinačnu keramiku (Pastebonder, Vita, Bad Sackingen, Njemačka; Ti-Bonder, Degudent, Hanau, Njemačka; Initial Ti Bonder, GC Corporation, Tokio, Japan)
5.	24	30 minutno izlaganje površine djelovanju otopine dobivene miješanjem 50 ml destilirane vode i 50 ml 32 % solne kiseline (Slika 40f)

Od svih pet skupina samo četvrta zadovoljava preporučeni postupak obrade površine metalne osnove konstrukcije iz CP Ti od strane svih triju proizvođača obložne keramike, a koja uključuje obradu površine svrdlom, pjeskarenje česticama Al_2O_3 promjera 105 μm u trajanju od 10 sekundi pod tlakom od 0,2 MPa te nanošenje odgovarajućeg veznog sredstva. Vezno sredstvo nanešeno je prema uputama iz ISO 9693, na središnji dio uzorka u dužini od 8 mm (+/- 0,1 mm) za što je izrađen predložak koji je koristio zubnoj tehničarki da precizno nanese vezno sredstvo na predviđeno mjesto. Sve je uzorke pripremala jedna zubna tehničarka s višegodišnjim iskustvom.



a)



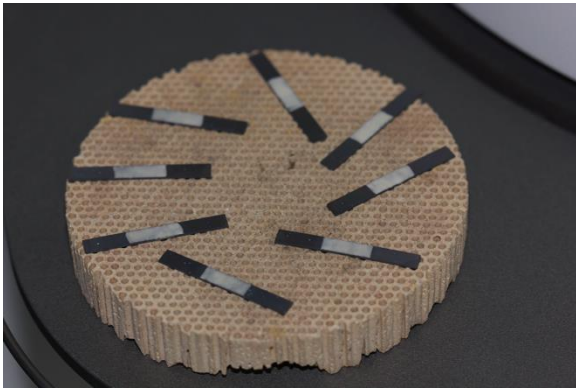
b)



c)



d)



e)



f)

Slika 40. a) Neobrađena površina uzoraka prve skupine; b) Čestice Al_2O_3 promjera $105\ \mu\text{m}$; c) Pjeskarenje uzoraka; d) $2\ \text{bar} = 0.2\ \text{MPa}$ pritiska; e) Uzorci nakon pećenja veznog sredstva; f) Uzorci za vrijeme nagrivanja u solnoj kiselini

Površina po jednog CP Ti uzorka iz svake skupine prije i nakon obrade analizirana je SEM-om, podvrgnuta EDS analizi, XRD analizi strukture površine te je izmjerena hrapavost profilometrom.

2.3.7 Napečenje obložne keramike

Nakon obrade površine svaka skupina od 24 uzorka podijeljena je u tri skupine po 8 uzoraka. Na svaki od 8 uzoraka iz pojedine podskupine, nakon obrade površine prema navedenom postupku prikazanom u tablici 13, napečena je jedna tržišno dostupna obložna keramika za napečenje na osnovnu konstrukciju iz titana. U istraživanju su korištene tri takve komercijalno dostupne obložne keramike: Titankeramik, Vita, Bad Sackingen, Njemačka; Duceratin Kiss, Degudent, Hanau, Njemačka; Initial Ti, GC Corporation, Tokio, Japan.

Obložna keramika napečena je prema uputama iz ISO 9636 na način da je na središnji dio uzorka u duljini od 8 mm (+/- 0.1 mm) nanešen opaker i dentinska keramika. Na svaki uzorak iz svih skupina i podskupina, prema preporukama proizvođača, napečena su dva sloja opakera. Opaker se sastojao od praha i tekućine koji se miješaju dok se ne dobije jednolična otopina bez nakupina praha. Opaker je nanesen instrumentom koji osigurava ravnomjernu raspodjelu i debljinu na uzorku. Obložna keramika također se sastojala od praha i tekućine te je na uzorak nanešena kistom za keramiku do predviđenih dimenzija prema uputama iz ISO 9693. Nakon prvog pečenja provjerene su dimenzije uzorka te je kod svih uzoraka iz svih skupina i podskupina rađeno korekcijsko pečenje zbog kontrakcije keramike prilikom pečenja. Nakon drugog pečenja provjerene su ponovno dimenzije napečene keramike te su prema uputama iz ISO 9693 uklonjeni viškovi keramike svrdlima za keramiku. Nakon finalne obrade i postizanja preporučenih dimenzija svi su uzorci podvrgnuti glazurnom pečenju bez dodavanja keramike za glaziranje. Temperature pečenja, intervali zagrijavanja te potreba za vakuumom tijekom pečenja za svaku pojedinu vrstu keramike prikazani su u tablicama 14. – 16. Nakon obrade, dimenzije napečene keramike na svim uzorcima provjerene su i potvrđene (preporuke: 8 mm x 3 mm x 1.1 mm (+/- 0.05 mm)).

Tablica 14. Prikaz temperature (temp.) pečenja, intervala zagrijavanja i hlađenja te uvjeta vakuuma tijekom pečenja za Initial Ti, GC corp.

Sloj za napečenje	Početna temp.	Vrijeme sušenja	Podizanje temp.	Vakuum	Vršna temp.	Vrijeme zadržavanja
Ti Bonder	600 °C	6 min	100 °C/min	Da	750 °C	1 min
1. opaker	450 °C	10 min	100°C/min	Da	760 °C	30 s
2. opaker	450 °C	10 min	100 °C/min	Da	760 °C	30 s
1. dentinska keramika	450 °C	9 min	55 °C/min	Da	760 °C	1 min
2. dentinska keramika	450 °C	8 min	55 °C/min	Da	750 °C	1 min
Glazurno pečenje	450 °C	6 min	55 °C/min	Ne	730°C	1 min

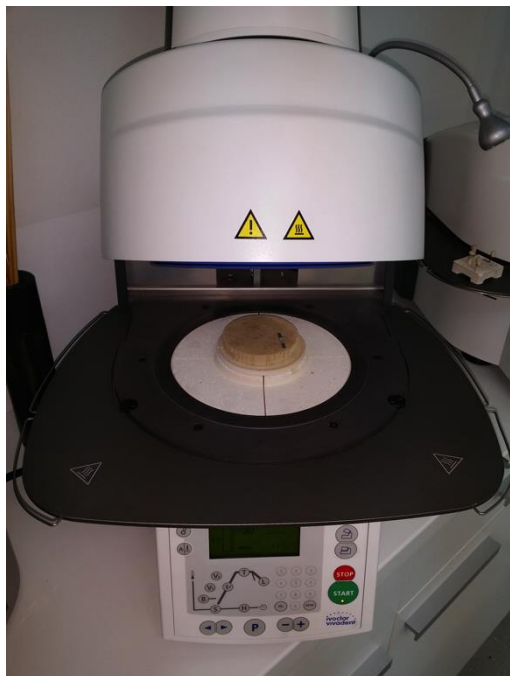
Tablica 15. Prikaz temperature (temp.) pečenja, intervala zagrijavanja i hlađenja te uvjeta vakuuma tijekom pečenja za Duceratin Kiss, Degudent

Sloj za napečenje	Početna temp.	Vrijeme sušenja	Podizanje temp.	Vakuum	Vršna temp.	Vrijeme zadržavanja
Ti Bonder	450 °C	4 min	55 °C/min	Da	810 °C	1 min
1. opaker	450 °C	4 min	55 °C/min	Da	810 °C	1 min
2. opaker	450 °C	4 min	55 °C/min	Da	810 °C	1 min
1. dentinska keramika	400 °C	6 min	45 °C/min	Da	780 °C	1 min
2. dentinska keramika	400 °C	6 min	45 °C/min	Da	775 °C	1 min
Glazurno pečenje	450 °C	2 min	45 °C/min	Ne	785°C	1 min

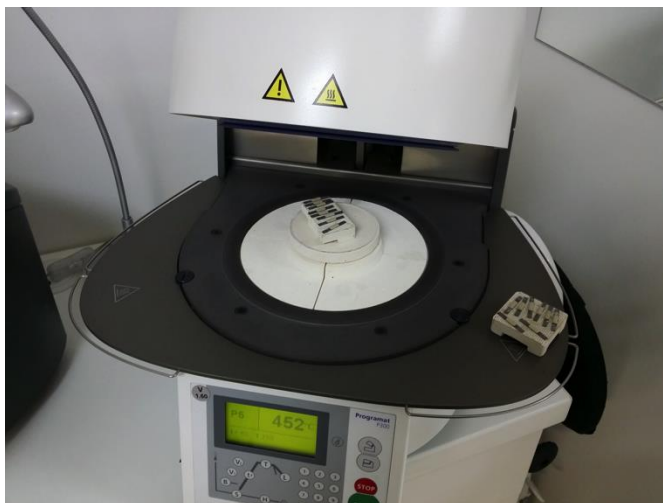
Tablica 16. Prikaz temperature (temp.) pećenja, intervala zagrijavanja i hlađenja te uvjeta vakuuma tijekom pećenja za Titankeramik, Vita

Sloj za napećenje	Početna temp.	Vrijeme sušenja	Podizanje temp.	Vakuum	Vršna temp.	Vrijeme zadržavanja
Pulverbonder	400 °C	2 min	65 °C/min	Da	800 °C	1 min
1. opaker	400 °C	2 min	90 °C/min	Da	790 °C	1 min
2. opaker	400 °C	6 min	90 °C/min	Da	790 °C	1 min
1. dentinska keramika	400 °C	6 min	50 °C/min	Da	770 °C	1 min
2. dentinska keramika	400 °C	6 min	50 °C/min	Da	770 °C	1 min
Glazurno pećenje	400 °C	4 min	90 °C/min	Da	770 °C	1 min

Za napećenje keramike korištene su dvije peći istog proizvođača Programat P300 i Programat EP 3000 (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Lihtenštajn) (Slika 41.a i b). Prije korištenja obje su peći kalibrirane te su unešeni preporučeni programi za napećenje prema uputama proizvođača za svaku pojedinu keramiku.



a)



b)

Slika 41. a) Programat EP 3000 Ivoclar Vivadent; **b)** Programat P300 Ivoclar Vivadent

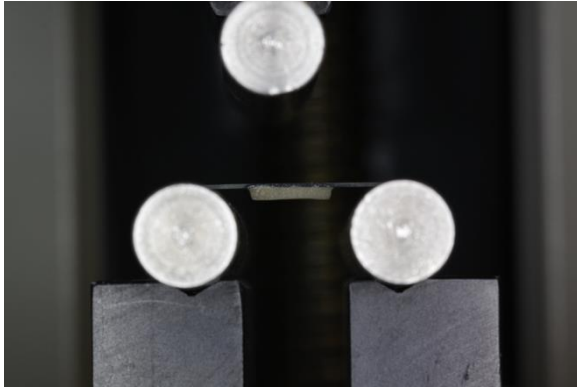
2.3.8 Ispitivanje spojnog mjesta

Iz svake podskupine jedan nasumično odabran uzorak (ukupno 15 uzoraka) podvrgnut je analizi spojnog mjesta SEM i EDS analizom.

2.3.9 Ispitivanje vezne čvrstoće na kidalici

Od preostalih uzoraka po 6 iz svake podskupine (ukupno 90 uzoraka) postavljeni su u kidalicu (LRX s instaliranim računalnim programom Nexygen, Lloyd Instruments, Fareham, Velika Britanija) namijenjenu testiranju vezne čvrstoće prema trotočkastom testu prema Schwickeratu (Slika 7.). Uzorci su postavljeni na nosače na način da je keramički obložni dio smješten, središnje i simetrično u odnosu na trn kidalice, i na strani suprotnoj primijenjenom

opterećenju (Slika 42.a i b). Uzorak je potom opterećen stalnim pomakom trna od 1.5 mm/min do loma. Lomna sila mjerena je za uzorke kod kojih je odvajanje započelo na krajevima uzorka.



a)



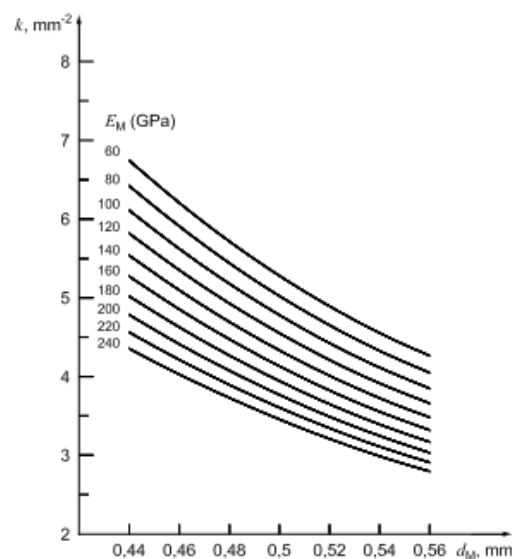
b)

Slika 42. a) Uzorci postavljene na nosače u kidalici; b) Nosači, trn i uzorak postavljene s keramikom na suprotnoj strani od primjene opterećenja

Vezna čvrstoća (τ_b) izračunata je temeljem formule:

$$\tau_b = k \times F$$

u kojoj je koeficijent k funkcija debljine pojedinog uzorka i Youngova modula elastičnosti materijala dobivenog DMA metodom, a F lomna sila uzorka. Koeficijent k iščitan je iz krivulje prikazane na slici 43.



Slika 43. Krivulja za izračunavanje koeficijenta k (preuzeto iz 48)

2.3.10 Ispitivanje lomne površine

Lomne površine ispitivanih uzoraka pregledane su i u svrhu određivanja tipa loma (adhezivni, kohezivni ili adhezivno-kohezivni tip loma) te je provedena SEM, EDS i XRD analiza. Također, analizirana je korelacija između vrijednosti vezne čvrstoće i hrapavosti uzoraka.

2.4 Statistička analiza

Razina statističke značajnosti postavljena je na vrijednost $P < 0,05$ čime su intervali pouzdanosti definirani na 95-postotnoj razini. U svim su slučajevima upotrijebljeni dvosmjerni (engl. *two-tailed*) testovi statističke značajnosti razlika. Normalnost raspodjela rezultata testa vezne čvrstoće napravljena je Shapiro-Wilkovim testom, a homogenosti varijanci pojedinih uzoraka Levenovim testom. Raspodjele su opisane aritmetičkom sredinom i standardnom devijacijom. Analiza statističke značajnosti razlika u veznoj čvrstoći između pet različito obrađenih uzoraka, odnosno između triju uzoraka s različitim obložnim keramikama, učinjena je analizom varijance (ANOVA). Ukoliko je glavni učinak bio statistički značajan, *post-hoc* analiza međusobnih razlika svih uzoraka učinjena je Tukeyevim HSD testom, odnosno Games-Howellovim testom u slučaju nehomogenih varijanci rezultata vezne čvrstoće pojedinih uzoraka. Uz analizu varijance, kao standardizirana mjera veličine učinka dan je parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent. Korelacije među vrijednostima izračunate su korištenjem Pearsonovog koeficijenta korelacije r^2 . Svi statistički testovi učinjeni su korištenjem računalnog programskog paketa SPSS 21,0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) i probne verzije statističkog paketa Minitab 17 (Minitab Inc., Pennsylvania, USA).

6.REZULTATI

3.1 Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka CP Ti/PM

3.1.1 Dinamička mehanička analiza

Dinamičkom mehaničkom analizom utvrđene su vrijednosti Youngova modula elastičnosti (E) u srednjoj vrijednosti od 104 GPa, konvencionalna granice razvlačenja – $R_{p0,2}$ u srednjoj vrijednosti od 503 MPa i vlačna čvrstoća – R_m u srednjoj vrijednosti od 698 MPa. Rezultati deskriptivne statistike prikazani su u tablici 17.

Tablica 17. Rezultate deskriptivne statistike DMA analize uzoraka CP Ti/PM za vrijednosti Youngovog modula elastičnosti (E), granice razvlačenja ($R_{p0,2}$) i vlačne čvrstoće (R_m)

Svojstvo	Veličina uzorka n	Aritmetička sredina \bar{x} , MPa	Standardna devijacija s , MPa	Standardna pogreška aritmetičke sredine $s_{\bar{x}}$, MPa	95 % - tni interval pouzdanosti , MPa	Minimum x_{min} , MPa	Maksimum x_{max} , MPa
E (GPa)	3	104,2	2,41	1,02	101,1-105,1	100,8	105,8
$R_{p0,2}$ (MPa)	3	502,99	15,14	6,93	493,1-519,9	491,12	524,36
R_m (MPa)	3	697,47	0,36	0,06	697,0-697,7	696,96	697,74

3.1.2 Ispitivanje tvrdoće po Vickersu

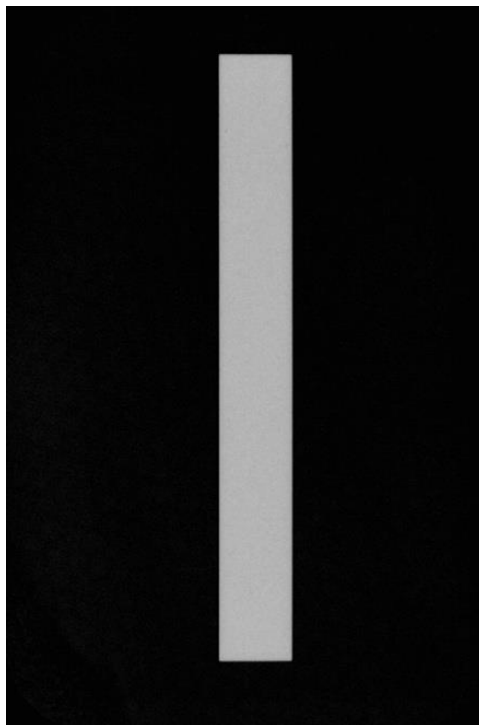
Ispitivanjem tvrdoće uzoraka CP Ti/PM po Vickersu utvrđeni su rezultati HV 0,1 od 167.

3.2 Ispitivanje vezne čvrstoće uzoraka CP Ti/PM

Rezultati ispitivanja vezne čvrstoće uzoraka CP Ti/PM materijala potkrijepljeni i objašnjeni su vrijednostima testova poroziteta uzoraka, SEM, EDS i XRD analizama, analizom rezultata vezne čvrstoće trotočkastim savojnim testom iz ISO 9693 te analizom hrapavosti.

3.2.1 Ispitivanje poroziteta uzoraka

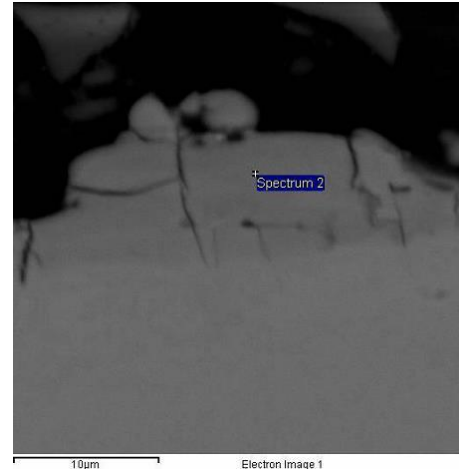
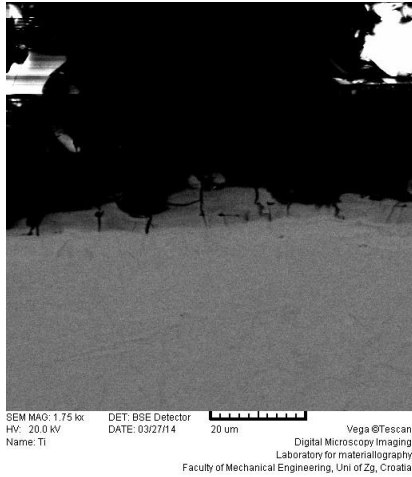
Ispitivanje poroziteta uzoraka RVG snimanjem dentalnim rendgen uređajem nije pokazalo porozitet ni u jednom uzorku, te su svi uzorci korišteni za daljnja istraživanja. Na slici 44. prikazan je primjer RVG snimka jednog CP Ti/PM uzorka.



Slika 44. RVG snimak CP Ti/PM uzorka homogene strukture bez poroziteta

3.2.2 SEM i EDS analiza

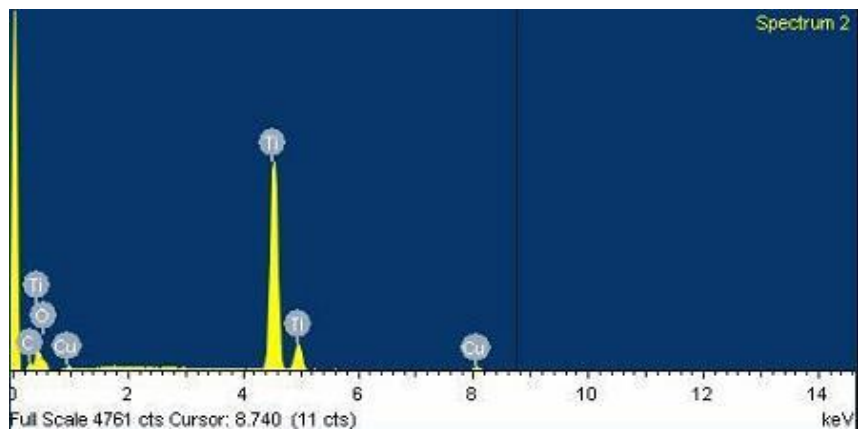
SEM i EDS analize učinjene su na uzorcima CP Ti/PM nakon rezanja pomoću WEDM uređaja i nakon brušenja SiC brusnim papirima (Slika 45. – 47.).



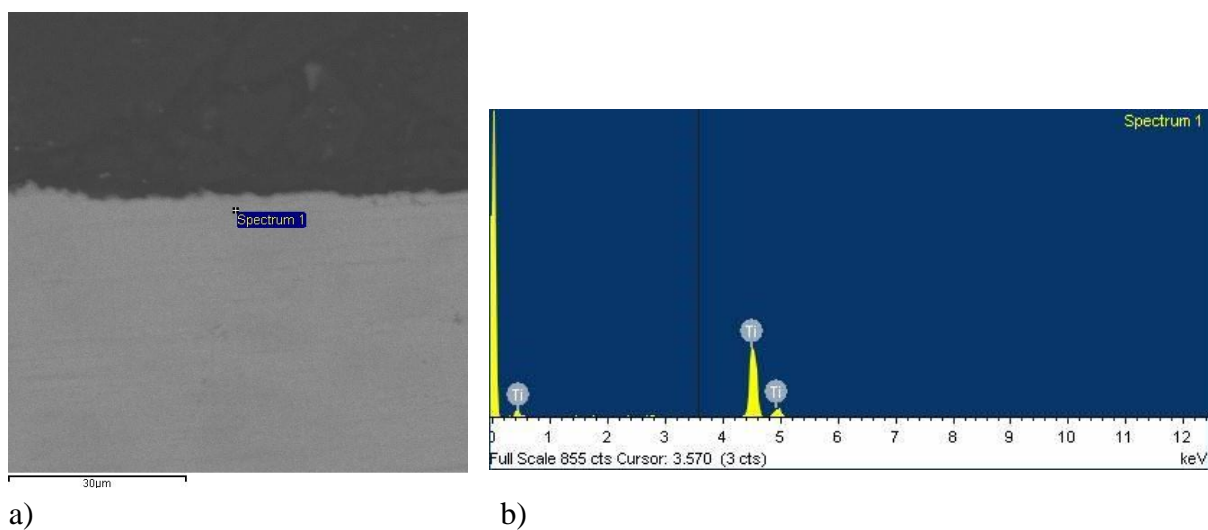
a)

b)

Slika 45. a) Presjek površine CP Ti/PM analiziran SEM-om; b) Detalj osnovnog materijala s površinskim slojem i pozicija EDS analize

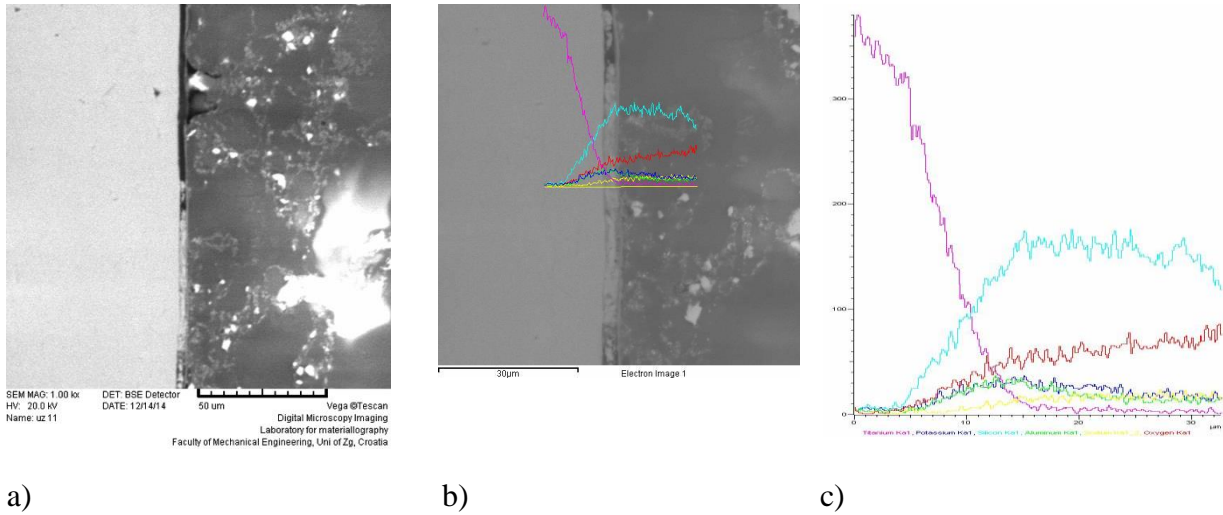


Slika 46. Rezultati EDS mikroanalize kemijskog sastava površinskog sloja prikazanog u spektru

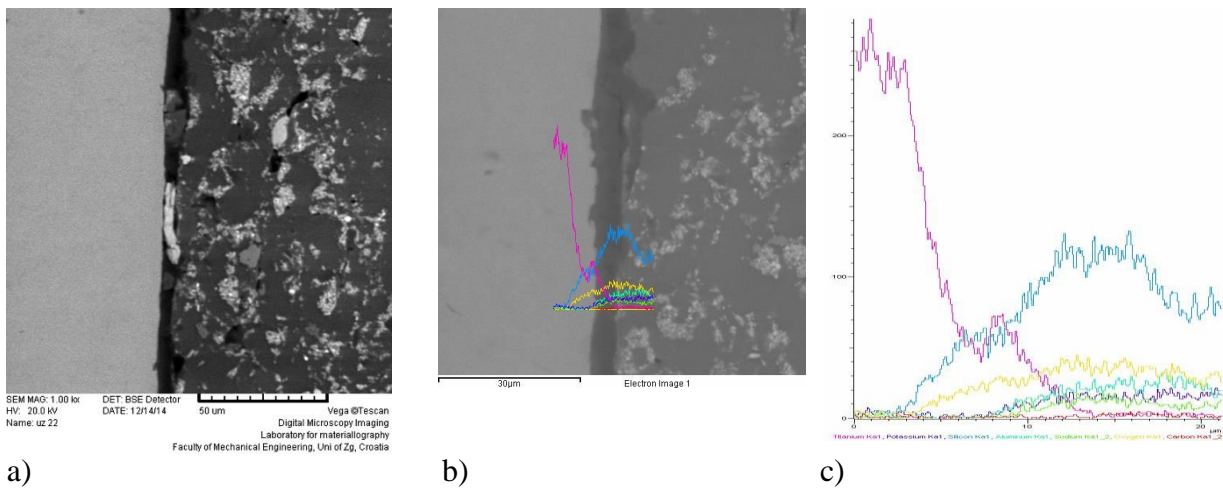


Slika 47. a) Presjek površine CP Ti/PM analiziran SEM-om i pozicija EDS analize; **b)** Rezultati EDS mikroanalize kemijskog sastava površinskog sloja prikazanog u spektru

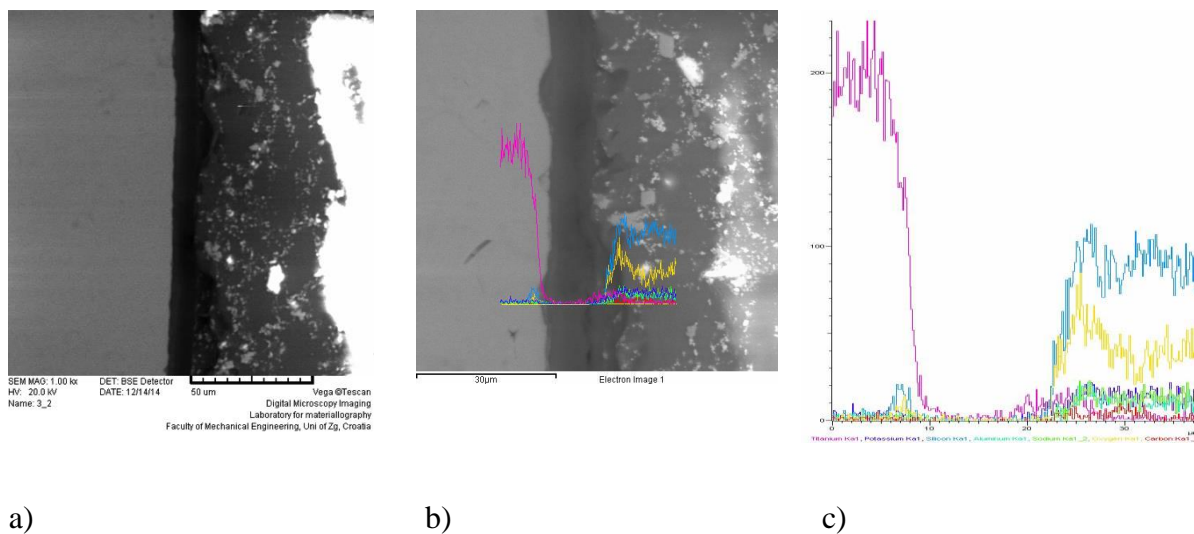
Na slikama 48. – 62. prikazane su BSE SEM snimke i EDS linijske analize spojnog mjesta.



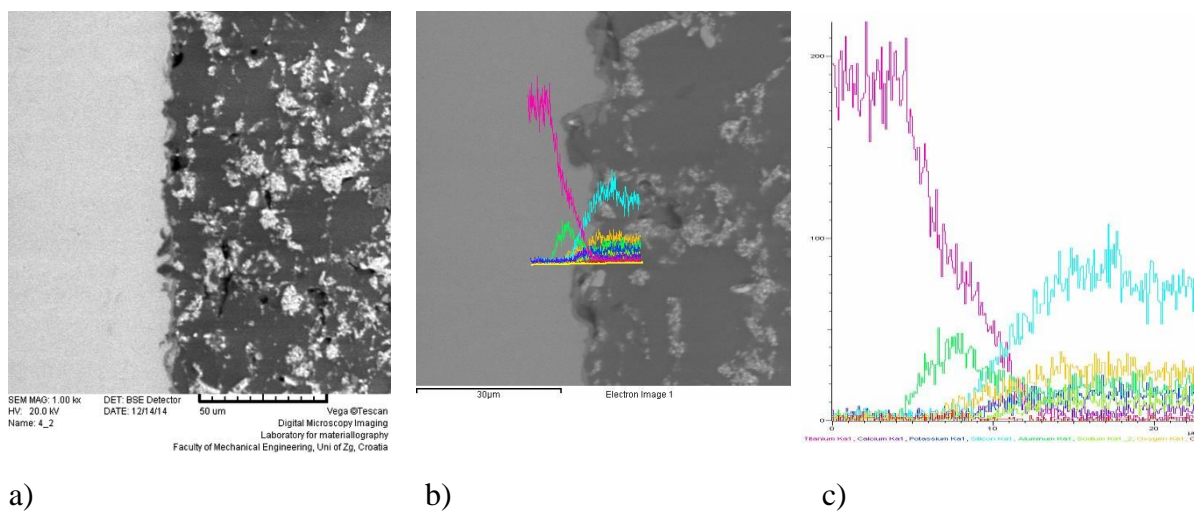
Slika 48. Initial TI, 1. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize s kemijskim elementima



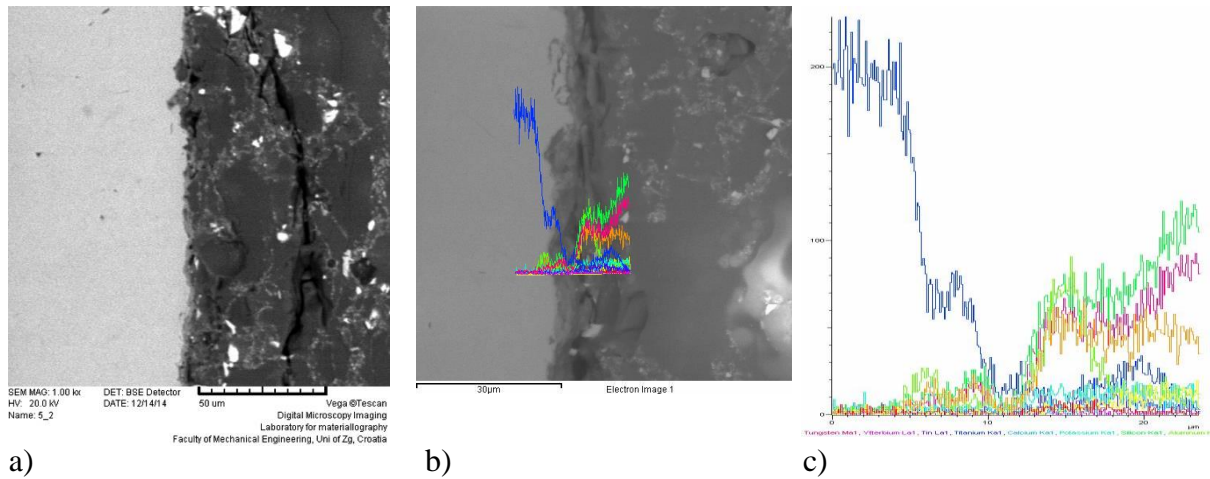
Slika 49. Titankeramik, 1. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



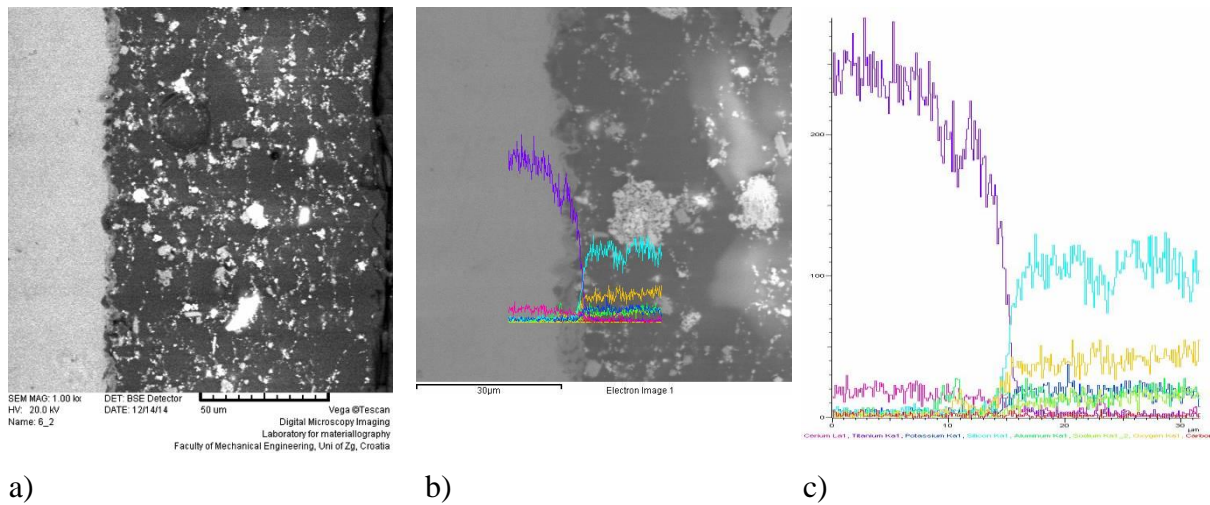
Slika 50. Duceratin Kiss, 1. skupina **a)** SEM 1000 x uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



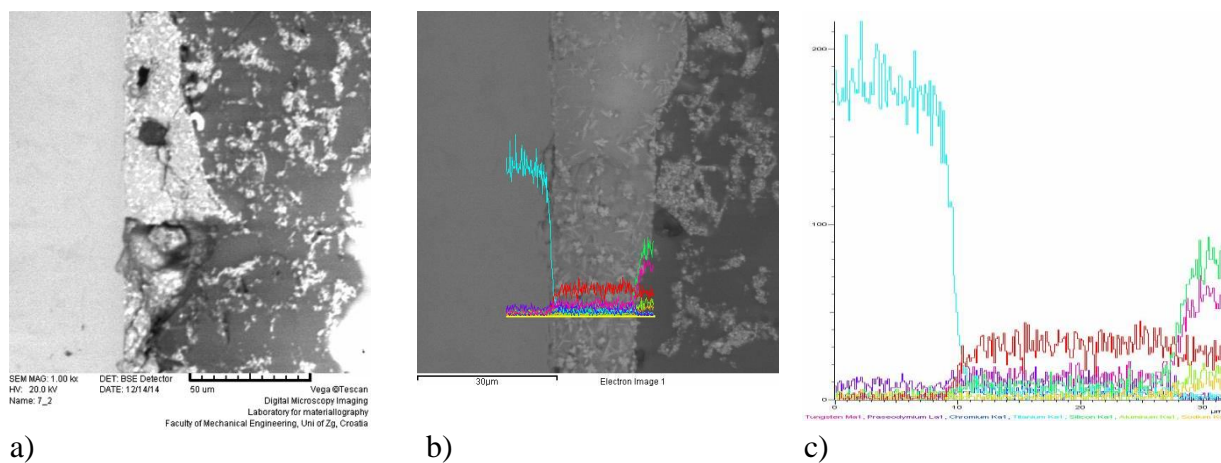
Slika 51. Initial Ti, 2. skupina **a)** SEM 1000 x uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



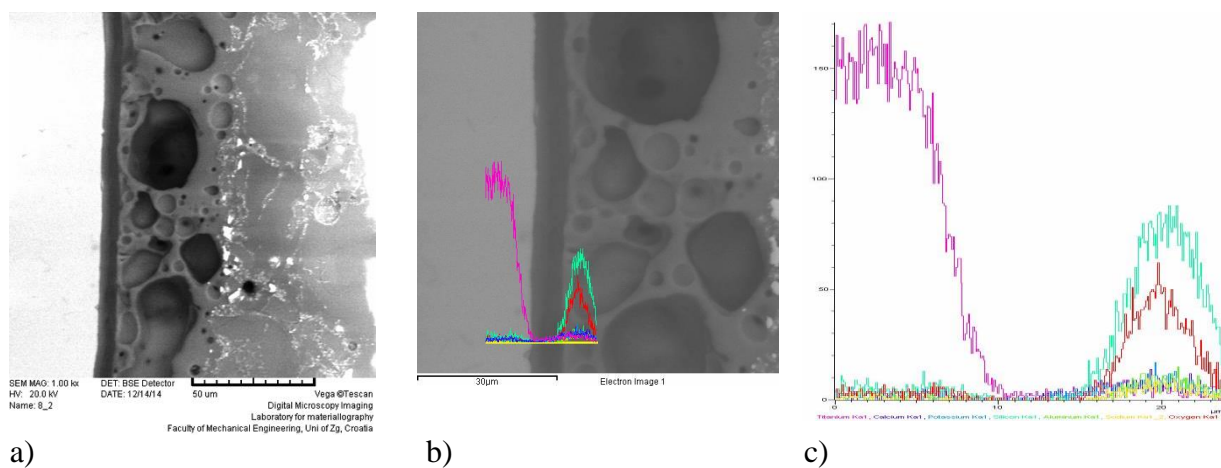
Slika 52. Titankeramik, 2. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



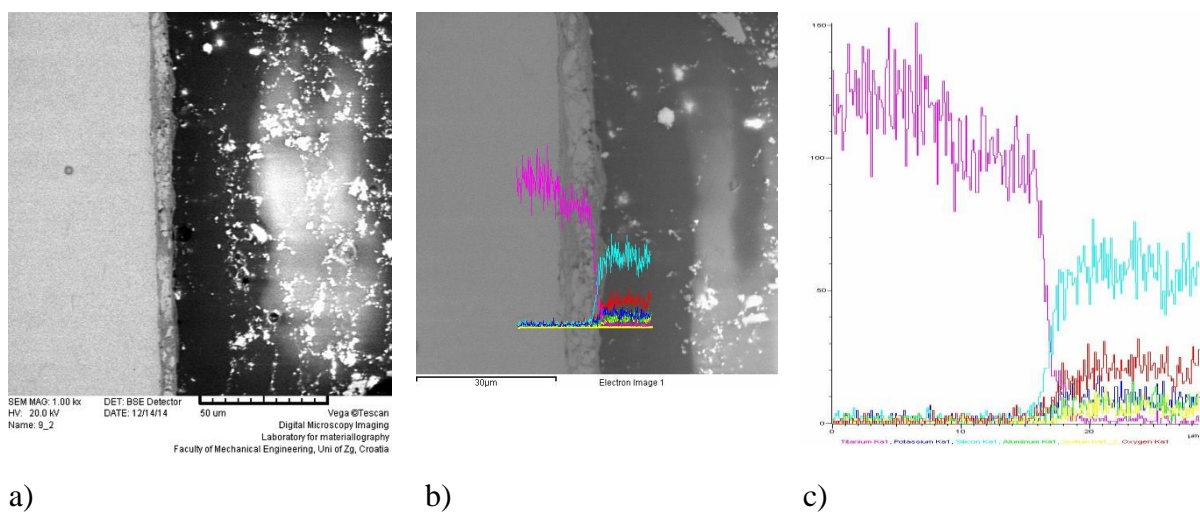
Slika 53. Duceratin Kiss, 2. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



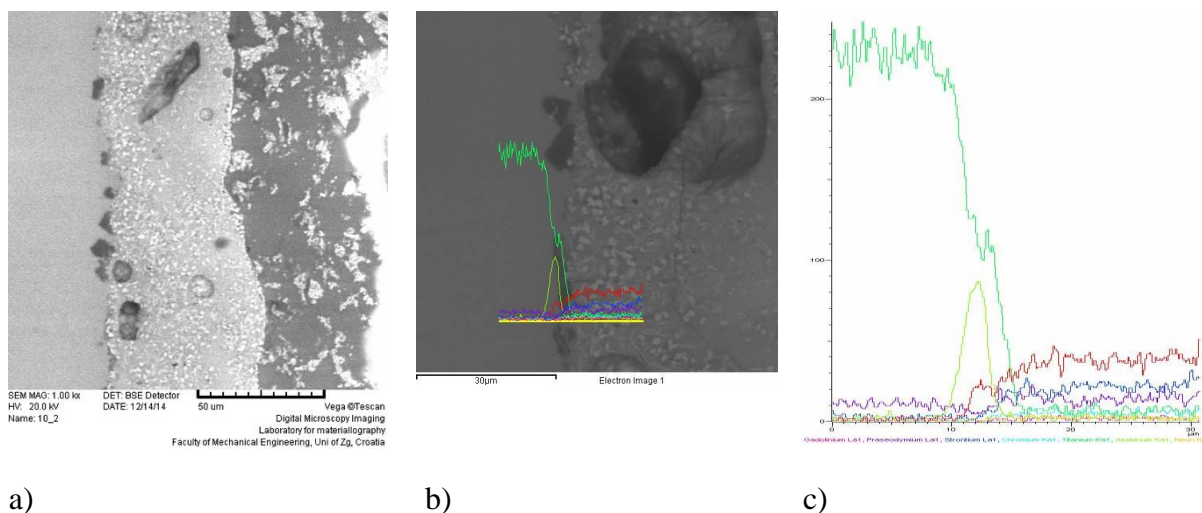
Slika 54. Initial Ti, 3. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



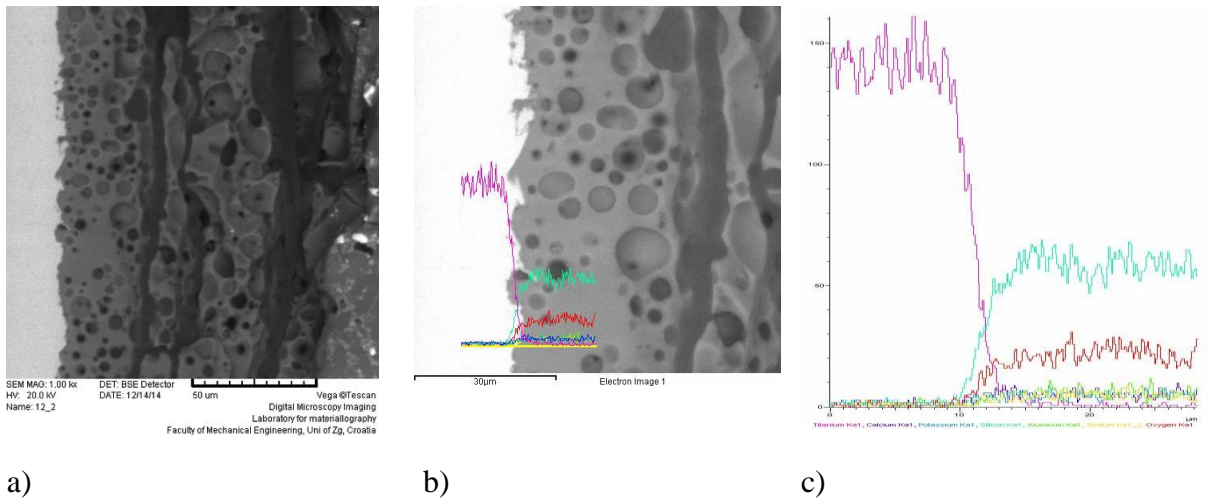
Slika 55. Titankeramik, 3. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



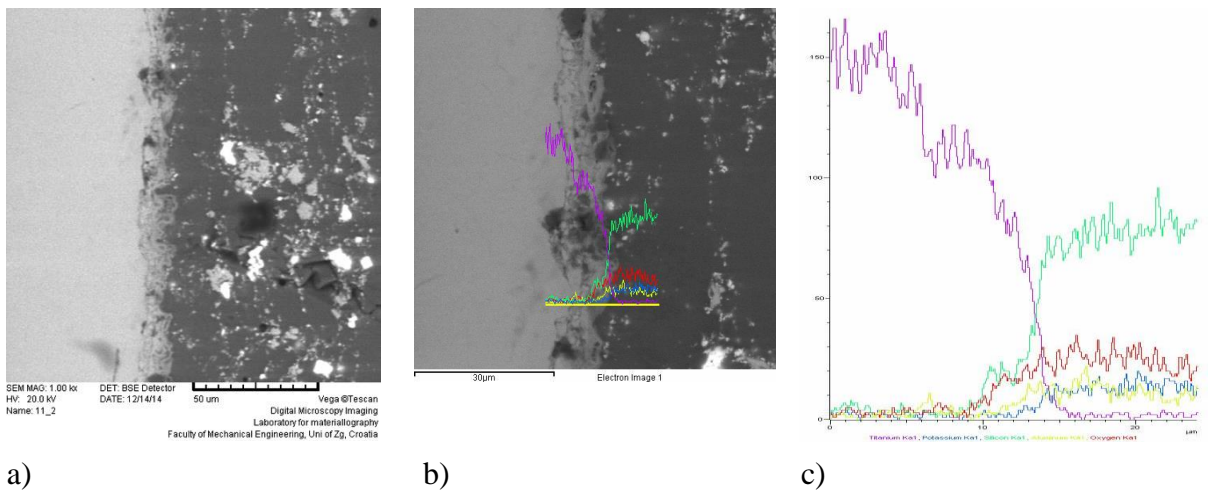
Slika 56. Duceratin Kiss, 3. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



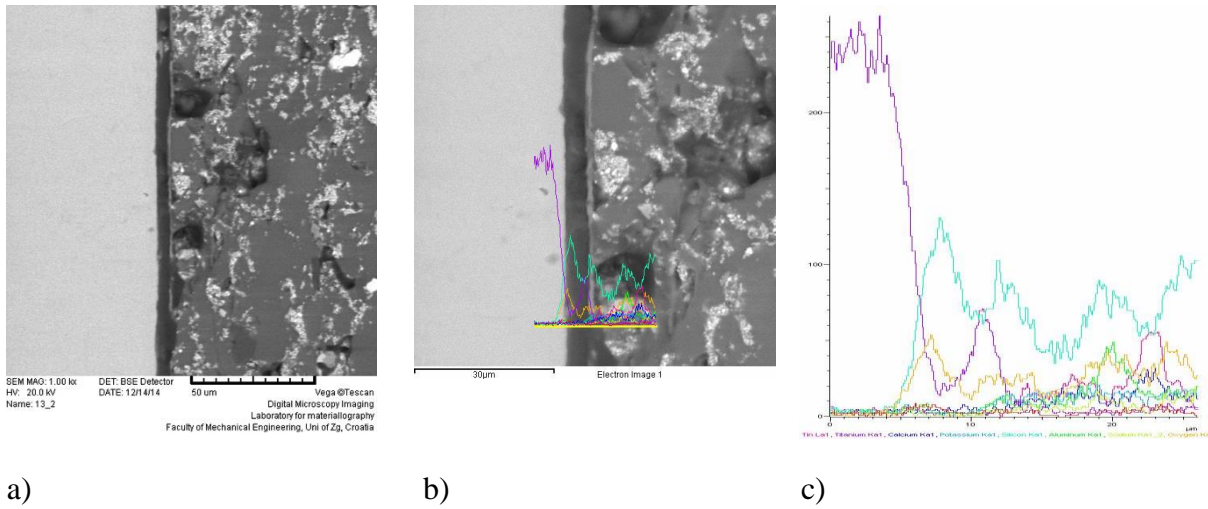
Slika 57. Initial Ti, 4. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



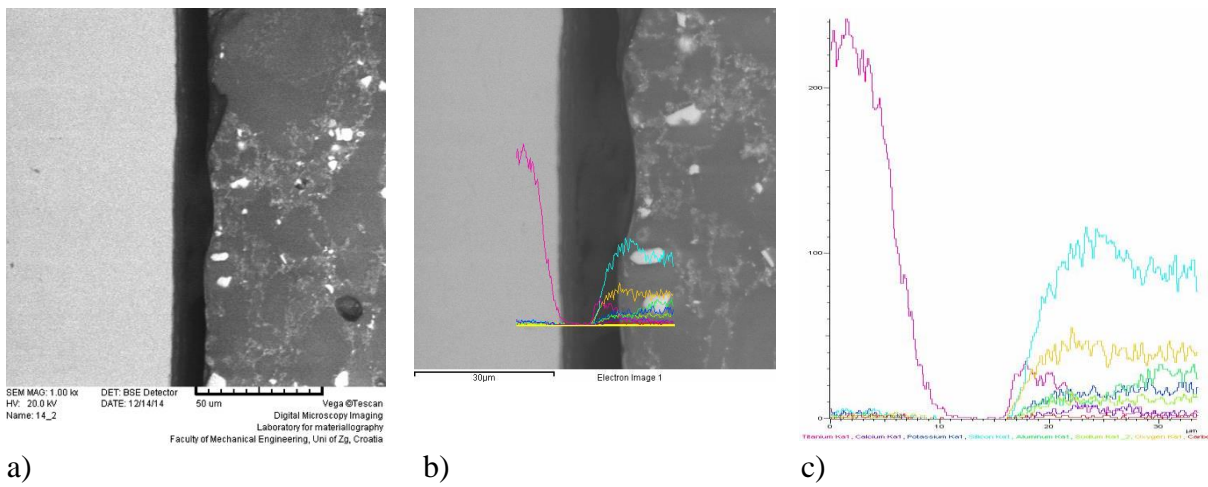
Slika 58. Titankeramik, 4. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



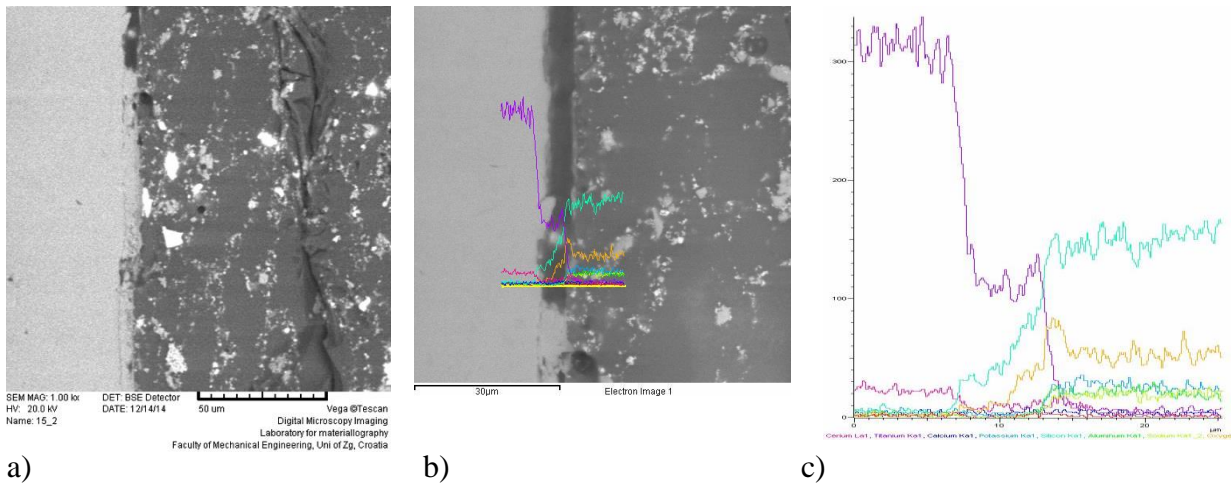
Slika 59. Duceratin Kiss, 4. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize



Slika 60. Initial Ti, 5. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize

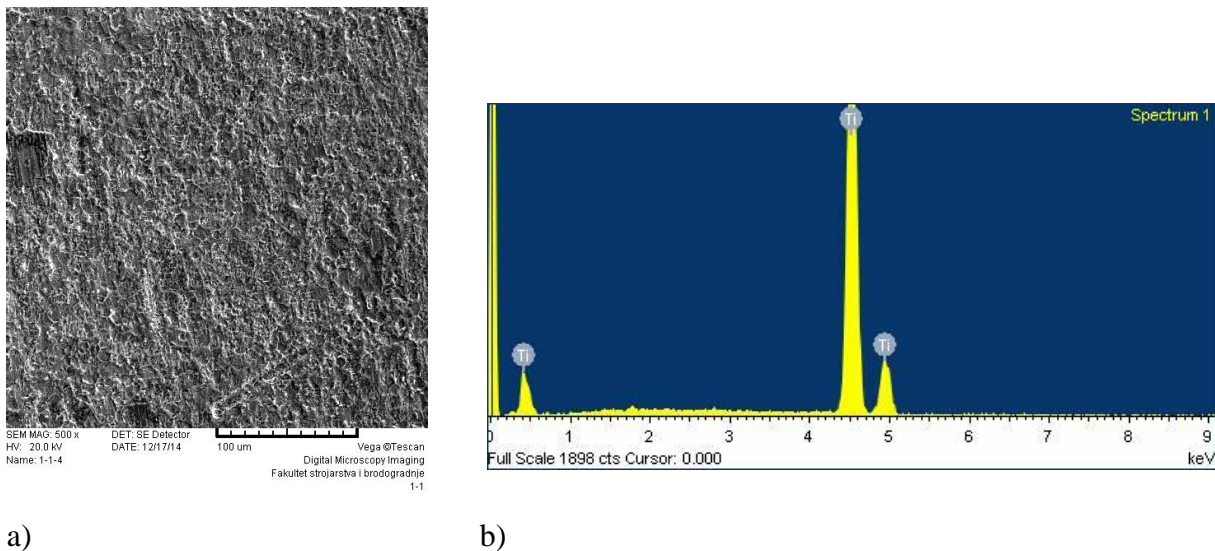


Slika 61. Duceratin Kiss, 5. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize

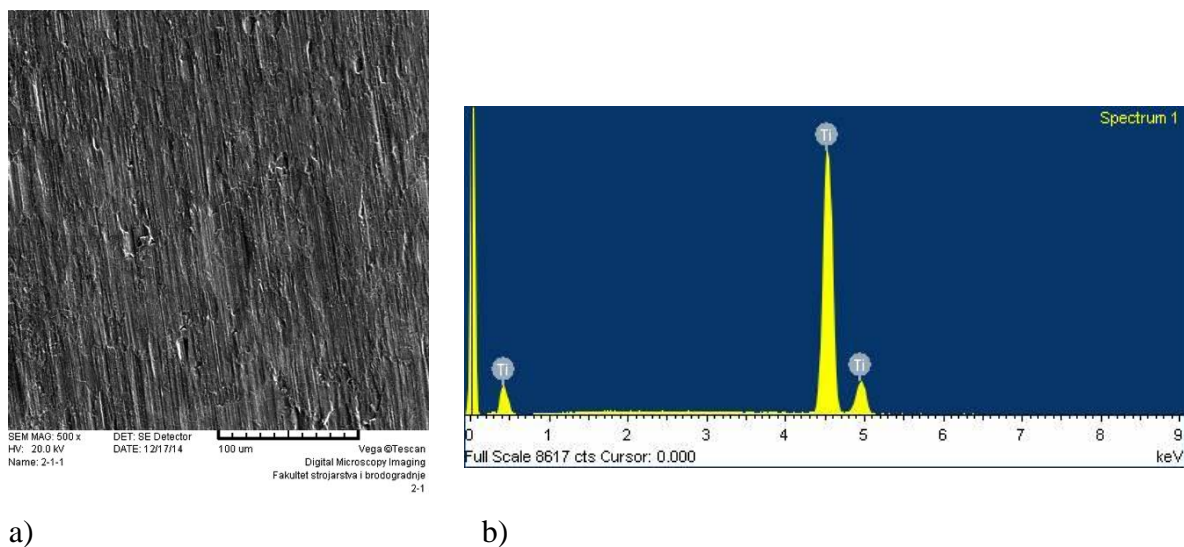


Slika 62. Titankeramik, 5. skupina **a)** SEM 1000 X uvećanje; **b)** prikaz EDS linijske analize; **c)** graf EDS linijske analize

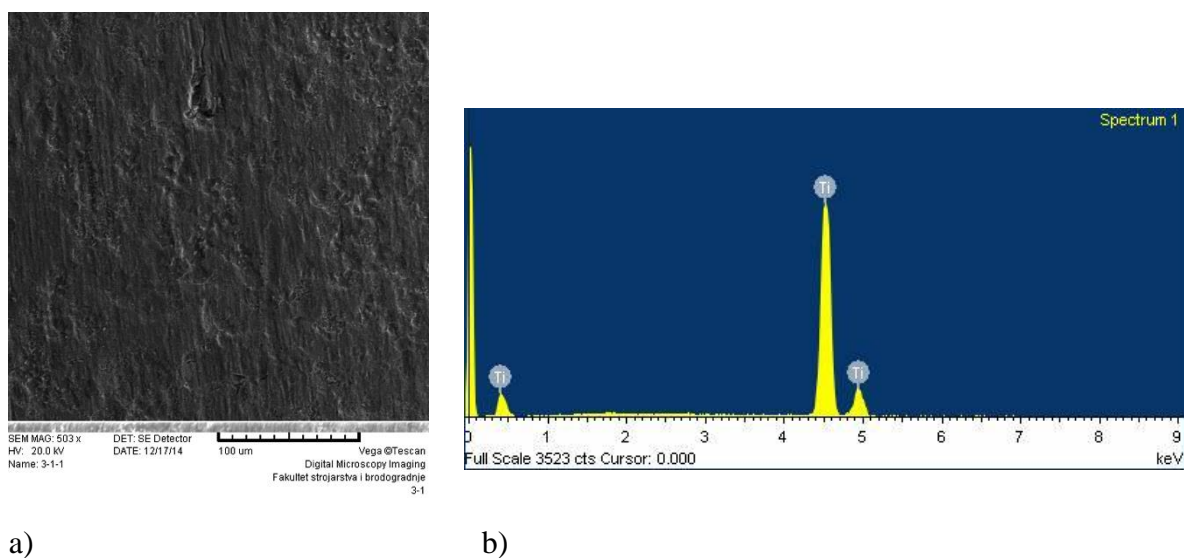
Na slikama 63. – 77. prikazane su SE SEM snimke i EDS spektar površinske analize lomne površine metalnih uzoraka.



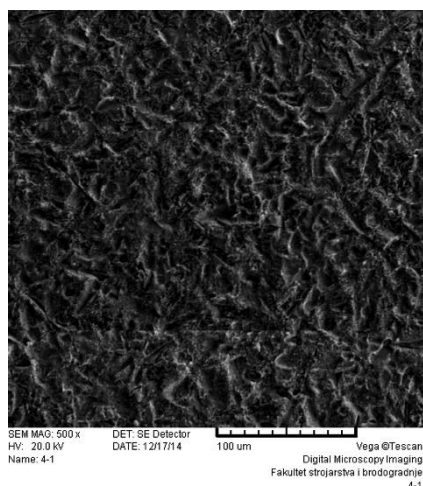
Slika 63. Duceratin Kiss, 1. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



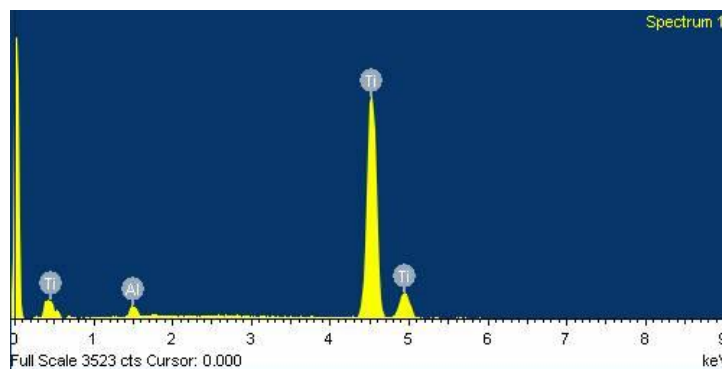
Slika 64. Initial Ti, 1. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



Slika 65. Titankeramik, 1. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine

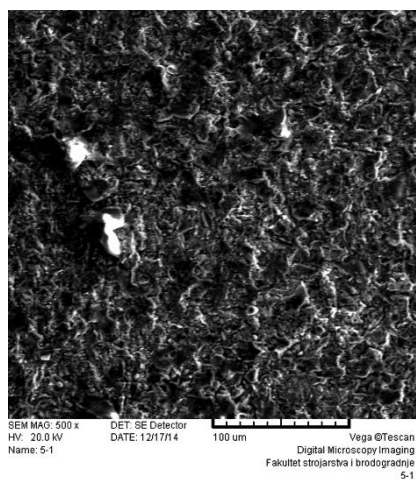


a)

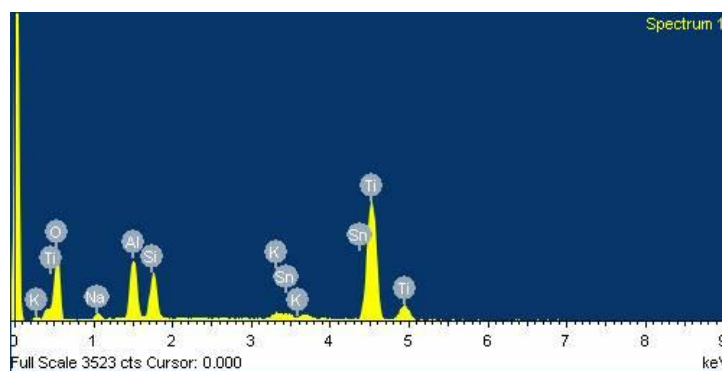


b)

Slika 66. Duceratin Kiss, 2. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine

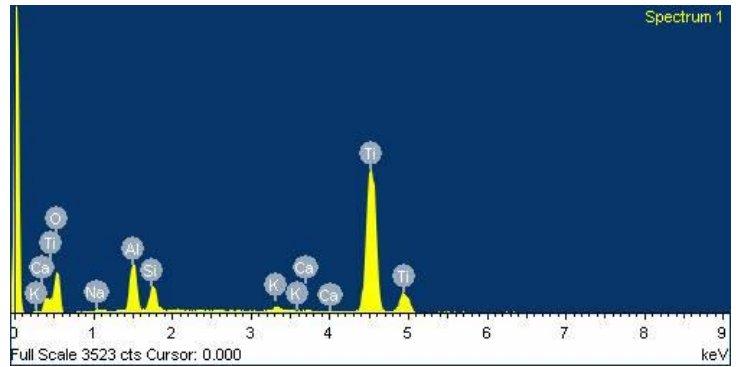
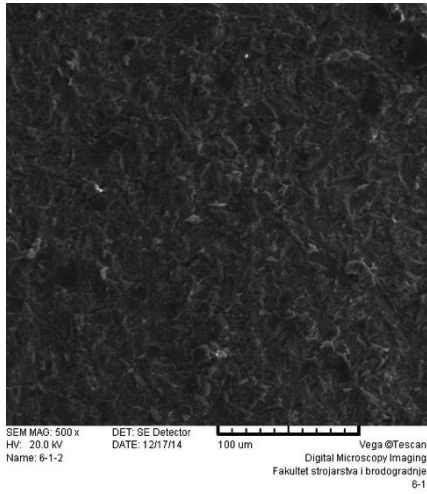


a)



b)

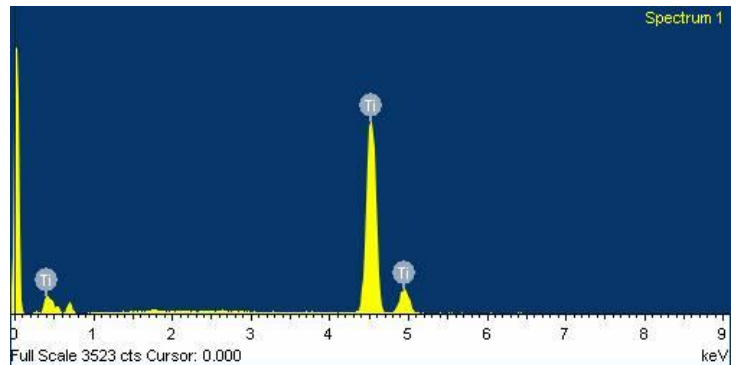
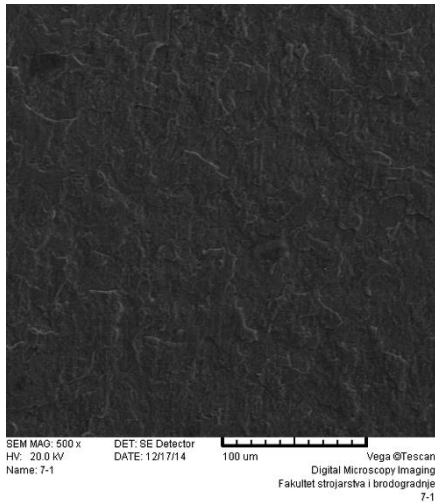
Slika 67. Initial Ti, 2. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

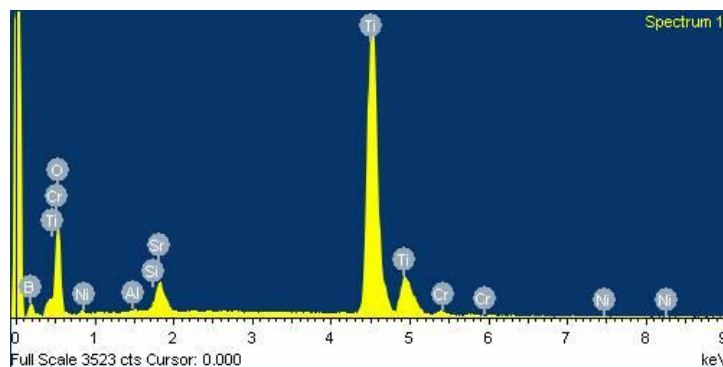
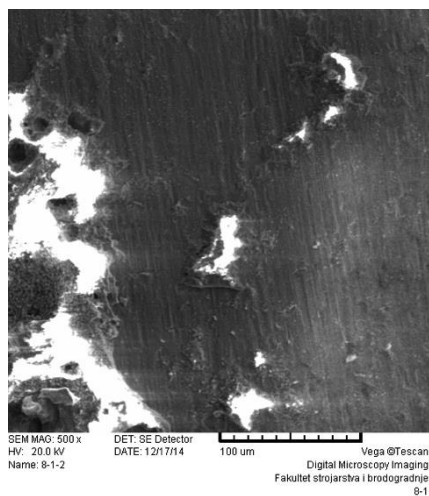
Slika 68. Titankeramik, 2. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

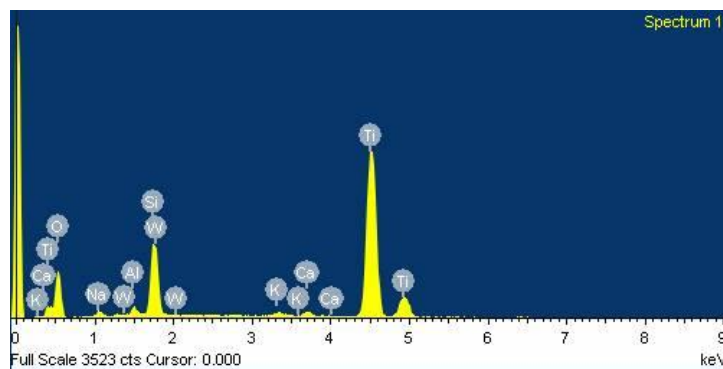
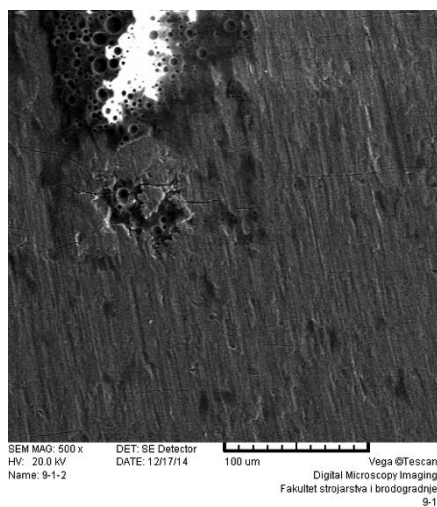
Slika 69. Duceratin Kiss, 3. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

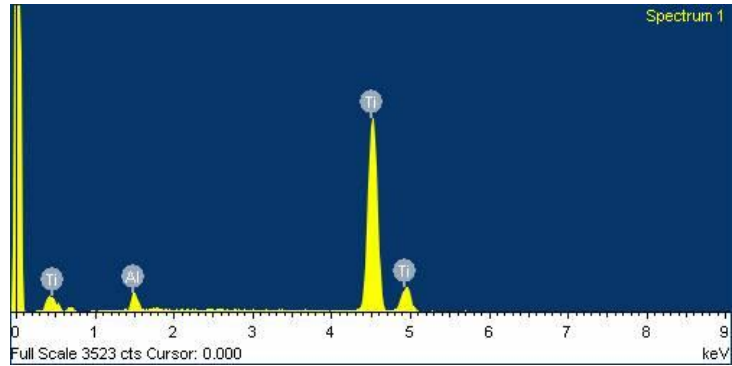
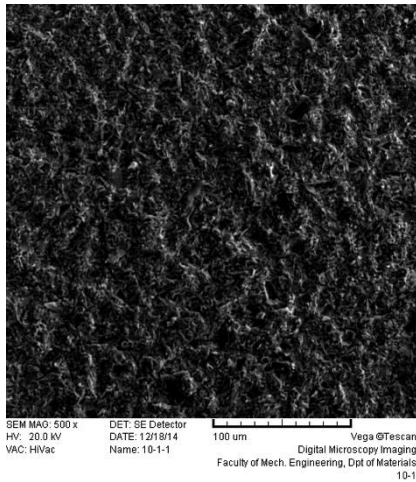
Slika 70. Initial Ti, 3. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

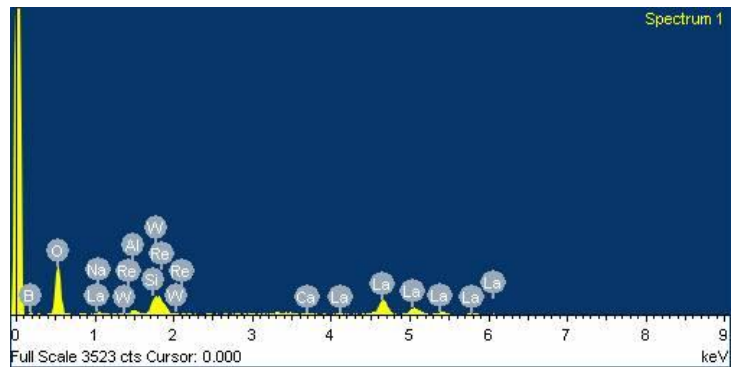
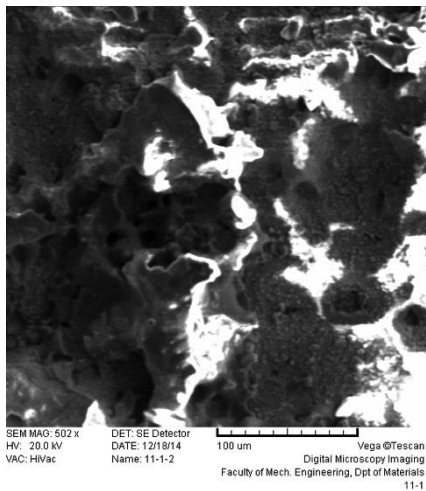
Slika 71. Titankeramik, 3. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

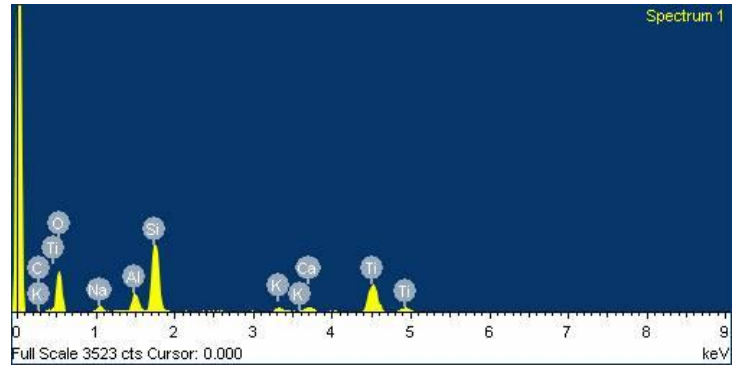
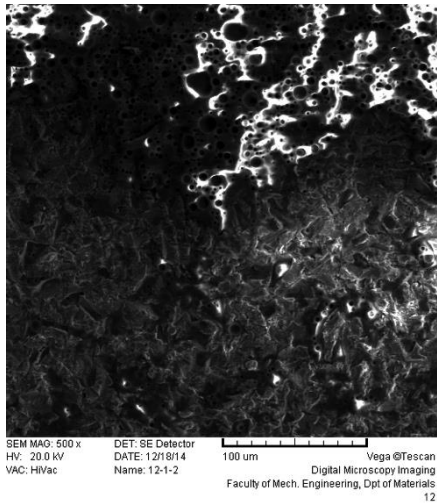
Slika 72. Duceratin Kiss, 4. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

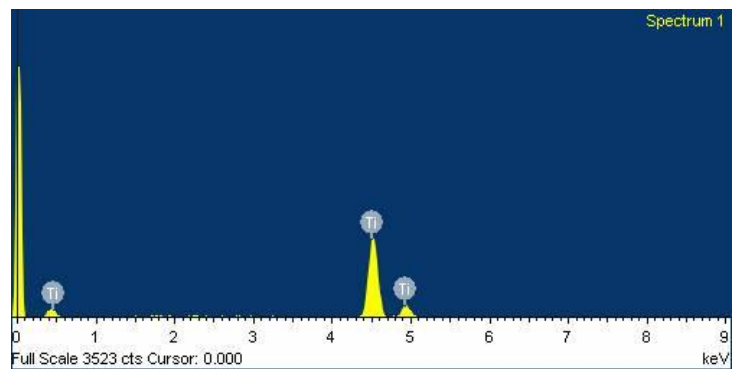
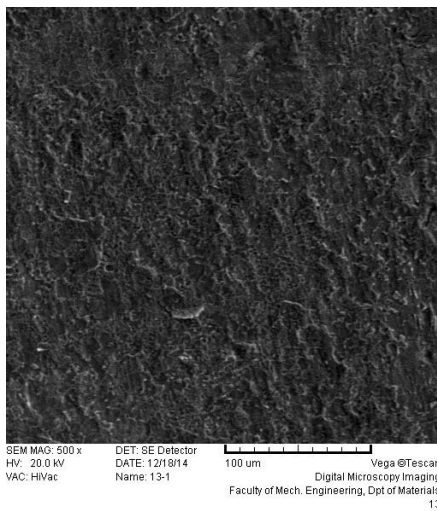
Slika 73. Initial Ti, 4. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

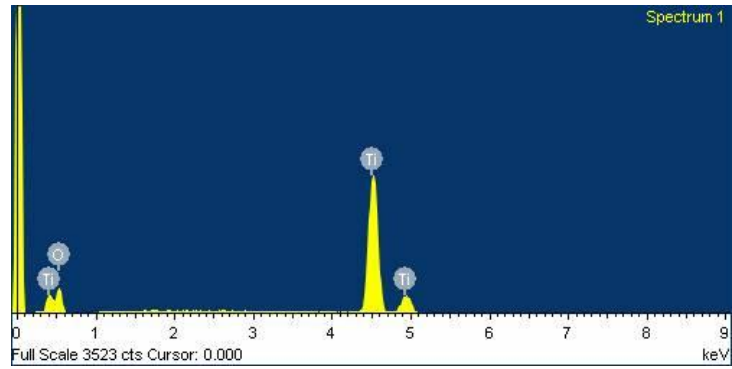
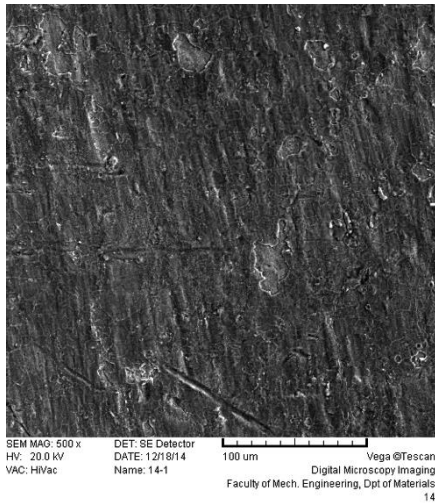
Slika 74. Titankeramik, 4. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

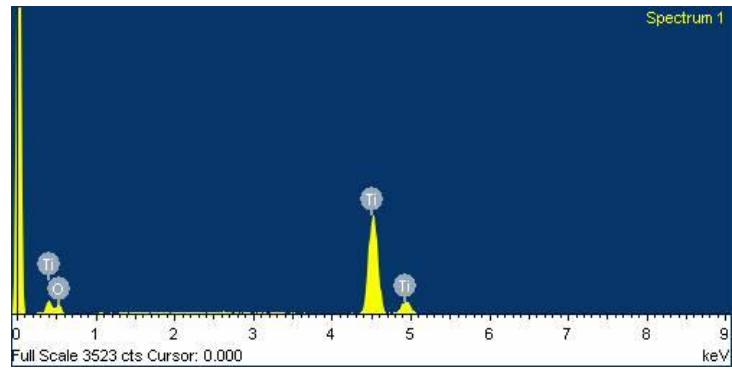
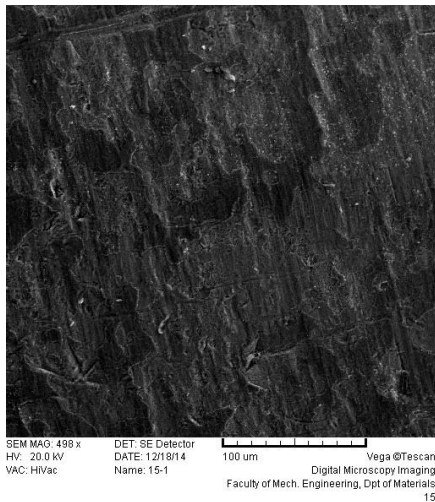
Slika 75. Duceratin Kiss, 5. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



a)

b)

Slika 76. Initial Ti, 5. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine



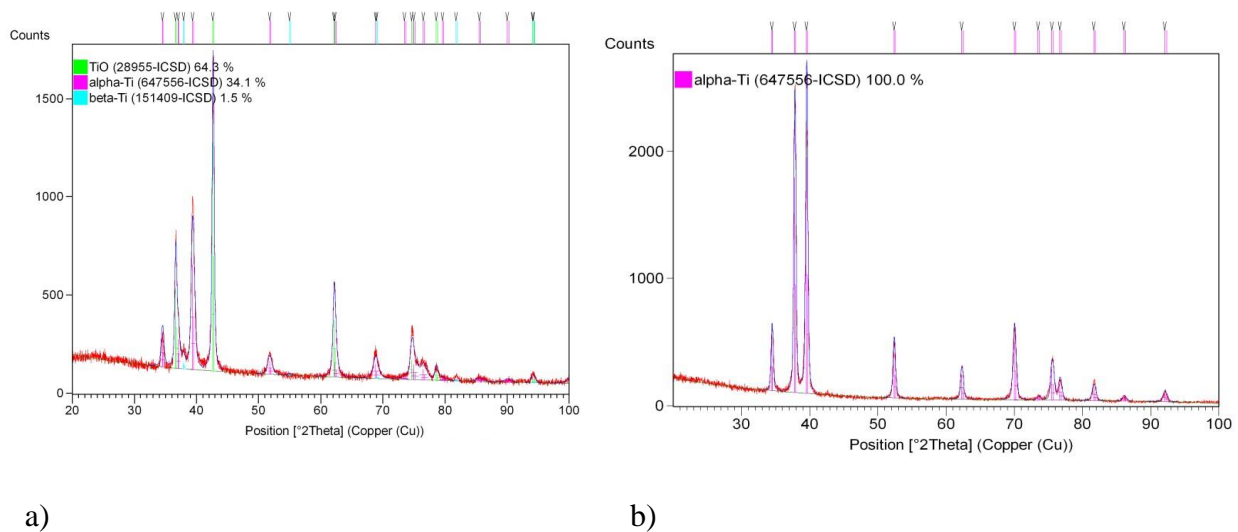
a)

b)

Slika 77. Titankeramik, 5. skupina **a)** SEM 500 X uvećanje; **b)** prikaz EDS spektra lomne površine

3.2.3 XRD analiza

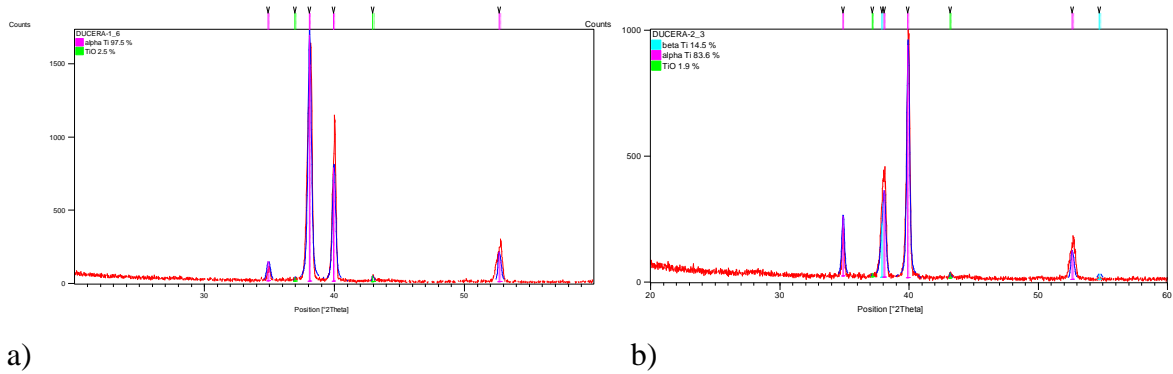
Dvije skupine po 5 uzorka, neobrađeni uzorci (označen S1) i brušeni uzorci (označen S2) analizirani su rendgenskom difrakcijom u polikristalnom materijali (XRPD). Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja za obje skupine uzoraka prikazane su na slici 78.a.



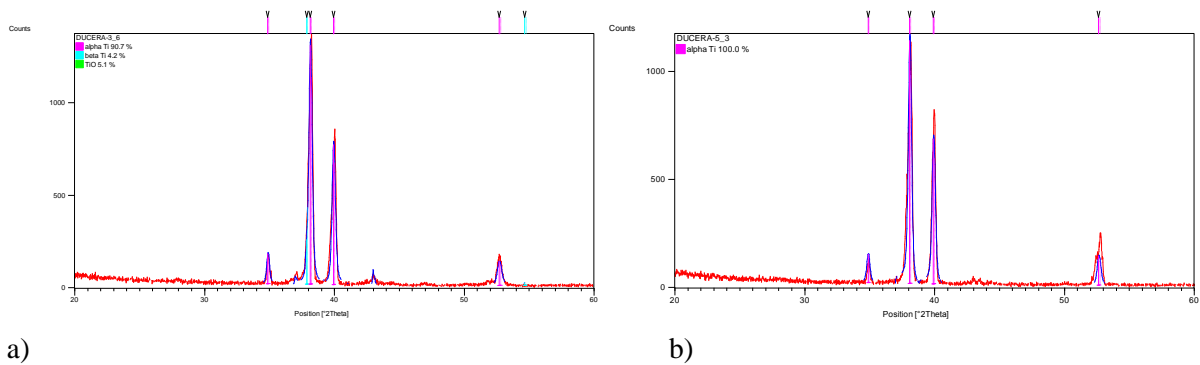
Slika 78. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke S1 (a) i S2 (b). Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom linijom, izračunata difrakcijska slika plavom linijom dok zelene, magenta i tirkizne okomite oznake predstavljaju difrakcijske položaje za kristaline faze TiO, α -faze Ti i β -faze Ti

Nakon početne analize površine uzoraka učinjena je XRD analiza na lomnim površinama CP Ti/PM nakon odvajanja keramike u svrhu određivanja tipa loma.

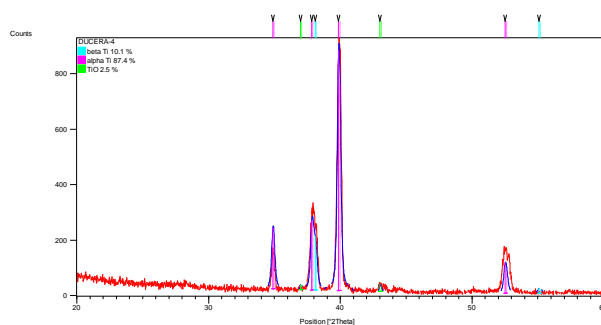
Difrakcijske slike 79. – 81. serije uzoraka keramike Duceratin Kiss ukazuju na prisustvo isključivo kristalnih faza titatna, titanovog oksida i/ili titanovog dioksida, no ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike.



Slika 79. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Duceratin Kiss skupine 1 **a)** i 2 **b)**

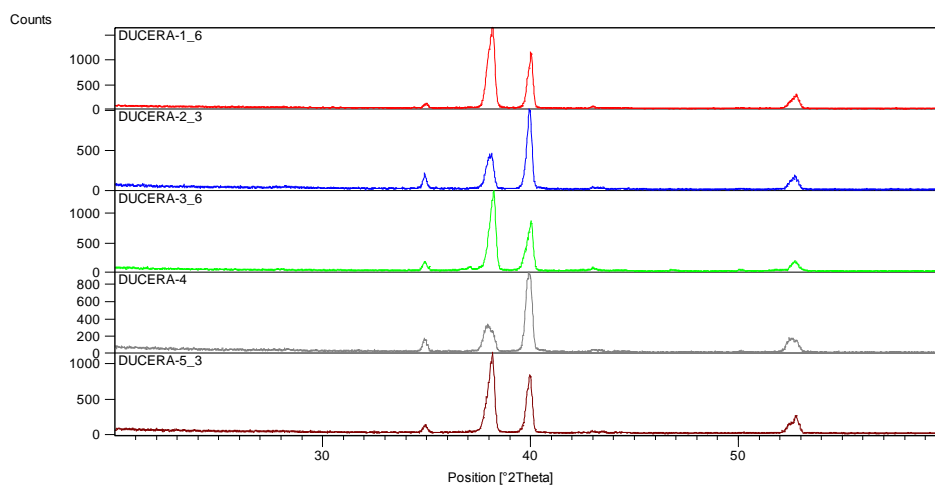


Slika 80. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Duceratin Kiss skupine 3 **b)** i 4 **b)**

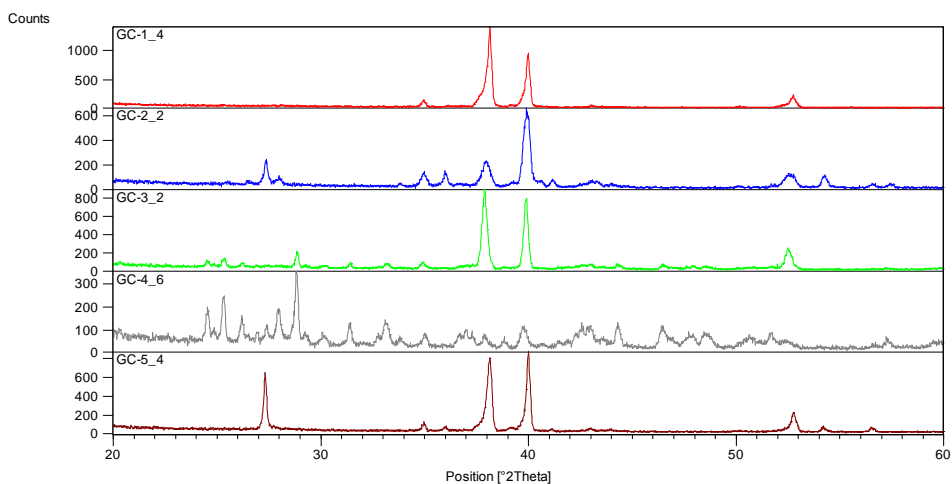


Slika 81. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Duceratin Kiss skupine 5

Difrakcijske slike svih uzoraka Duceratin Kiss 1 do Duceratin Kiss 5 pregledno su prikazane na slici 82.

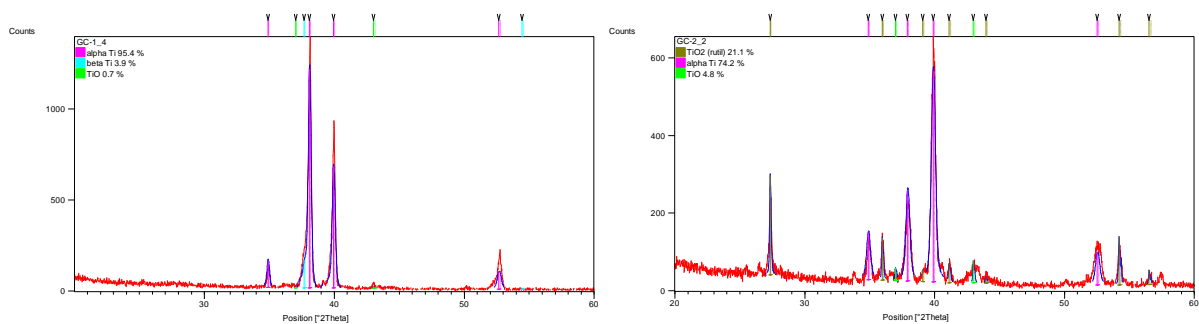


Slika 82. Difrakcijske slike uzoraka Duceratin Kiss 1 do Duceratin Kiss 5



Slika 83. Difrakcijske slike uzoraka Initial Ti 1 do Initial Ti 5. Vidljivo je da uzorci Initial Ti 3 i Initial Ti 4 sadrže i dodatne kristalne faze pored difrakcijskih linija tipičnih za α titan

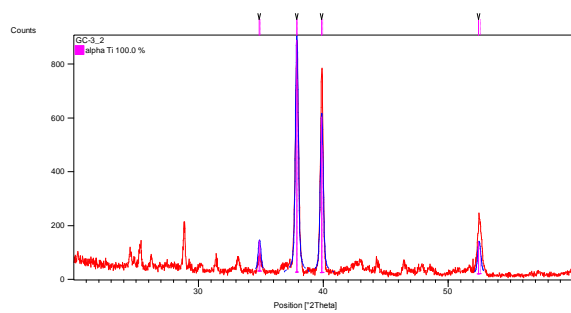
Rietvelovim strukturnim utočnjavanjem izračunat je fazni sastav ispitivanih uzoraka (Slike 84. – 86.).



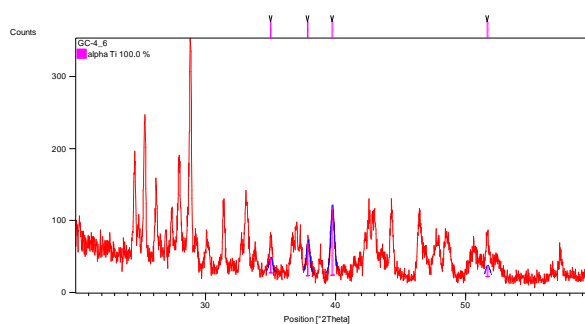
a)

b)

Slika 84. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Initial Ti skupine 1 a) i 2 b)

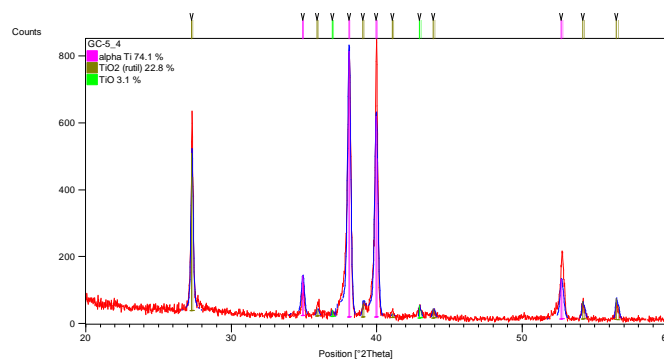


a)



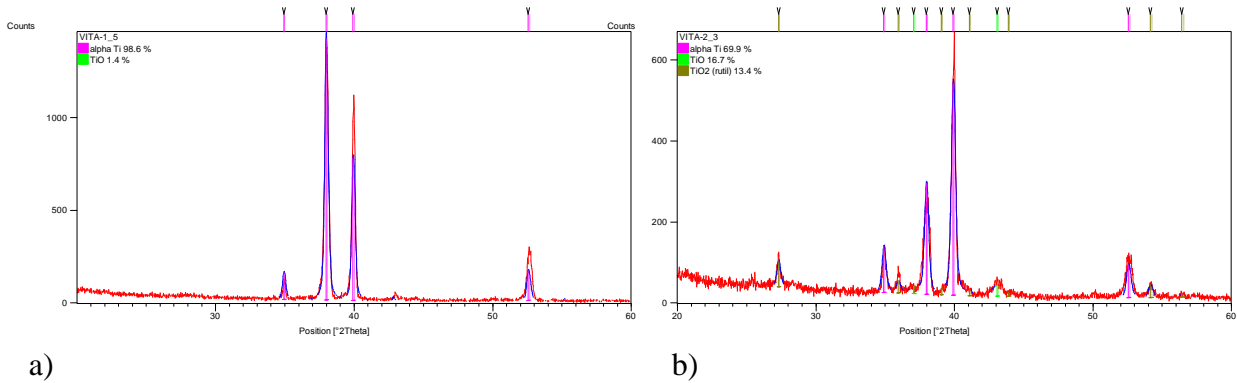
b)

Slika 85. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Initial Ti skupine 3 **a)** i 4 **b)**

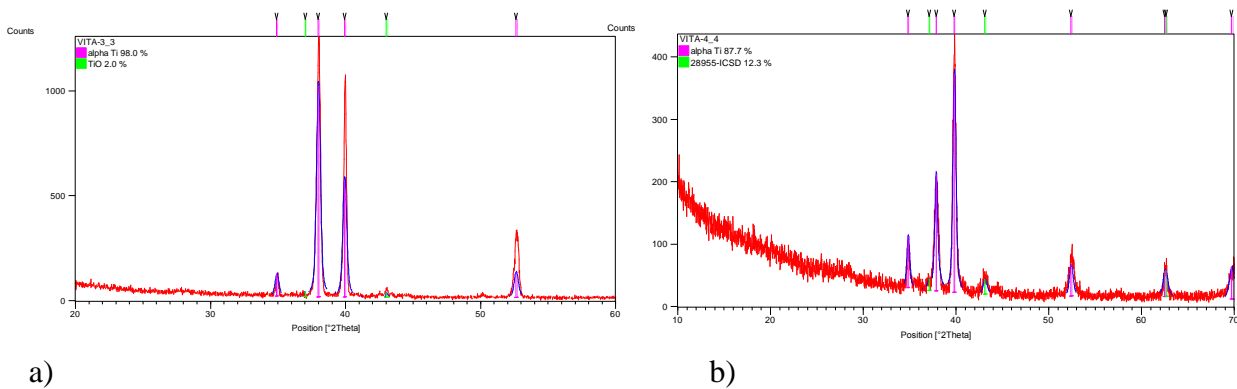


Slika 86. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Initial Ti skupine 5

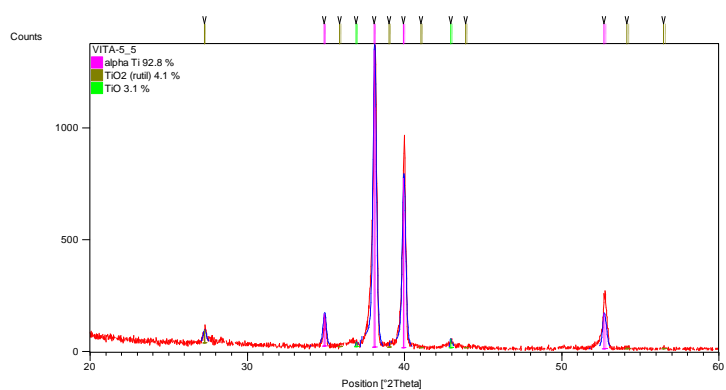
Difrakcijske slike 87. – 89. serije uzoraka keramike Titankeramik ukazuju na prisustvo isključivo kristalnih faza titana, titanovog oksida i/ili titanovog dioksida no ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike.



Slika 87. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Titankeramik skupine 1 a) i 2 b)

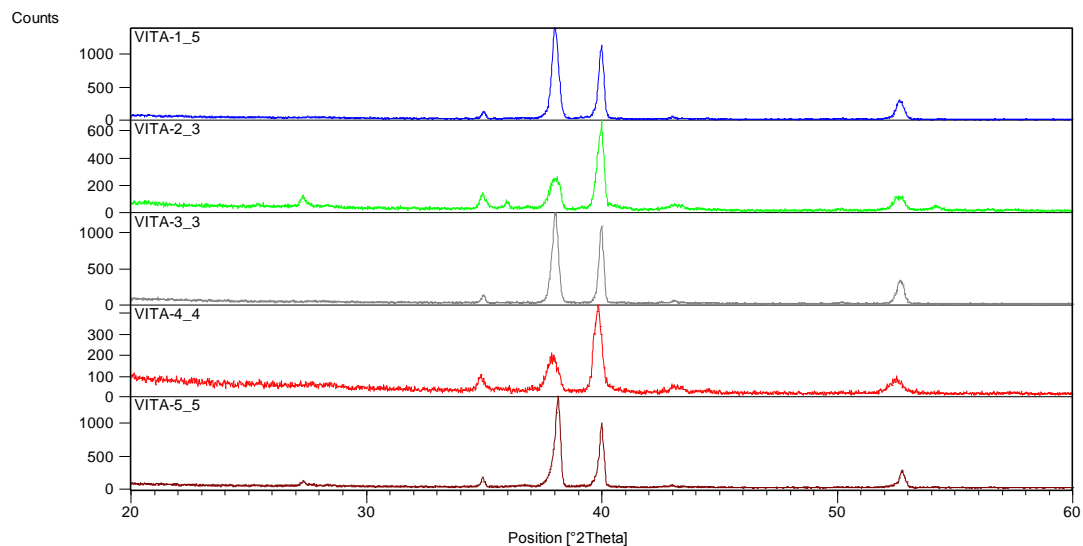


Slika 88. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Titankeramik skupine 3 a) i 4 b)



Slika 89. Grafički prikaz rezultata završnog Rietveldovog utočnjavanja podataka na sobnoj temperaturi za uzorke Titankeramik skupine 5

Difrakcijske slike uzoraka Titankeramik 1 do Titankeramik 5 prikazane su na slici 90.



Slika 90. Difrakcijske slike uzoraka Titankeramik skupine 1 do 5.

3.2.4 Analiza hrapavosti profilometrom

Mjerenje hrapavosti 5 uzoraka pokazalo je najveće R_a , R_z i R_{max} vrijednosti na uzorku koji nije obrađen nakon rezanja erozimatom (1. uzorak), a najmanje na uzorku koji je samo brušen SIC brusnim papirima bez obrade površine svrdlom za metalne konstrukcije (2. uzorak). Međutim ti uzorci su analizirani samo kao uvid u početno stanje jer na tako obrađene uzorke nije napečena obložna keramika. Od uzoraka na koje je napečena obložna keramika najveće R_a , R_z i R_{max} vrijednosti ima 4. uzorak koji je pjeskaren (3. i 4. skupina), dok 3. uzorak (1. i 2. skupina) i 5. uzorak (5. skupine) pokazuju povećanje R_a , R_z i R_{max} vrijednosti u odnosu na 2. uzorak, koji je samo brušen SIC brusnim papirima, ali su nižih vrijednosti u odnosu na pjeskareni 3. uzorak. Rezultati mjerenja parametara hrapavosti prikazani su u tablici 18.

Tablica 18. Rezultati mjerenja parametara hrapavosti

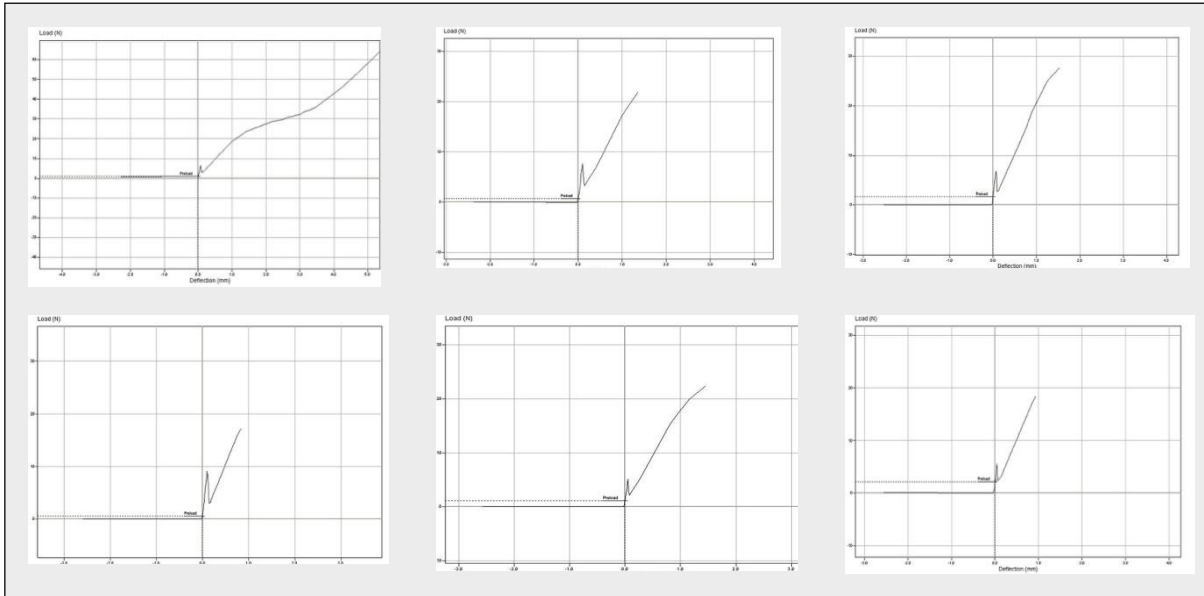
Uzorak	Srednje aritmetičko odstupanje profila R_a , μm	Srednja visina neravnina u 10 točaka R_z , μm	Najveća visina neravnina profila R_{max} , μm
1	2,20	13,99	15,21
2	0,07	1,00	2,00
3	0,48	2,78	3,28
4	1,30	9,41	10,87
5	0,46	2,63	3,18

Rezultati mjerenja parametara hrapavosti dani su uz proširenu mjernu nesigurnost:

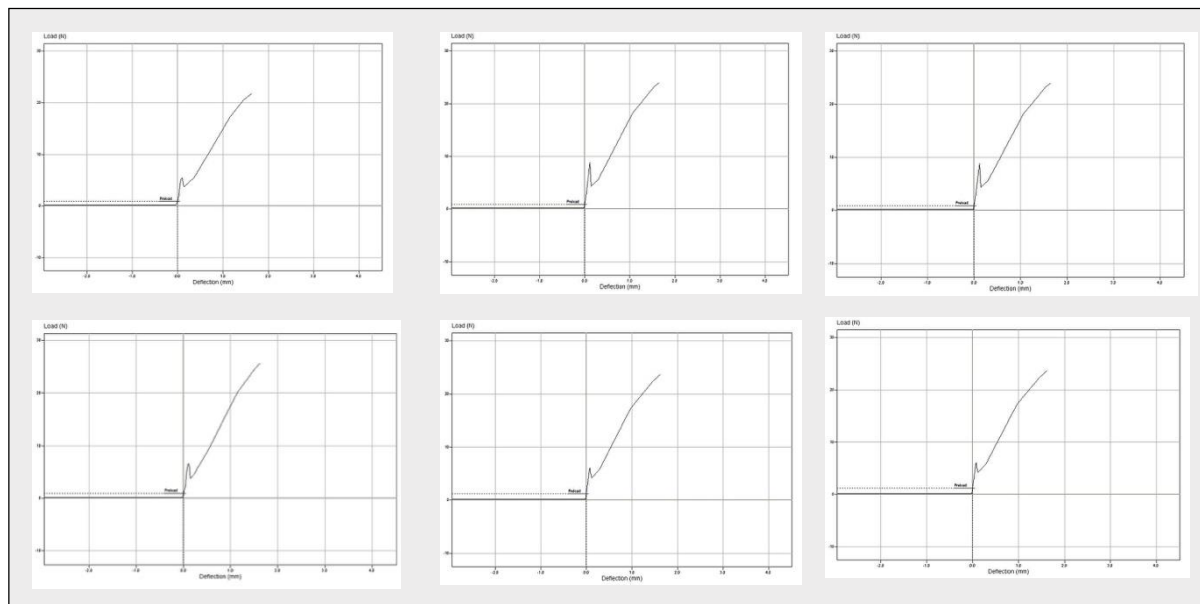
$$U = 10 \%, k = 2, P = 95 \%$$

3.2.5 Ispitivanje vezne čvrstoće

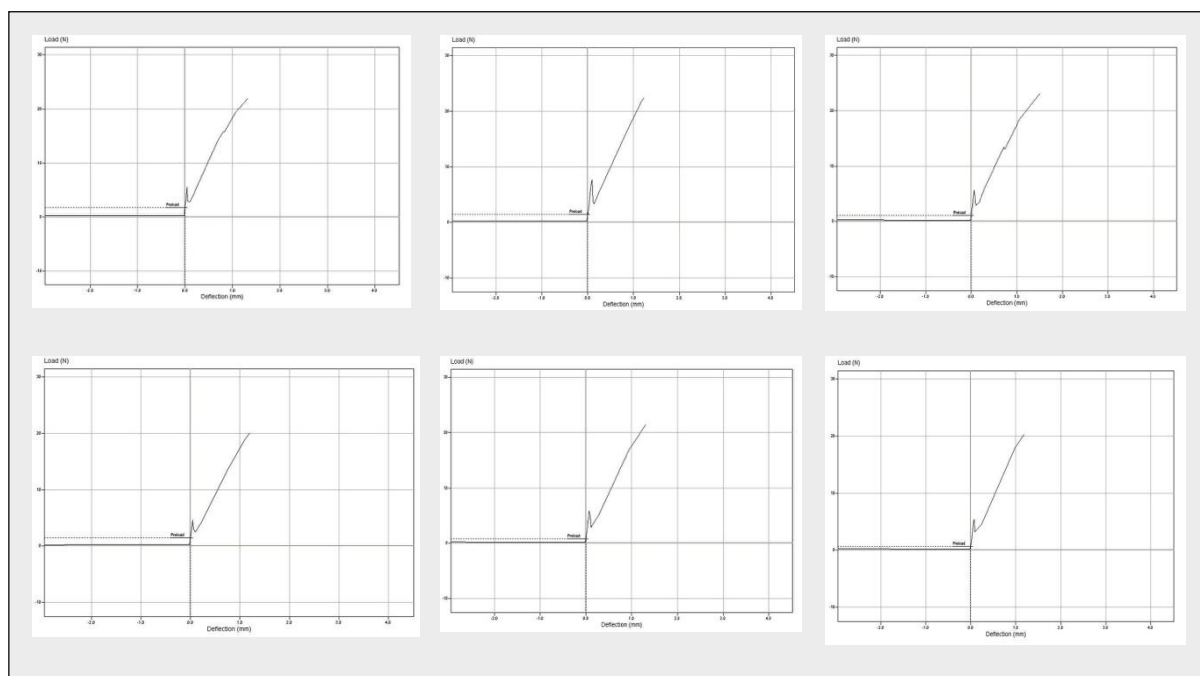
Na slikama 91. – 95. prikazani su grafovi loma temeljem rezultata ispitivanja kidalicom LRX s ugrađenim Nexygen softverom za Duceratin Kisstin Kiss keramiku za svih 5 skupina. Na x osi prikazan je progib u mm, a na y osi sila loma u N.



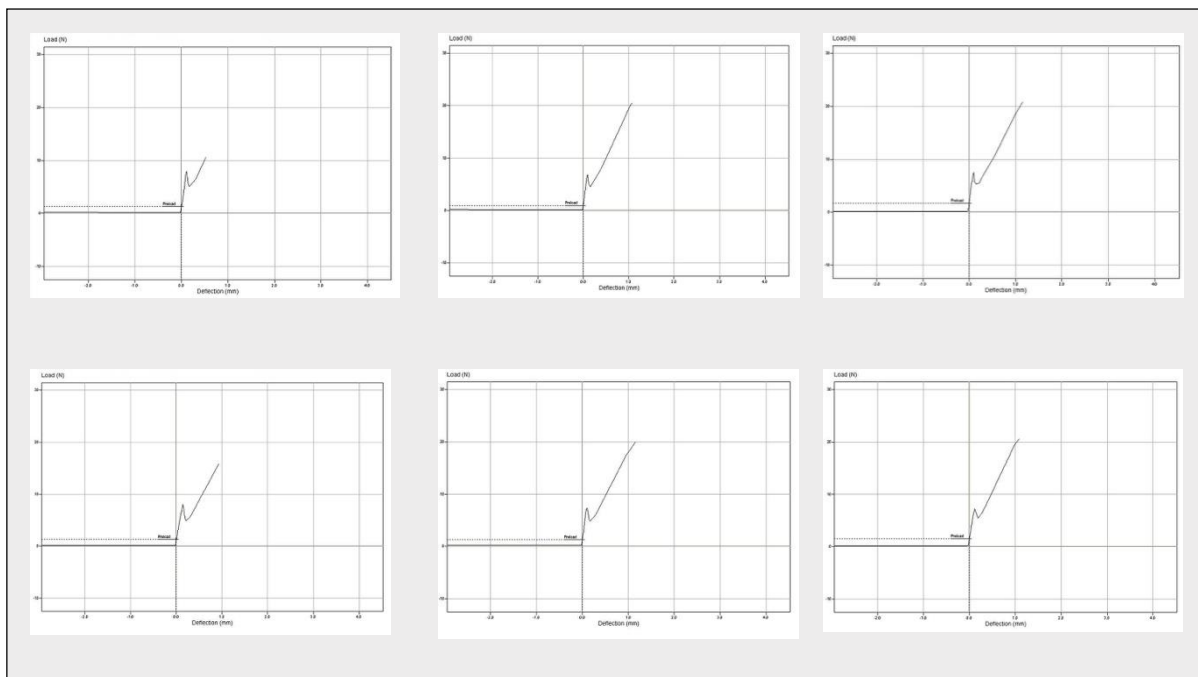
Slika 91. Duceratin Kiss – skupina 1



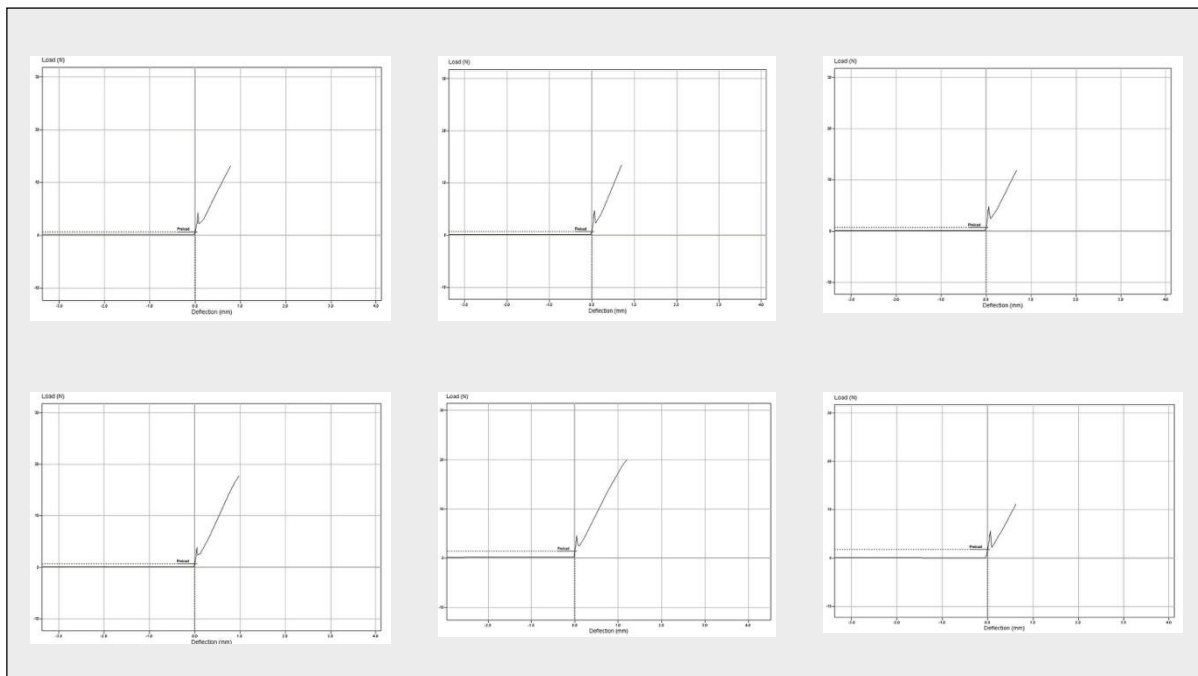
Slika 92. Duceratin Kiss – skupina 2



Slika 93. Duceratin Kiss – skupina 3

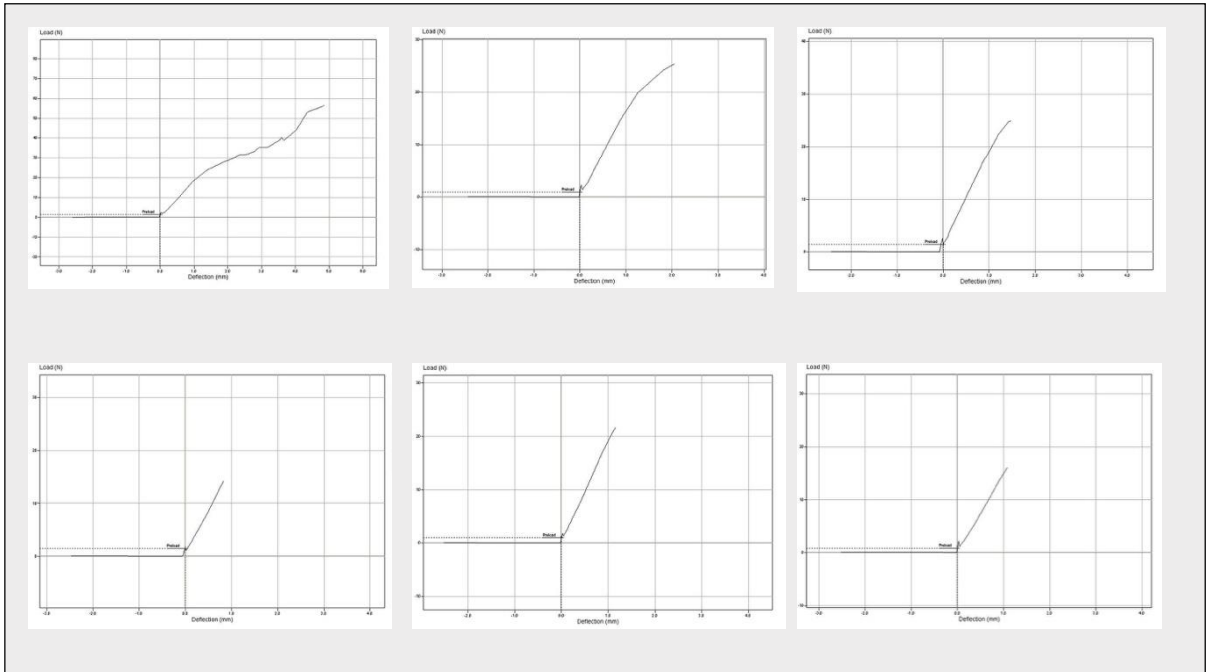


Slika 94. Duceratin Kiss – skupina 4

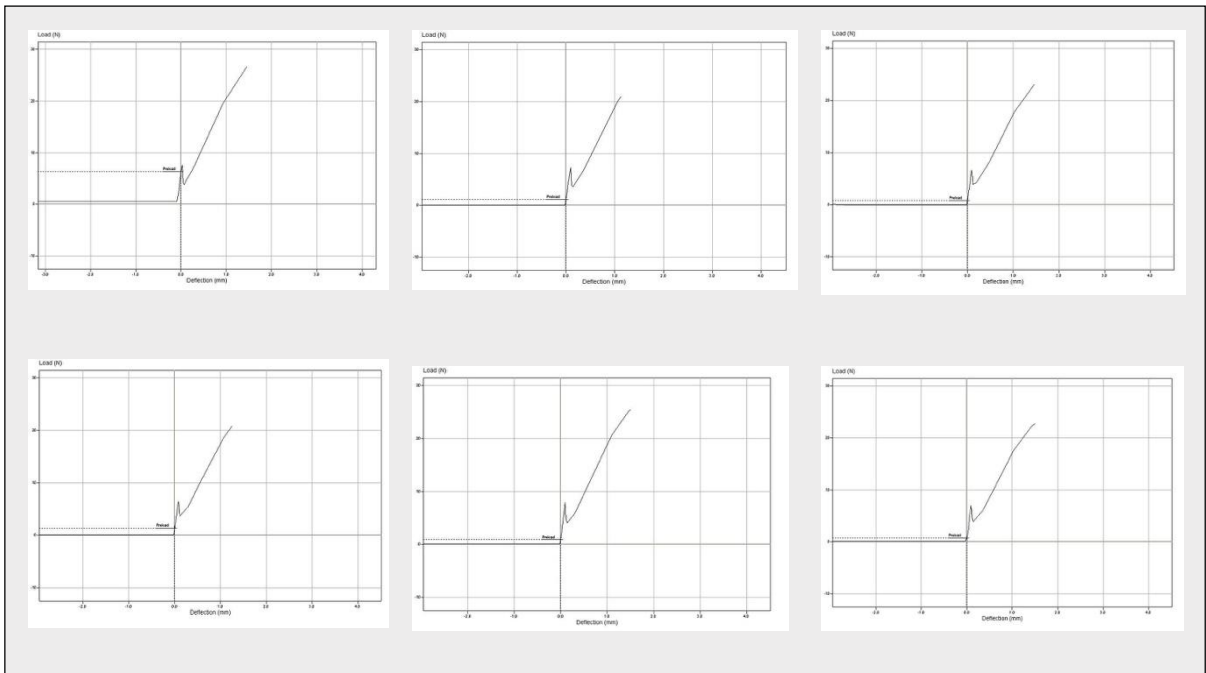


Slika 95. Duceratin Kiss – skupina 5

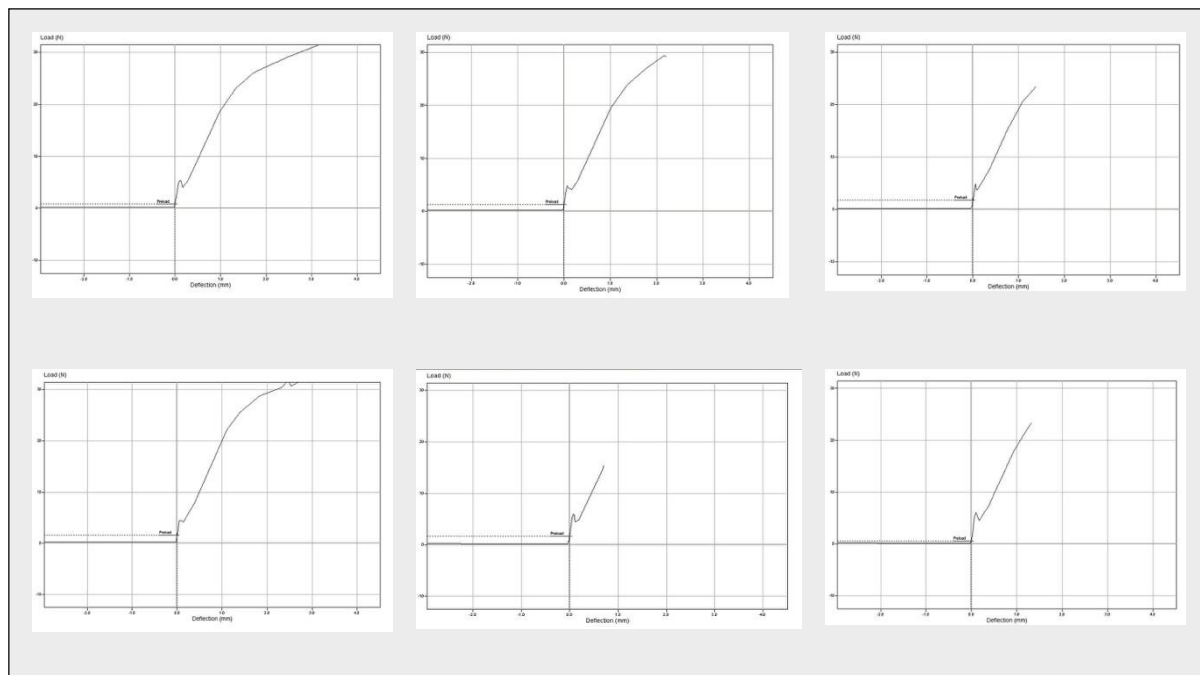
Na slikama 96. – 100. prikazani su grafovi loma dobiveni na kidalici LRX s ugrađenim Nexygen softverom za Initial Ti keramiku za svih 5 skupina.



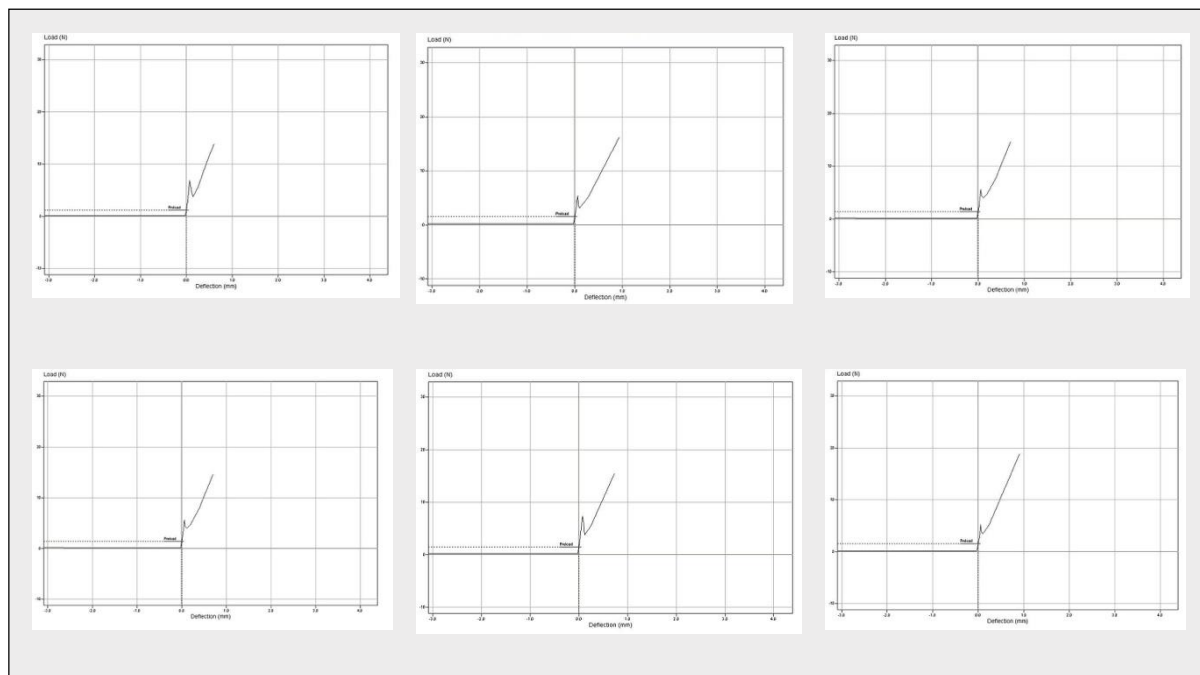
Slika 96. Initial Ti – skupina 1



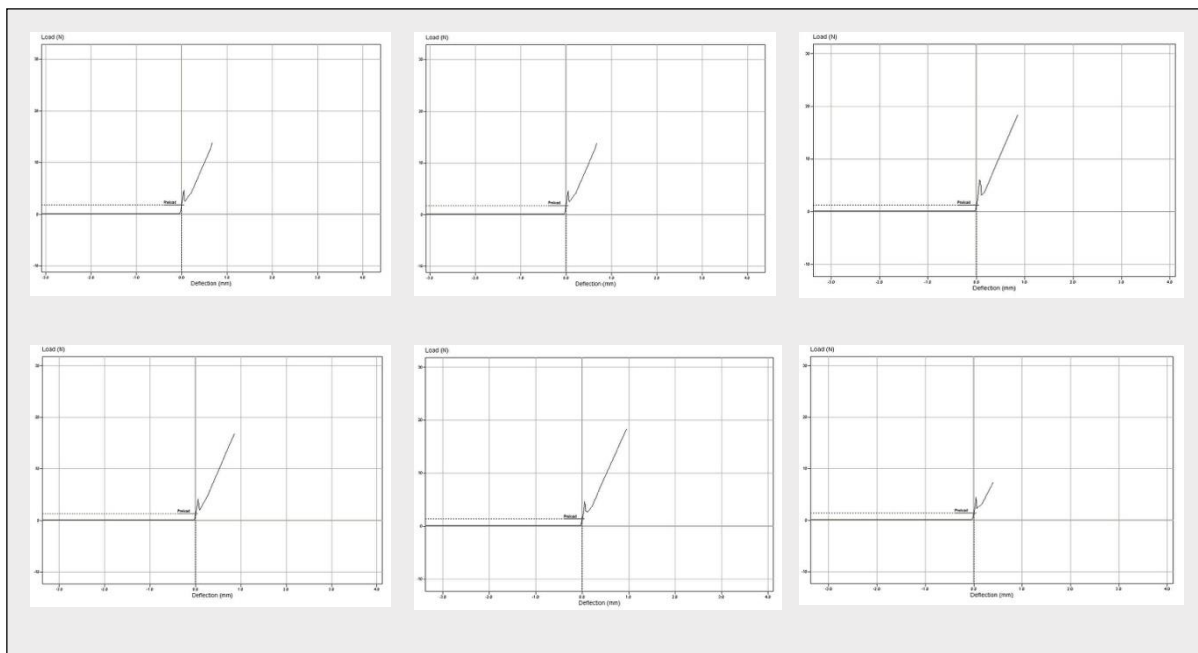
Slika 97. Initial Ti – skupina 2



Slika 98. Initial Ti – skupina 3

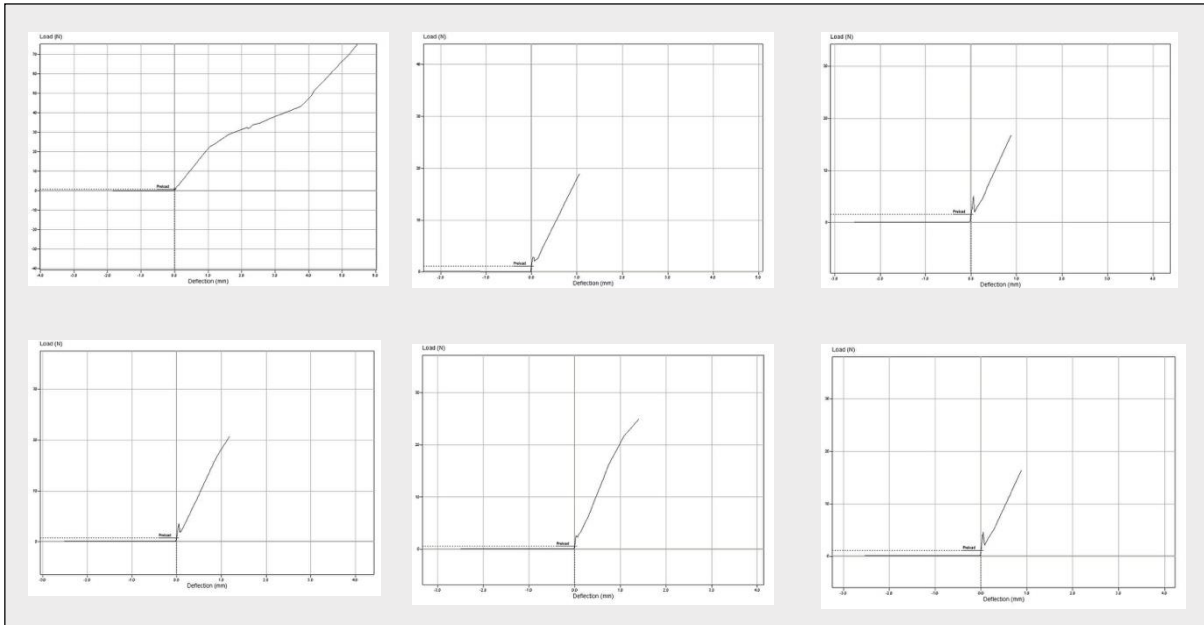


Slika 99. Initial Ti – skupina 4

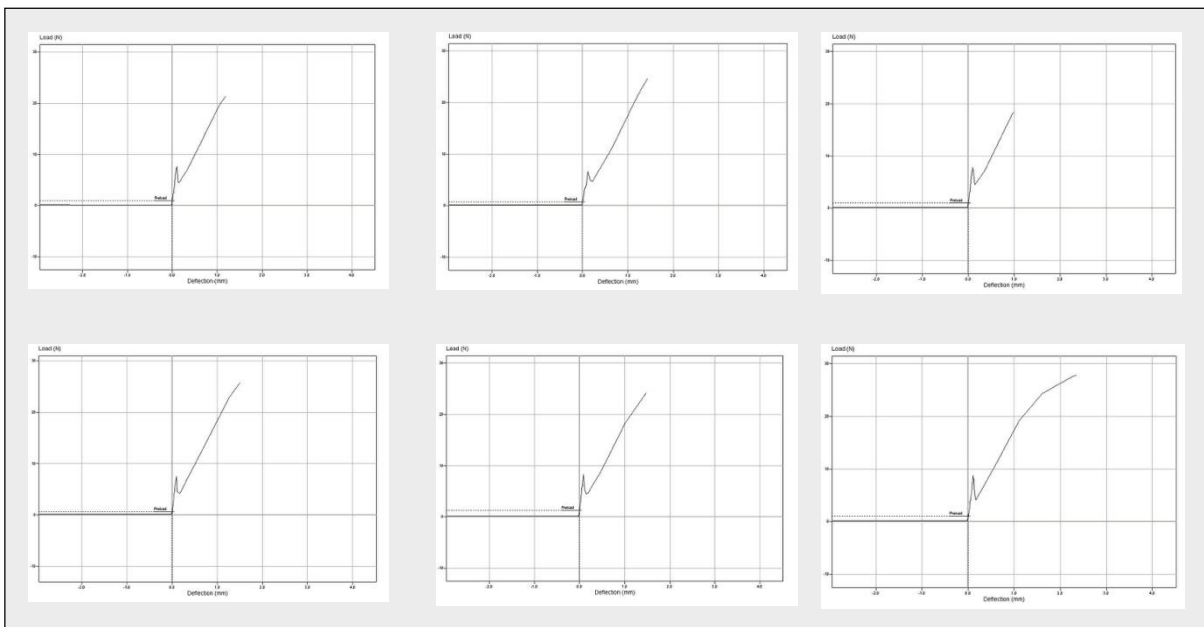


Slika 100. Initial Ti – skupina 5

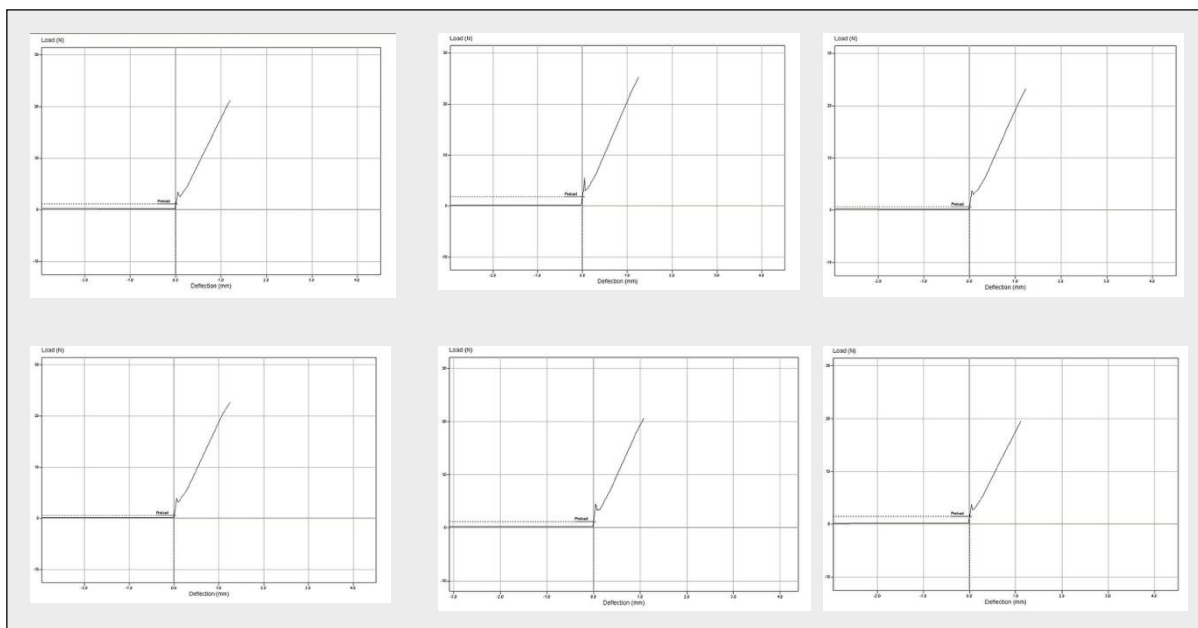
Na slikama 101. – 105. prikazani su grafovi loma dobiveni na kidalici LRX s ugrađenim Nexygen softverom za Titankeramik keramiku za svih 5 skupina.



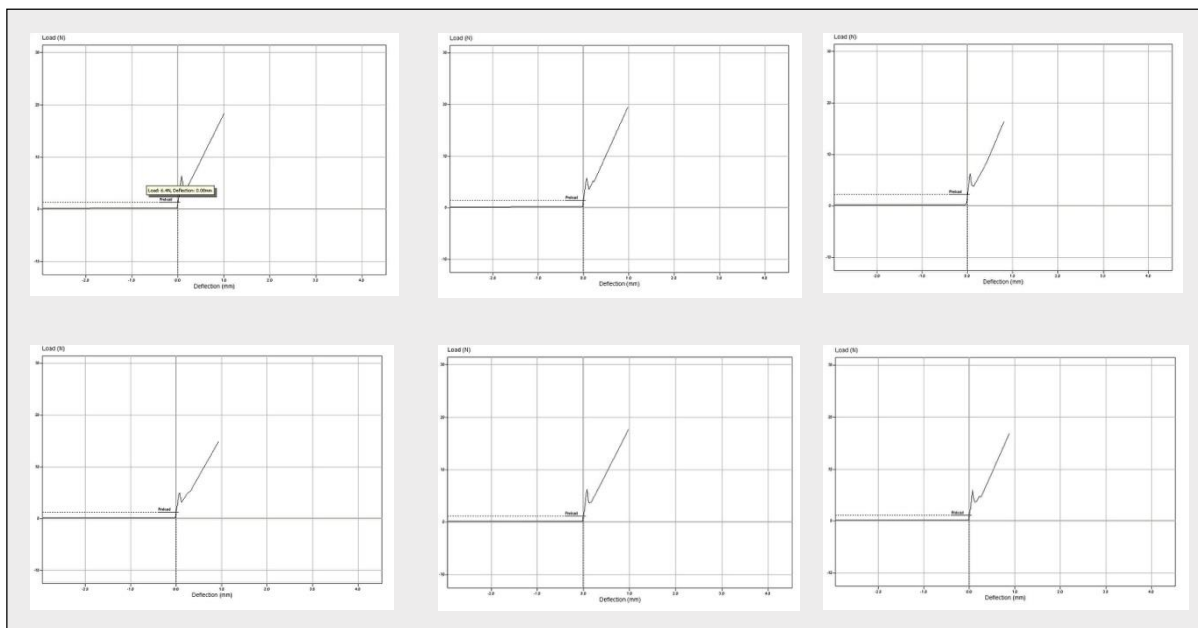
Slika 101. Titankeramik – skupina 1



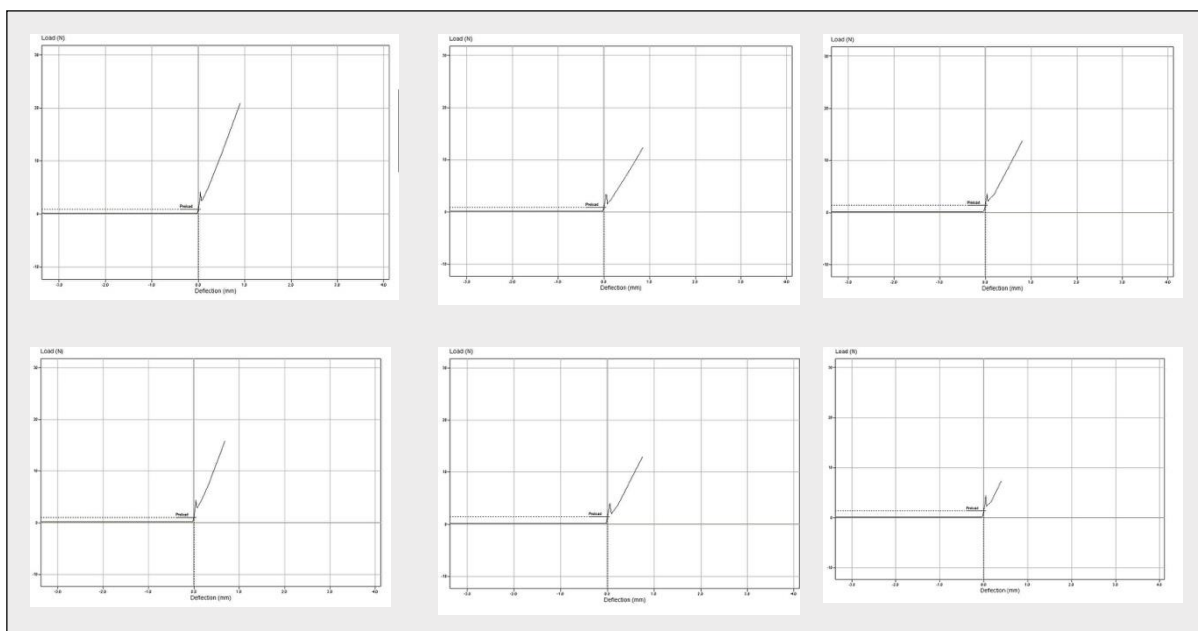
Slika 102. Titankeramik – skupina 2



Slika 103. Titankeramik – skupina 3



Slika 104. Titankeramik – skupina 4



Slika 105. Titankeramik – skupina 5

Nakon izračunavanja vezne čvrstoće, podaci su unijeti u računalo i obavljena je statistička analiza.

Deskriptivna statistika s vrijednosti vezne čvrstoće trima vrstama korištenih obložnih keramika za 5 skupina različito obrađenih uzoraka dana je u tablici 18. Odabrana je razina statističke značajnosti u iznosu od $\alpha = 0,05$.

Tablica 18. Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće za 5 skupina različito obrađenih uzoraka obloženih Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik keramikom

Skupina uzoraka	Veličina uzorka n	Aritmetička sredina \bar{x} , MPa	Standardna devijacija s , MPa	Standardna pogreška aritmetičke sredine $s_{\bar{x}}$, MPa	95 % - tni interval pouzdanosti, MPa	Minimum x_{min} , MPa	Maksimum x_{max} , MPa
Initial Ti, GC							
1.	6	12,6783	1,26661	,51709	11,3491-14,0076	11,21	14,16
2.	6	38,5450	2,67208	1,09087	35,7408-41,3492	36,16	42,94
3.	6	25,2800	2,06087	,84135	23,1172-27,4428	23,04	28,06
4.	6	31,6417	1,78271	,72779	29,7708-33,5125	30,09	34,16
5.	6	25,5900	1,34706	,54993	24,1764-27,0036	23,73	27,60
Duceratin Kiss, Degudent							
1.	6	34,2950	6,33455	2,58607	27,6473-40,9427	25,74	40,81
2.	6	33,3983	2,78186	1,13569	30,4790-36,3177	31,08	38,27
3.	6	30,2150	2,80559	1,14538	27,2707-33,1593	27,14	35,42
4.	6	41,1633	1,20091	,49027	39,9031-42,4236	39,96	42,93
5.	6	25,5533	1,97077	,80456	23,4851-27,6215	22,24	27,72
Titankeramik, Vita							
1.	6	17,3050	4,48248	1,82996	12,6009-22,0091	13,37	23,46
2.	6	38,4783	1,44196	,58868	36,9651-39,9916	36,96	40,48
3.	6	22,1383	2,37091	,96792	19,6502-24,6265	20,06	26,40
4.	6	32,3200	1,66184	,67844	30,5760-34,0640	29,50	33,92
5.	6	21,1250	,82631	,33734	20,2578-21,9922	20,08	22,28

Rezultati Shapiro-Wilkova testa normalnosti i Levenovog testa homogenosti varijanci za uzorke obložene s Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik keramikom dani su u tablicama 19. i 20.

Tablica 19. Shapiro-Wilkov test normalnosti uzoraka obloženih Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik keramikom

Initial Ti				Duceratin Kiss				Titankeramik			
Skupina	Statistika	df	<i>P</i>	Skupina	Statistika	df	<i>P</i>	Skupina	Statistika	df	<i>P</i>
1	,876	6	,251	1	,890	6	,320	1	,828	6	,103
2	,892	6	,330	2	,855	6	,172	2	,919	6	,499
3	,898	6	,363	3	,859	6	,187	3	,854	6	,169
4	,825	6	,098	4	,844	6	,141	4	,892	6	,331
5	,976	6	,929	5	,914	6	,462	5	,962	6	,831

Tablica 20. Levene test homogenosti uzoraka obloženih Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik keramikom

Vrsta	Statistika	df1	df2	<i>P</i> vrijednost
Initial Ti	1,574	4	25	,212
Duceratin Kiss	4,506	4	25	,007
Titankeramik	5,565	4	25	,002

Rezultati analize varijance i *post-hoc* HSD Tukeyevog testa za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Initial Ti keramikom dani su u tablici 21. i 22.

Parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent iznosi 0,961 što znači da postotak varijance u zavisnoj varijabli koji je proizvela nezavisna varijabla iznosi 96,1 %. Stoga, učinak veličine 0,980 znači da je utjecaj obrade površine objasnio 96,1 % razlike u zavisnoj varijabli; samo 3,9 % učinka na zavisnoj varijabli nije objašnjeno nezavisnom varijablom.

Tablica 21. Rezultati analize varijance uzoraka obloženih Initial Ti keramikom

	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode, df	Srednji kvadrat odstupanja	<i>F</i>	<i>P</i> vrijednost
Između grupa	2187,412	4	546,853	152,038	,000
Unutar grupa	89,921	25	3,597		
Ukupno	2277,333	29			

Tablica 22. *Post-hoc* HSD Tukeyev test za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Initial Ti keramikom

Uzorak		Razlika aritmetičkih sredina	P vrijednost	95 % - tni interval pouzdanosti,	
				Donja granica	Gornja granica
Ne obrađena površina	Pjeskarena površina	-25,8667(*)	,000	-29,0824	-22,6509
	Površina s veznim sredstvom	-12,6017(*)	,000	-15,8174	-9,3859
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-18,9633(*)	,000	-22,1791	-15,7476
	Kemijski obrađena površina	-12,9117(*)	,000	-16,1274	-9,6959
Pjeskarena površina	Ne obrađena površina	25,8667(*)	,000	22,6509	29,0824
	Površina s veznim sredstvom	13,2650(*)	,000	10,0492	16,4808
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	6,9033(*)	,000	3,6876	10,1191
	Kemijski obrađena površina	12,9550(*)	,000	9,7392	16,1708
Površina s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	12,6017(*)	,000	9,3859	15,8174
	Pjeskarena površina	-13,2650(*)	,000	-16,4808	-10,0492
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-6,3617(*)	,000	-9,5774	-3,1459
	Kemijski obrađena površina	-,3100	,998	-3,5258	2,9058
Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	18,9633(*)	,000	15,7476	22,1791
	Pjeskarena površina	-6,9033(*)	,000	-10,1191	-3,6876
	Površina s veznim sredstvom	6,3617(*)	,000	3,1459	9,5774
	Kemijski obrađena površina	6,0517(*)	,000	2,8359	9,2674
Kemijski obrađena površina	Ne obrađena površina	12,9117(*)	,000	9,6959	16,1274
	Pjeskarena površina	-12,9550(*)	,000	-16,1708	-9,7392
	Površina s veznim sredstvom	,3100	,998	-2,9058	3,5258
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-6,0517(*)	,000	-9,2674	-2,8359

Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće za 5 skupina različito obrađenih uzoraka obloženih Duceratin Kiss keramikom dana je u tablici 18., a rezultati Shapiro-Wilkova testa normalnosti i Levenovog testa homogenosti varijanci dani su u tablicama 19. i 20.

U tablicama 23. i 24. prikazani su rezultati analize varijance i post hoc Games-Howellovog testa za Duceratin Kiss obložnu keramiku.

Tablica 23. Rezultati analize varijance uzoraka obloženih Duceratin Kiss keramikom

	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode, df	Srednji kvadrat odstupanja	F	P vrijednost
Između grupa	789,940	4	197,485	16,171	,000
Unutar grupa	305,313	25	12,213		
Ukupno	1095,253	29			

Parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent iznosi 0,721.

Tablica 24. *Post-hoc* Games-Howellov test za uzorke obložene Duceratin Kiss keramikom

Uzorak		Razlika aritmetičkih sredina	P	95 % - tni interval pouzdanosti,	
				Donja granica	Gornja granica
Ne obrađena površina	Pjeskarena površina	,8967	2,82445	-9,2678	11,0612
	Površina s veznim sredstvom	4,0800	2,82836	-6,0860	14,2460
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-6,8683	2,63213	-17,1448	3,4081
	Kemijski obrađena površina	8,7417	2,70833	-1,4410	18,9243
Pjeskarena površina	Ne obrađena površina	-,8967	2,82445	-11,0612	9,2678
	Površina s veznim sredstvom	3,1833	1,61297	-2,1252	8,4918
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-7,7650(*)	1,23699	-12,2277	-3,3023
	Kemijski obrađena površina	7,8450(*)	1,39180	3,1660	12,5240
Površina s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	-4,0800	2,82836	-14,2460	6,0860
	Pjeskarena površina	-3,1833	1,61297	-8,4918	2,1252
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-10,9483(*)	1,24590	-15,4486	-6,4481
	Kemijski obrađena površina	4,6617	1,39972	-,0486	9,3719
Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	6,8683	2,63213	-3,4081	17,1448
	Pjeskarena površina	7,7650(*)	1,23699	3,3023	12,2277
	Površina s veznim sredstvom	10,9483(*)	1,24590	6,4481	15,4486
	Kemijski obrađena površina	15,6100(*)	,94217	12,3802	18,8398
Kemijski obrađena površina	Ne obrađena površina	-8,7417	2,70833	-18,9243	1,4410
	Pjeskarena površina	-7,8450(*)	1,39180	-12,5240	-3,1660
	Površina s veznim sredstvom	-4,6617	1,39972	-9,3719	,0486
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-15,6100(*)	,94217	-18,8398	-12,3802

Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Titankeramik, Vita keramikom dana je u tablici 18., a rezultati Shapiro-Wilkova testa normalnosti i Levenovog testa homogenosti varijanci dani su u tablicama 19. i 20. U tablicama 25. i 26. prikazani su rezultati analize varijance i *post hoc* Games-Howellovog testa za Titankeramik obložnu keramiku.

Tablica 25. Rezultati analize varijance pet različito tretiranih uzoraka obloženih Titankeramik keramikom

	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode, df	Srednji kvadrat odstupanja	F	P vrijednost
Između grupa	1857,353	4	464,338	74,324	,000
Unutar grupa	156,188	25	6,248		
Ukupno	2013,541	29			

Parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent iznosi 0,922.

Tablica 26. *Post-hoc* Games-Howellov test za uzorke obložene Titankeramik keramikom

Uzorak		Razlika aritmetičkih sredina	P vrijednost	95 % - tni interval pouzdanosti,	
				Donja granica	Gornja granica
Neobrađena površina	Pjeskarena površina	-21,1733(*)	1,92232	-28,3747	-13,9720
	Površina s veznim sredstvom	-4,8333	2,07018	-12,0793	2,4127
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-15,0150(*)	1,95168	-22,2036	-7,8264
	Kemijski obrađena površina	-3,8200	1,86080	-11,0950	3,4550
Pjeskarena površina	Ne obrađena površina	21,1733(*)	1,92232	13,9720	28,3747
	Površina s veznim sredstvom	16,3400(*)	1,13288	12,4554	20,2246
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	6,1583(*)	,89824	3,1908	9,1259
	Kemijski obrađena površina	17,3533(*)	,67848	15,0068	19,6999
Površina s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	4,8333	2,07018	-2,4127	12,0793
	Pjeskarena površina	-16,3400(*)	1,13288	-20,2246	-12,4554
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-10,1817(*)	1,18201	-14,1603	-6,2030
	Kemijski obrađena površina	1,0133	1,02502	-2,7912	4,8179
Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	Ne obrađena površina	15,0150(*)	1,95168	7,8264	22,2036
	Pjeskarena površina	-6,1583(*)	,89824	-9,1259	-3,1908
	Površina s veznim sredstvom	10,1817(*)	1,18201	6,2030	14,1603
	Kemijski obrađena površina	11,1950(*)	,75768	8,5181	13,8719
Kemijski obrađena površina	Ne obrađena površina	3,8200	1,86080	-3,4550	11,0950
	Pjeskarena površina	-17,3533(*)	,67848	-19,6999	-15,0068
	Površina s veznim sredstvom	-1,0133	1,02502	-4,8179	2,7912
	Površina pjeskarena i s veznim sredstvom	-11,1950(*)	,75768	-13,8719	-8,5181

Aritmetičke sredine i standardne devijacije rezultata mjerenja vezne čvrstoće za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Initial Ti keramikom, Duceratin Kiss i Vita keramikom dane su u tablici 27. Značajnost razlika u veznoj čvrstoći između triju uzoraka s različitim obloženim keramikama procijenjena je *one-way* ANOVA testom (tablica 28.). Značajnost razlike između svake skupine uzoraka procijenjena je *post-hoc* HSD Tukeyevim testom (tablica 29.).

Tablica 27. Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik obložnom keramikom

Površina uzorka	Veličina uzorka n	Initial Ti		Duceratin Kiss		Titankeramik	
		Aritmetička sredina \bar{x} , MPa	Standardo odstupanje s , MPa	Aritmetička sredina \bar{x} , MPa	Standardo odstupanje s , MPa	Aritmetička sredina \bar{x} , MPa	Standardo odstupanje s , MPa
Neobrađena	6	12,6783	1,26661	34,2950	6,33455	17,3050	4,48248
Pjeskarena	6	38,5450	2,67208	33,3983	2,78186	38,4783	1,44196
S veznim sredstvom	6	25,2800	2,06087	30,2150	2,80559	22,1383	2,37091
Pjeskarena i s veznim sredstvom	6	31,6417	1,78271	41,1633	1,20091	32,3200	1,66184
Kemijski obrađena	6	25,5900	1,34706	25,5533	1,97077	21,1250	,82631

Tablica 28. Rezultati analize varijance triju uzoraka s različitim obloženim keramikama

	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode, df	Srednji kvadrat odstupanja	F	P vrijednost
Između grupa	28,139	2	14,069	3,959	,042
Unutar grupa	53,307	15	3,554		
Ukupno	81,446	17			

Tablica 29. *Post-hoc* Tukey HSD test za tri uzorka s različitim obloženim keramikama

Uzorak		Razlika aritmetičkih sredina	P vrijednost	95 % - tni interval pouzdanosti	
				Donja granica	Gornja granica
Pjeskaren i obložen Initial Ti keramikom	Pjeskaren i obložen veznim sredstvom i Duceratin Kiss keramikom	-2,6183	,071	-5,4454	,2087
	Pjeskaren i obložen Titankeramik keramikom	,0667	,998	-2,7604	2,8937
Pjeskaren i obložen veznim sredstvom i Duceratin Kiss keramikom	Pjeskaren i obložen Initial Ti keramikom	2,6183	,071	-,2087	5,4454
	Pjeskaren obložen Titankeramik keramikom	2,6850	,064	-,1421	5,5121
Pjeskaren i obložen Titankeramik keramikom	Pjeskaren i obložen Initial Ti keramikom	-,0667	,998	-2,8937	2,7604
	Pjeskaren i obložen veznim sredstvom i Duceratin Kiss keramikom	-2,6850	,064	-5,5121	,1421

Povezanost između vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a , R_z i R_{max} te vrijednosti vezne čvrstoće za uzorke obložene Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik obložnom keramikom prikazana je u tablici 30.

Tablica 30. Povezanost između vrijednosti parametara hrapavosti površine te vrijednosti vezne čvrstoće

Parametri	Initial Ti			Duceratin Kiss			Titankeramik		
	R_z	R_z	R_{max}	R_a	R_z	R_{max}	R_a	R_z	R_{max}
Hrapavosti									
Pearsonov koeficijent korelacije r	0,777	0,777	0,779	0,596	0,595	0,593	0,908	0,909	0,908
P vrijednost	<0,01			<0,01			<0,01		
Koeficijent determinacije r^2	0,604	0,604	0,607	0,355	0,354	0,352	0,824	0,826	0,824

4. RASPRAVA

Titan je prepoznat u dentalnoj medicini kao biokompatibilni materijal, odličnih mehaničkih svojstava i niske sklonosti koroziji. Zbog tih odlika njegova primjena u stomatološkoj protetici traje već više od trideset godina. Međutim, problemi ostvarivanja kvalitetne veze između osnovne konstrukcije iz titana i obložne keramike te komplicirani i skupi proizvodni procesi doveli su do njegove rjeđe primjene u kliničkoj praksi u odnosu na druge neplemenite legure.

Metalurgija praha nudi metode proizvodnje koji uklanjaju i zaobilaze navedene probleme. Zbijanje titanovog praha na sobnim temperaturama te sinteriranje ili toplo tlačenje na temperaturama koje ne prelaze temperaturu njegove fazne transformacije omogućuju dobivanje kompaktnog materijala koji se može oblikovati bez stvaranja *alfa case* sloja. Također, zbog relativno niske cijene procesa proizvodnje PM-a može se prepostaviti da je moguće smanjiti cijenu izrade osnovne konstrukcije nadomjeska iz CP Ti (117, 129 – 132).

Za ispitivanje vezne čvrstoće prema standardu ISO 9693 važno je poznavati vrijednosti Youngovog modula elastičnosti metala na koji se želi napeći obložna keramika. Kako se u ovome istraživanju koristi novi način dobivanja CP Ti metalurgijom praha, bilo je potrebno ispitati vrijednosti mehaničkih svojstava tako dobivenog materijala. Vrijednosti rezultata Youngova modula elastičnosti (E) u srednjoj vrijednosti od 104 GPa, konvencionalne granice razvlačenja – $R_{p0,2}$ u srednjoj vrijednosti od 503 MPa, vlačne čvrstoće – R_m u srednjoj vrijednosti od 698 MPa, dobiveni u ovom istraživanju usporedivi su s vrijednostima iz literature za druge metode proizvodnje CP Ti metalurgijom praha kao i proizvodnje CP Ti konvencionalnim procesima lijevanja i glodanja. Primjerice, Donachie MJ Jr. i sur. u svom su istraživanju dobili vrijednosti vlačne čvrstoće od 480 MPa, a granice razvlačenja od 370 MPa, što je niže nego u ovom istraživanju (82). Isti autori navode vrijednosti vlačne čvrstoće od 635 MPa i granice razvlačenja 510 MPa za lijevani CP Ti. Kako je jedan od ciljeva ovog istraživanja ispitati primjenjivost materijala dobivenog ovim postupkom u kliničkoj praksi, neophodno je usporediti ga s komercijalno dostupnim CP Ti. Tvrtka Thyssenkrup (ThyssenKrupp Materials, Postfach, Švicarska), jedan od najvećih svjetskih proizvođača metala i legura za svoj proizvod (Titan ASTM klasifikacije tip IV) navode vrijednosti E od 106 GPa, $R_{p0,2}$ od 560 MPa te R_m od 680 MPa (149). BEGO (BEGO Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co, Bremen, Njemačka) za svoj CP Ti za glodanje navodi vrijednosti E od 110 GPa, $R_{p0,2}$ od 480 a R_m od 550 MPa (150). Degudent (Degudent, Hanau, Njemačka) navodi vrijednosti E 106 GPa, $R_{p0,2}$ 520 MPa i R_m 610 MPa za svoje proizvode iz linije Compartis® CP Ti namijenjene lijevanju i glodanju. Vidljivo je da CP Ti/PM ima usporedive ili više vrijednosti mehaničkih svojstava od komercijalno dostupnih materijala. Tvrdoća (Vickers – 167 HV 0.1), kao bitna odrednica

mehaničkih svojstava, također je usporediva s vrijednostima iz literature (82, 141). Slijedom navedenog može se odbaciti prva hipoteza koja govori da mehanička svojstva (Youngov modul elastičnosti – E , konvencionalna granica razvlačenja – $R_{p0,2}$, vlačna čvrstoća – R_m , tvrdoća po Vickersu – $HV_{0,1}$) CP Ti dobivenog PM-om ne zadovoljavaju za primjenu u metal-keramičkim sustavima.

Kako je u ovom istraživanju, nakon proizvodnje CP Ti/PM šipki CIP/HVP postupkom, za oblikovanje finalnih uzoraka za ispitivanje vezne čvrstoće prema ISO 9693, izabran WEDM postupak, postojala je potreba provjere svojstava površine nakon rezanja u WEDM uređaju. Deset uzoraka CP Ti/PM podijeljeno je u dvije skupine (neobrađena i brušena površina) te je njihova površina analizirana XRD, EDS i SEM analizama.

Prva skupina neobrađenih uzoraka proizvedenih WEDM postupkom pokazuje neodgovarajuću površinu zbog prisustva *alfa case* sloja na površini. Na slici 45.a prikazan je poprečni presjek CP Ti/PM uzorka nakon rezanja pomoću WEDM uređaja. Vidljiv je osnovni materijal prekriven slojem različitog sastava koji se prostire po cijeloj reznoj površini. U tom sloju prisutne su brojne frakture, usmjerene s površine prema unutrašnjosti materijala (Slika 45.b). Rezultati EDS analize tankog sloja na reznoj površini uzorka CP Ti/PM prikazan je spektrom na slici 46. i pokazuju da se sloj sastoji od Ti, Cu, C i O. Veliki broj pukotina i pronalazak drugih elemenata poput bakra i kisika u površinskom sloju mogu kompromitirati vezu između titanske osnovne konstrukcije i obložne keramike. Taj je rezultat u skladu s rezultatima drugih istraživanja gdje su utvrđeni slični ili isti nalazi na površini lijevanog ili glodanog CP Ti obrađivanog EDM ili WEDM postupcima (151 – 155). Lomovi su vjerojatno uzrokovani unutarnjim naprezanjem uslijed velikog temperaturnog gradijenta na površini materijala koji nastaje tijekom proizvodnje (108, 109). Te pukotine predstavljaju opasnost prilikom funkcijskog opterećenja konstrukcije izrađene iz takvog materijala s obzirom na to da svako oštećenje predstavlja inicijalno mjesto za nastanak i/ili propagaciju pukotine. Pronalazak bakra u tankom površinskom sloju može se objasniti visokom temperaturom prilikom proizvodnje i reakcijom između bakrene žice WEDM uređaja i površine uzorka (152, 153). Zbog visoke reaktivnosti s kisikom β -faza titana brzo formira oksidni sloj na površini. Difrakcijska analiza te Rietveldovo utočnjavanje provedeno je koristeći početne strukturne modele iz ICSD baze podataka: 28955 (TiO), 647556 (α -fazu Ti) i 151409 (β -fazu Ti). Kvantitativna i kvalitativna analiza uzorka S1 pokazala je da uzorak sadrži TiO, kao dominantu fazu, u težinskom udjelu na površini uzorka (64,3 %), α -Ti faza prisutna je u manjem udjelu (34.1 tež. %) dok je β -Ti faza prisutna samo u tragovima (1,5 tež. %) (Slika 78.a i b). Visoka koncentracija oksida

pronađena na površini može se pripisati visokoj temperaturi (>880 °C) koja je viša od temperature transformacije titana iz α u β -fazu.

Dosadašnja istraživanja naglašavaju da uslijed formiranja debelog oksidnog sloja na površini titana nastaju adhezivni lomovi između titana i oksidnog sloja ili unutar samog oksidnog sloja (31, 33, 34, 41, 96).

Kvaliteta površine za ostvarivanje veze s dentalnom keramikom uzoraka značajno je poboljšana brušenjem uzoraka. Površina uzorka nakon brušenja i uklanjanja 20 μm materijala prikazana je na slici 47.a. U tom presjeku vidljiv je homogen materijal bez pukotina. Rezultati EDS analize pokazuju da se materijal sastoji od Ti bez oksida (Slika 47.b). Difrakcijska slika uzoraka S2 pokazuje značajnu razliku u faznom sastavu u odnosu na površinu uzoraka S1 kao posljedicu mehaničke obrade površine (Slika 79.a i b). Uzorak S2 u potpunosti je jednofazni, sadržeći samo α -fazu Ti (100 tež. %) bez prisustva dodatnih faza. α -Ti faza kristalizira u heksagonskoj kristalnoj rešetci, u prostornoj grupi $P6_3/mmc$ s parametrima utočnjavanja jedinične ćelije $a=2,9555(2)$ i $c=4,6893(3)$. Homogena površinska struktura CP Ti/PM bez oksida i drugih nečistoća predstavlja prikladnu površinu za ostvarivanje kvalitetne veze s obložnom keramikom. Utjecaj visoke temperature ograničen je na tanki površinski sloj (10 μm). Zinelis i sur. navode slične vrijednosti u svom istraživanju (151). Poboljšanje kvalitete površine nakon uklanjanja površinskog sloja debljine 20 μm može se objasniti prikladnim hlađenjem prilikom WEDM postupka i niskom toplinskom vodljivosti titana (108, 109).

Stvaranje nereaktivnog i slabo vezanog površinskog sloja oksida koji nastaje uslijed pojačane oksidacije opisali su Adachi i sur. i Kimura i sur. već u samim počecima istraživanja primjene titana u stomatološkoj protetici (31, 34). Zaključili su da povišena temperatura prilikom napečenja keramike (viša od 900 °C odnosno 750 °C) dovodi do stvaranja predebelog oksidnog sloja (*alfa case*) koji je slabo vezan na površinu metalne osnove. Kako u to vrijeme još nisu bile razvijene keramike s izrazito niskom temperaturom napečenja, vrijednosti vezne čvrstoće koje su utvrdili u svojim istraživanjima nisu usporedivi s rezultatima današnjih istraživanja.

Grafovi loma zabilježeni tijekom ispitivanja uzoraka CP Ti/PM s napečenom obložnom keramikom pokazuju svojstven izgled krivulje za ispitivanje vezne čvrstoće metal-keramičkih sustava (Slika 91. – 104.). Nakon početnog opterećenja (*preload*) dolazi do naglog porasta sile vidljivog velikim nagibom krivulje te, nakon vršnog opterećenja i odvajanja keramike od metalne osnove, trenutačnog pada sile. To je vidljivo iz pada krivulje nakon čega dolazi do ponovnog rasta sile zbog nastavka djelovanja na metalnu osnovu uzorka, no nagib krivulje je

blaži. Vrijednosti sile loma očitavaju se na y osi grafa. Progib uzorka opisan je s vrijednošću na x osi, no u ovom se istraživanju te vrijednosti nisu koristile za statističku analizu jer njihova analiza nije propisana u ISO 9693 (48). Sile loma između uzoraka CP Ti/PM i Duceratin Kiss obložne keramike pokazuju najveće vrijednosti za uzorke skupine 2, 3 i 4, iako je najveća vrijednost od 9,2 N zabilježena za uzorak 4 skupine 1, a niže vrijednosti u ostalim skupinama s najnižom vrijednosti 4,3 N za uzorak 1 skupine 5. Najveća vrijednost od 9,2 N je zabilježena za uzorak 4 skupine 1 ujedno je i najveća vrijednost sile zabilježene u istraživanju kod svih skupina i vrsta obložnih keramika (Slika 91. – 95.). Sile loma između uzoraka CP Ti/PM i Initial Ti obložne keramike pokazuju najveće vrijednosti za uzorke skupine 2 i 4, s najvećim vrijednosti od 7,8 N za uzorak 5 druge skupine, a niže vrijednosti u ostalim skupinama s najnižom vrijednosti 1,9 N za uzorke 5 i 6 skupine 1. To je ujedno i najniža vrijednost zabilježena u istraživanju kod svih skupina i vrsta obložnih keramika (Slika 96. – 100.). Sile loma između uzoraka CP Ti/PM i Titankeramik obložne keramike pokazuju najveće vrijednosti za uzorke skupine 2 i 4, s najvećim vrijednosti od 8,8 N za uzorak 6 druge skupine, a niže vrijednosti u ostalim skupinama s najnižom vrijednosti 2,6 N za uzorak 5 skupine 1 (Slika 101. – 105.).

Međutim, zbog mogućih razlika u debljini uzoraka vrijednosti sile loma kod svih keramika i skupina ne pokazuju nužno i stvarne vrijednosti vezne čvrstoće. Stvarno stanje može se analizirati tek nakon određivanja debljine uzorka, očitavanja koeficijenta k i izračuna vrijednosti vezne čvrstoće iz formule propisane u ISO 9693 standardu.

Nakon provedenog izračuna iz formule propisane u ISO 9693 standardu raspon vrijednosti vezne čvrstoće između uzoraka osnovne konstrukcije iz CP Ti/PM i trima vrstama korištenih komercijalno dostupnih obložnih keramika, podijeljenih u 5 skupina s različito obrađenim površinama (ukupno 15 različitih skupina), utvrđen je između 12,7 MPa (Initial Ti 1. skupina) do 41,2 MPa (Duceratin Kiss 4. skupina). Od 15 različito obrađenih skupina i vrsta obložne keramike samo četiri skupine, Initial Kiss skupina 1 (12,7 MPa) i Titankeramik skupina 1 (17,3 MPa), 3 (22,1 MPa) i 5 (21,1 MPa) nisu pokazale vrijednosti vezne čvrstoće veće od 25 MPa, a što je uvjet za zadovoljavanje standarda ISO 9693. Takav je rezultat očekivan jer skupine uzoraka nisu bile pripremljene prema uputama proizvođača. Ostalih 11 skupina, od kojih i svi uzorci skupine 4 (pripremljeni prema svim uputama proizvođača za pojedine vrste keramike – pjeskarenje i vezno sredstvo Al_2O_3), zadovoljili su zadani uvjet, a neke značajno premašile tražene vrijednosti (Duceratin Kiss – 41,2 MPa). Uzorci ostalih skupina koji su zadovoljili vrijednosti iz ISO 9693, a da uzorci nisu bili pripremljeni prema uputama proizvođača, jesu svi

uzorci 2. skupine (pjeskarenje česticama Al_2O_3). Uzorci skupine 3 (nanešeno vezno sredstvo) pokazali su granično zadovoljavajuće vrijednosti (25,3 MPa) kod Initial Ti obložne keramike, zadovoljavajuće vrijednosti za Duceratin Kiss obložnu keramiku (30,2 MPa), te nešto ispod traženih vrijednosti (22,1 MPa) za Titankeramik obložnu keramiku. Temeljem rezultata istraživanja djelomično se odbacuje 2. nulta hipoteza koja navodi da uzorci osnovne konstrukcije iz CP Ti dobiveni PM ne zadovoljavaju uvjete vezne čvrstoće iz ISO 9693 za: sve uzorke Initial Ti obložne keramike, osim uzoraka 1. skupine; za sve uzorke Duceratin Kiss obložne keramike; za uzorke 2. i 4. skupine Titankeramik obložne keramike, osim za uzorke 1., 3. i 5. skupine.

U dosadašnjim istraživanjima ovakav način proizvodnje CP Ti/PM nije opisan te zbog toga ne postoje vrijednosti vezne čvrstoće s obložnom keramikom. Stoga su vrijednosti dobivene u ovom istraživanju uspoređene s vrijednostima za lijevani i glodani CP Ti, i za druge plemenite i neplemenite legure koje se koriste u stomatološkoj protetici.

Haag i Nielner u svom pregledu literature navode ISO standard 9693 kao najčešće korištenu metodu ispitivanja i uspoređivanja vezne čvrstoće u metal-keramičkim sustavima (96). Atsü i sur. uspoređivali su vrijednosti vezne čvrstoće između Ni – Cr legure koristeći dva različita proizvodna uvjeta prilikom napečenja keramike (vakuum i argon) (156). Autori su koristili DIN 13927 metodu ispitivanja koje je preteča ISO 9693 čime su vrijednosti oba standarda usporediva. Utvrdili su vrijednosti vezne čvrstoće za Ni – Cr legure od 29,3 MPa za vakuumsko i 36,4 MPa za napečenje u atmosferi čistog argona. Fisher i sur. uspoređivali su veznu čvrstoću četiri plemenite legure po ISO 9693 standardu te su utvrdili vrijednosti u rasponu od 50,1 MPa do 61,7 MPa, a Lenz i sur. uspoređivali su Pd – Cu i Ni – Cr i utvrdili vrijednosti 47,5 MPa za Pd – Cu i 40 MPa Ni – Cr (157, 158). Vezna čvrstoća konvencionalno dobivenog titana također je ispitivana ISO 9693 standardnom. Zinelis i sur. navode vrijednosti između 21 MPa i 45 MPa za lijevane uzorke CP Ti (41). Yoda i sur. ispitivali su veznu čvrstoću CP Ti, kao i kod eksperimentalnih legura titana i postigli slične rezultate (159). Lin i sur. promatrali su vezu obložne keramike s glodanim CP Ti te utvrdili slične vrijednosti (160). Fisher i sur. iznose rezultate za uzorke CP Ti od 16,6 MPa za lijevani titan u vakuumu, a 27,8 MPa za lijevani titan u atmosferi argona. Rezultati ovog istraživanja potvrdili su vrijednosti vezne čvrstoće koji nadmašuju zahtjeve ISO 9693, te jednake ili bolje rezultate od drugih autora za lijevane ili glodane osnovne konstrukcije iz CP Ti, temeljem čega se može pretpostaviti da CP Ti/PM ima mogućnost primjene u kliničkoj praksi. Mehanička ispitivanja u ovom istraživanju također su pokazala zadovoljavajuće i usporedive rezultate čime je dodatno potkrepljena navedena

pretpostavka. Važno je naglasiti da su rezultati vezne čvrstoće, iako u skladu s rezultatima istraživanja CP Ti proizvedenog lijevanjem i glodanjem, i dalje niži od drugih plemenitih i neplemenitih legura. Mooreman i sur. naveli su kako se kod svih *in vitro* istraživanja veća značajnost zaključaka istraživanja vezne čvrstoće postiže termocikliranjem uzoraka (161). Međutim to nije predviđeno u ISO 9693 zbog čega taj postupak nije proveden u sklopu ovog istraživanja. Tróia i sur. istražili su utjecaj termocikliranja na veznu čvrstoću obložnih keramika za titan i CP Ti i Ti-6Al-4V legure te njihovi rezultati nisu pokazali statistički značajnu razliku vrijednosti vezne čvrstoće između uzoraka koji su termociklirani i onih koji nisu (162).

Treći dio ovog istraživanja imao je svrhu odrediti optimalan način obrade površine uzoraka CP Ti/PM za napečenje obložne keramike. Za Duceratin Kiss obložnu keramiku Shapiro Wilk testom je utvrđeno da rezultati mjerenja vezne čvrstoće uzoraka slijede normalnu raspodjelu, a Levenovim je testom utvrđena nehomogenost varijanci rezultata mjerenja vezne čvrstoće pojedinih uzoraka (Tablica 19. i 20.). Najveća vrijednost vezne čvrstoće uzoraka obloženih Duceratin Kiss keramikom ostvarena je kod uzoraka skupine 4 (pjeskarena površina i nanešeno vezno sredstvo) (Tablica 18.). Rezultati analize varijance uzoraka obloženih Duceratin Kiss keramikom dani su u tablici 23., a rezultati *post-hoc* Games-Howellovog testa u tablici 24. Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika u iznosima vezne čvrstoće između različito tretiranih uzoraka ($P < 0,05$). *Post-hoc* Games-Howell test pokazao je da tu razliku čine uzorci skupine 2, 4 i 5. Značajno veći iznos vezne čvrstoće ostvaren je na površini skupine 4. Taj je rezultat i očekivan s obzirom na to da je skupina 4 obrađena i pripremljena prema uputama proizvođača (147). Zinelis i sur. navode za uzorke lijevanog titana, koji su pjeskareni i na koje je nanešeno Tibonder vezno sredstvo i napečena Duceratin Kiss keramika, gotovo identične vrijednosti rezultatima ovog istraživanja (42 MPa) (41). Rammelsberg i sur. također naglašavaju važnost mehaničke obrade površine i nanošenje veznog sredstva te navode da Duceratin Kiss keramika pokazuje najveće vrijednosti vezne čvrstoće nakon iste vrste obrade površine uzoraka CP Ti (163). Za Duceratin Kiss keramiku i za druge vrste obrade površine uzoraka (skupine 1 – 3 i 5) utvrđene su zadovoljavajuće vrijednosti vezne čvrstoće prema ISO 9693 standardu (Tablica 18.). Za uzorke sa samo pjeskarenom površinom utvrđena je prosječna vrijednost vezne čvrstoće od 33,4 MPa. Također, uzorci neobrađene površine pokazali su visoku vrijednost (34,3 MPa), međutim uz nešto veću standardnu devijaciju. SEM i EDS analizom spojnog mjesta vidljivo je stvaranje zone interakcije čime se mogu objasniti izmjerene visoke vrijednosti vezne čvrstoće (Slika 53., 56., 59.). Pogotovo je to izraženo kod uzoraka skupine 4 koji pokazuju i najveće vrijednosti vezne čvrstoće. Slika 59. prikazuje prožimanje

veznog sredstva i prodiranje silicija unutar oksidnog sloja. Takav je nalaz u skladu s objavljenim istraživanjima drugih autora (41, 164, 165). Autori navode kako se vezno sredstvo na bazi SiO₂ u obliku praha miješa s tekućinom i nanosi u obliku emulzije. Nakon nanošenja veznog sredstva i prilikom njegovog pečenja, a prije sinteriranja, još uvijek postoji mogućnost da titan kontrolirano oksidira prije nego se formira zaštitni sloj keramike. Linijska EDS analiza u ovom istraživanju pokazala je pad koncentracije titana 1 – 2 μm ispod zone interakcije dok razine Si, O pokazuje obrnutu distribuciju, što je u skladu s navedenim prijašnjim istraživanjima. Taj nalaz potvrđuje difuziju tih elemenata unutar zone interakcije. Zinelis i sur. predlažu objašnjenje kemijske interakcije između spomenutih elemenata gdje navode da dolazi do metalotermičke reakcije u kojoj Ti reducira SiO₂ i stvara Ti₂O₃ ili dolazi do stvaranja TiO, a slobodni atomi silicija reagiraju s titanom i stvaraju složeni spoj Ti₅Si₃ (41). SEM i EDS analizom spojnog mjesta uzorka skupine 5 utvrđena je pukotina između sloja keramike i površine osnovne konstrukcije, i potpuno odsustvo prožimanja i interakcije između slojeva (Slika 61.) što može objasniti najniže vrijednosti vezne čvrstoće unutar skupine obložne keramike (Tablica 18.). Parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent iznosio je 0,721 što znači da postotak varijance u zavisnoj varijabli (veznoj čvrstoći) koji je proizvela nezavisna varijabla iznosi 72,1 % (obrada površine). Stoga, učinak veličine 0,849 znači da je utjecaj obrade površine objasnio 72,1 % razlike u zavisnoj varijabli; 27,9 % učinka na zavisnoj varijabli nije objašnjeno nezavisnom varijablom. Taj rezultat pokazuje koliko je važno pronaći optimalan način obrade površine prilikom napečenja obložne keramike na CP Ti/PM. Analiza lomne površine SEM-om, EDS-om i XRD-om kod Duceratin Kiss keramike pokazala je kod svih skupina isključivo adhezivne lomove uz nalaz Ti, TiO i TiO₂ bez prisutnosti kristalne faze obložne keramike (Slika 63., 66., 69., 72., 75., 79. – 82.). Difrakcijske slike 79. – 81. serije uzoraka keramike Duceratin Kiss ukazuju na prisustvo isključivo kristalnih faza titana, titanovog oksida i/ili titanovog dioksida, no ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike. Rietvelovim strukturnim utočnjavanjem izračunat je fazni sastav ispitivanih uzoraka. Rietveldovo utočnjavanje provedeno je pomoću strukturnih modela kristalnih faza iz ICSD baze podataka: 28955 (za TiO), 647556 (za α -Ti) i 151409 (za β -Ti). Uzorak skupine 1 sadrži 97,5 tež. % α titana, te 2,5 tež. % titanovog oksida TiO. Uzorak skupine 2, pored α titana (83,6 tež. %) sadrži i β modifikaciju titana (14,5 tež. %) te manju količinu titanovog oksida, TiO (1,9 tež. %) (Slika 79.b). Uzorak skupine 3 sadrži isključivo α titan (100 tež. % α Ti). Uzroci skupine 4 i 5 pokazuju sličan fazni sastav kao i uzorak Duceratin Kiss 2 s α titanom kao dominantnom fazom te manjim količinama β -Ti i titanovog oksida TiO. Titan u α fazi prisutan je u količini 90,7 tež. % (Duceratin Kiss 4) te 87,4 tež. % (Duceratin Kiss 5), β titan u kolčini 4,2 tež. %

(Duceratin Kiss 4) i 10,1 tež. % (Duceratin Kiss 5) dok je titanov oksid prisutan u kolićini 5,1 tež. % (Duceratin Kiss 4) i 2,5 tež. % (Duceratin Kiss 5). Difrakcijske slike uzoraka Duceratin Kiss skupine 1 do 5 prikazane su pregledno na slici 82. Svi difraktogrami sadrže isključivo difrakcijske linije karakteristične za α -Ti, β -Ti i TiO, te ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike. Prilikom interpretacije rezultata rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku treba uzeti u obzir činjenicu da granica detekcije pomoću difrakcijske metode iznosi 1 – 1,5 tež. % što znači da faze prisutne u kolićini manjoj od 1,5 tež. % nisu bile vidljive na difrakcijskim slikama. Taj je rezultat u skladu s prijašnjim istraživanjima koja navode nalaz adhezivnih lomova kod Duceratin Kiss keramike (41, 164). EDS analiza zabilježila je i prisustvo aluminija kod uzoraka koji su pjeskareni što je i očekivano jer su pjeskareni česticama Al₂O₃ (Slika 66. i 72.).

Deskriptivna statistička analiza rezultata vezne čvrstoće Titankeramik obložne keramike i metalne osnove pokazala je ukupno gledajući najlošije rezultate u usporedbi s ostalim vrstama ispitivanih obložnih keramika, s čak tri skupine koje nisu zadovoljile ISO standard (Tablica 18.). Shapiro Wilkovim testom utvrđeno je da rezultati mjerenja vezne čvrstoće uzoraka slijede normalnu raspodjelu, a Levenovim testom je utvrđena nehomogenost varijanci rezultata mjerenja vezne čvrstoće pojedinih uzoraka (Tablica 19. i 20.). Najveća vrijednost vezne čvrstoće uzoraka obloženih Titankeramik keramikom ostvarena je kod uzoraka skupine 2 (samo pjeskareni). Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika u iznosima vezne čvrstoće između različito tretiranih uzoraka ($P < 0,05$) (Tablica 25.). *Post-hoc* Games-Howellov test pokazao je da tu razliku čine svi uzorci osim uzoraka skupine 3 i 5 (Tablica 26.). Značajno veći iznos vezne čvrstoće ostvaren je na površini skupine 2. Parcijalni, kvadrirani eta (η^2) koeficijent za uzorke CP Ti/PM obložene Titankeramik keramikom iznosi 0,922. Postotak varijance u zavisnoj varijabli (veznoj čvrstoći) koji je proizvela nezavisna varijabla (obrada površine) iznosi 92,2 %. Stoga, učinak veličine 0,96 znači da je utjecaj obrade površine objasnio 92,2 % razlike u zavisnoj varijabli; samo 7,8 % učinka na zavisnoj varijabli nije objašnjeno nezavisnom varijablom. Titankeramik obložna keramika značajno je ovisna o vrsti obrade površine u svrhu formiranja čvršće veze s CP Ti/PM. Curtis i sur. navode u svom istraživanju da nanošenje veznog sredstva također nije imalo utjecaja na povećanje vrijednosti vezne čvrstoće s Titankeramik obložnom keramikom (166). Vrijednosti vezne čvrstoće iz istog istraživanja koje su dobivene kod samo pjeskarenih uzoraka (24,8 MPa), i kod onih pjeskarenih i s nanešenim veznim sredstvom (24,6 MPa) pokazale su se nižim od onih dobivenih u ovom istraživanju (38,5 MPa i 32,3 MPa) (Tablica 18.). Može se pretpostaviti da zbog kontroliranih

uvjeta prilikom proizvodnje uzoraka CP Ti u ovom istraživanju nije došlo do pojačane oksidacije površinskog sloja titana te se zbog toga ostvarila čvršća veza. Atsü i sur. također navode niže vrijednosti vezne čvrstoće u njihovom istraživanju veze između CP Ti i Titankeramik keramike (156). SEM i EDS analizom spojnog mjesta utvrđeno je nastanak velikih pukotina i lošeg spajanja između keramike i osnovne konstrukcije kod skupina 1, 3 i 5 (Slike 49., 55., 61.). Skupine 2 i 4 koje su pjeskarene pokazale su dobro spajanje i već prije spomenutu difuziju elemenata iz osnovnog materijala u zonu interakcije (Slike 52. i 58.). Također, vidljivo je karakteristično stvaranje pora unutar keramike, koje je zabilježeno i kod drugih istraživanja (41, 156, 165, 166). Analiza lomne površine dala je dvojake rezultate; EDS analiza malog dijela površine uzoraka skupine 2, 3 i 4 ukazala je na prisutnost keramike na lomnoj površini uzorka CP Ti nakon ispitivanja vezne čvrstoće (Slike 68., 71., 74.). Međutim, XRD analiza taj nalaz nije potvrdila. Difrakcijske slike 87. – 89. serije uzoraka CP Ti/PM s napečenom obložnom keramikom Titankeramik ukazuju na prisustvo isključivo kristalnih faza titana, titanovog oksida i/ili titanovog dioksida, no ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike, slično kao i serija uzoraka s napečenom Duceratin Kiss keramikom. Rietvelovim strukturnim utočnjavanjem izračunat je fazni sastav ispitivanih uzoraka. Uzorak Titankeramik skupine 1 sadrži 98,6 tež. % α titana te 2,5 tež. % titanovog oksida TiO. Uzorak skupine 2, pored α titana (69,9 tež. %) i TiO (16,7 tež. %) sadrži i određenu količinu titanovog dioksida u modifikaciji rutila TiO₂ (13,4 tež. %). Uzorak skupine 3 i 4 sadrže samo α titan (98 tež. % za Titankeramik 3 i 87,7 tež. % Titankeramik 4) i TiO (2 tež. % za Titankeramik 3 i 12,3 tež. % Titankeramik 4). Uzorak Titankeramik 5, pored α titana (92,8 tež. %) i TiO (3,1 tež. %) sadrži i manju količinu titanovog dioksida u modifikaciji rutila TiO₂ (4,1 tež. %), slično kao i uzorak Titankeramik 2. Difrakcijske slike uzoraka Titankeramik skupine 1 do 5 pregledno su prikazane na slici 90. Svi difraktogrami sadrže, isključivo, difrakcijske linije karakteristične za α -Ti (linije na 35, 38, 40 i 52,5 ° 2theta), TiO (linija na 43 ° 2theta) i TiO₂ (linija na 27,5 ° 2theta) te ne ukazuju na prisustvo kristalne faze keramike. Kako je prilikom XRD analize analizirana cjelokupna lomna površina uzorka, i kako je osjetljivost metode ispitivanja oko 1,5 tež. %, u ovom istraživanju je kao relevantan podatak uzeta XRD, a ne EDS analiza. U literaturi se navodi da Titankeramik keramika uglavnom pokazuje kohezivne lomove s ostatkom keramičke kristalne faze na lomnoj površini (164, 165, 167 – 169). Međutim, ti nalazi su utvrđeni samo EDS, a ne XRD analizom. Potrebna će biti daljnja istraživanja i dogovor oko referentne metode prije nego se može dati konačni odgovor na pitanje adhezivno/kohezivnog loma kod Titankeramik obložne keramike.

Initial Ti obložna keramika zadovoljila je ISO standard u svim skupinama osim uzoraka skupine 1 (Tablica 18.). To je očekivani rezultat s obzirom na to da površina uzoraka skupine 1 nije ni mehanički ni kemijski pripremljena za napečenje obložne keramike i time za ostvarivanje čvrste veze s osnovnom konstrukcijom. Za uzorke obložene Initial Ti obložnom keramikom Shapiro Wilkovim testom utvrđeno je da rezultati mjerenja vezne čvrstoće uzoraka slijede normalnu raspodjelu, a Levenovim je testom utvrđena homogenost varijanci rezultata mjerenja vezne čvrstoće pojedinih uzoraka. Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika u iznosima vezne čvrstoće između različito obrađenih uzoraka ($P < 0,05$) (Tablica 21.). *Post-hoc* HSD Tukeyev test pokazao je da tu razliku čine svi uzorci osim uzoraka skupine 3 i skupine 5 (Tablica 22.). Na osnovu provedene analize može se zaključiti da su na površini skupine 2 (samo pjeskareni), kao i kod Titankeramike, ostvareni značajno veći iznosi vezne čvrstoće u odnosu na ostale površine. Vrijednosti dobivene u istraživanju su također usporedive s literaturom, gdje Zinelis i sur. navode vrijednosti od 31 MPa, dok Papadopoulos i sur. navode nešto niže od 24 MPa (41, 170). SEM i EDS analiza spojnog mjesta također pokazuje karakteristično spajanje i prožimanje titana i keramike, kako je već spomenuto kod Duceratin Kiss keramike (Slike 48, 51, 54, 57). XRD analiza lomne površine pokazala je pronalazak kohezivnog loma kod uzoraka skupine 3 i 4, a adhezivnog (bez kristalne keramičke faze na lomnoj površini) u ostalim skupinama. Rietvelovim strukturnim utočnjavanjem izračunat je fazni sastav ispitivanih uzoraka (Slika 84. – 86.). Uzorak Initial Ti skupine 1 sadrži 95,4 tež. % α titana, 3,9 tež. % β Ti te 0,7 % titanovog oksida TiO. Uzorak skupine 2, pored α titana (74,2 tež. %) i TiO (4,8 tež. %) sadrži i značajnu količinu titanovog dioksida u modifikaciji rutila TiO₂ (21,1 tež. %). Sličan sastav pokazuje uzorak skupine 5 koji sadrži α titan (74,1 tež. %), TiO (3,1 tež. %) te titanov dioksid u modifikaciji rutila TiO₂ (22,8 tež. %). Uzorci skupine 3 i 4 pokazali su prisustvo značajne količine kristalne faze keramike: Initial Ti skupina 3 sadrži 80 tež. % keramike i 20 tež. % α Ti dok uzorak skupine 4 sadrži 30 tež. % keramike i 70 tež. % α Ti. Slika 83 prikazuje difrakcijske slike serije svih uzoraka Initial Ti iz koje je vidljivo da uzorci skupine 3 i 4 sadrže i dodatne kristalne faze pored difrakcijskih linija tipičnih za α titan (linije na 35, 38, 40 i 52.5 ° 2theta) te TiO (linija na 43 ° 2theta). Taj je nalaz u skladu i s rezultatima EDS analize koja još dodatno pokazuje prisustvo keramike i na uzorcima skupine 2 (Slika 67., 70., 73.). Može se zaključiti da vezno sredstvo Initial Ti bonder ostvaruje čvršću vezu s CP Ti/PM uzorcima nego ostala dva vezna sredstva korištena u ovom istraživanju.

Aritmetičke sredine i standardne devijacije rezultata mjerenja vezne čvrstoće za 5 skupina različito tretiranih uzoraka obloženih Initial Ti keramikom, Duceratin Kiss i Vita keramikom dane su u tablici 27. Najveći iznosi vezne čvrstoće ostvareni su na pjeskarenim površinama obloženim Initial Ti i Titankeramik keramikama te na pjeskarenoj površini s veznim sredstvom obloženoj Duceratin Kiss keramikom. Značajnost razlika u veznoj čvrstoći između tri uzorka s različitim obloženim keramikama procijenjena je *one-way* ANOVA testom (Tablica 28.). Značajnost razlike između svake skupine uzoraka procijenjena je *post-hoc* HSD Tukeyevim testom (Tablica 29.). Analiza varijance pokazala je da postoji statistički značajna razlika između dobivenih vrijednosti vezne čvrstoće triju vrsta obložne keramike, uz granične vrijednosti p 0,042. Međutim, *post hoc* Tukey HSD test nije pokazao značajnu razliku između veznih čvrstoća uzoraka triju vrsta obložne keramike. S obzirom na to da nije bilo razlike prema vrsti keramike, i kako je većina lomnih površina bila bez zaostale keramike (adhezivni lomovi), može se zaključiti da je kod CP Ti/PM materijala *locus minoris resistentiae* čvrstoće veze upravo veza oksidnog sloja s površinom osnovne konstrukcije, kao i kod CP Ti dobivenog konvencionalnim postupcima lijevanja, glodanja i erozijom iskrom. Nalaz još jednom potvrđuje zaključke Adachija i Kimure o važnosti kontrole debljine oksidnog sloja prilikom napečenja obložne keramike (31, 34).

Zbog svih navedenih činjenica odbacuje se 3. nulta hipoteza postavljena u ovom istraživanju koja navodi da se kvalitetnija veza ne ostvaruje s različitim tehnikama obrade površine metalne osnove konstrukcije u usporedbi s neobrađenom površinom.

Završno je učinjeno istraživanje korelacije hrapavosti s vrijednostima vezne čvrstoće za sve vrste obložnih keramika. Najveće vrijednosti hrapavosti kod uzoraka na koje je napečena obložna keramika pokazali su uzorci s pjeskarenom površinom. Kod uzoraka obloženih Initial Ti keramikom utjecaj hrapavosti na vrijednosti vezne čvrstoće je $r^2 - 60$ %, kod Titankeramik uzoraka $r^2 - 82$ %, dok kod Duceratin Kiss samo $r^2 - 35$ %. Nalaz se može objasniti većim utjecajem veznog sredstva (Tibonder) na kvalitetu veze između Duceratin Kiss obložne keramike i osnovne konstrukcije CP Ti/PM.

Važno je utvrditi i ograničenja provedenog istraživanja. Istraživanje se baziralo na ISO 9693 standardu i trotočkastom testu po Schwickerathu. Test je izabran zbog usporedivosti rezultata s istraživanjima drugih autora koji su koristili iste metode. Međutim, Anusavice i sur. kritizirali su trotočkasti test po Schwickerathu jer je najveće naprezanje uvijek na površini keramike i rezultira predvidljivim lomovima pod djelovanjem vlačne sile (171). Veliki problem svih savojnih testova je analiziranje naprezanja koja se događaju prilikom djelovanja sile. Hammad

i sur. dovode u pitanje valjanost savojnih testova jer odlamanje obložne keramike uvelike ovisi o modulu elastičnosti metala na koji je ona napečena (46). Autori navode da se legure s višim modulom elastičnosti opiru savijanju u većoj mjeri, zbog čega se zabilježe i veće vrijednosti vezne čvrstoće. Međutim, taj nedostatak savojnih testova je ispravljen u ISO 9693 uvođenjem koeficijenta k koji je funkcija debljine uzorka i modula elastičnosti materijala na koji je napečena obložna keramika (48). Sadeq i sur. koristili su dvoosovinski savojni test s brzinom trna od 0,25 mm/min (169). Međutim, njihovi rezultati usporedbe vrijednosti vezne čvrstoće između CP Ti i kontrolne skupine iz plemenite legure pokazali su slične relativne odnose u usporedbi s drugim istraživanjima gdje je CP Ti neovisno o načinu obrade pokazao niže vrijednosti od plemenitih legura (156 – 158). Cai i sur. koristili su modifikaciju dvoosovinskog savojnog testa te su zaključili da se vezna čvrstoća CP Ti i Vita Titankeramik obložne keramike može poboljšati izlaganjem površine CP Ti otopinama NaOH (172). Charalambide i sur. opisali su metodu ispitivanja kvalitete veze dvoslojnih sustava mjereći stupanj otpuštanja energije naprezanja (G_c vrijednost) (173). Takav način ispitivanja koristili su Suansuwan i sur. i Chung i sur. u svojim istraživanjima vezne čvrstoće titana i obložne keramike (165, 174, 175). Chung i sur. zaključili su da je metoda primjenjiva u ispitivanju kvalitete veze između obložne keramike i CP Ti (174). Rezultati istraživanja autora Suansuwan i sur. pokazali su značajno veće vrijednosti G_c za CP Ti na koji je napečena Vita Titankeramik obložna keramika s Goldbender veznim sredstvom nego kod Ni – Cr legure kao kontrolne skupine (165).

Sljedeće ograničenje ovog istraživanja nedostatak je provjere utjecaja temperature i vremena pečenja na veznu čvrstoću obložne keramike. Korišteni su isključivo protokoli i temperature pečenja koje su propisali proizvođači obložnih keramika (146 – 148). Međutim, prema Haagu i sur., mnogi proizvođači obložnih keramika, zbog relativno malog interesa tržišta za metal-keramičke sustave s osnovnom konstrukcijom iz titana, ne ulažu u razvoj i usavršavanje svojih proizvoda i proizvodnih postupaka (96). Pang i sur. podvrgnuli su uzorke lijevanog i glodanog CP Ti višestrukim ciklusima pečenja bez podizanja temperature napečenja (176). Njihovo istraživanje nije pokazalo da se povećanjem broja ciklusa pečenja poboljšava veza između CP Ti i obložne keramike. Sommer i sur. međutim navode da se povećanjem temperature pečenja pokazuje tendencija povećanju vrijednosti vezne čvrstoće (177). To objašnjavaju povećanjem savojne čvrstoće obložne keramike zbog veće temperature pečenja te navode da je izuzetno važno držati što višom temperaturu napečenja obložne keramike. To treba uzeti sa zadržkom jer su Adachi i sur. i Kimura i sur. naveli da ako temperature napečenja budu više od 900 °C, odnosno 750 °C, dolazi do stvaranja predebelog oksidnog sloja (*alfa case*) koji je slabo vezan

za površinu metalne osnove (31, 34). Tróia i sur. navode da peći za napečenje obložne keramike nisu precizne u pokazivanju i održavanju predprogramiranih temperatura pečenja, dok Haag i sur. smatraju da su potrebna daljna istraživanja o pouzdanosti peći koje se koriste u zubotehničkim laboratorijima na niskim temperaturama napečenja obložnih keramika za titan (96, 168).

U sklopu ovog istraživanja istražile su se vezne čvrstoće tri dostupne obložne keramike za napečenje na metalnu osnovu konstrukcije iz CP Ti (Initial Ti, Duceratin Kiss i Titankeramik). Na tržištu je dostupan puno veći broj obložnih keramika za titan od kojih neke pokazuju veće, a neke manje vrijednosti vezne čvrstoće u usporedbi s obložnim keramikama korištenim u ovom istraživanju. Noritake Super Porcelain Ti-22 (Kuraray Noritake Dental Inc. Tokio, Japan) pokazuje visoke vrijednosti vezne čvrstoće u više istraživanja (155, 177 – 179). Zinelis i sur. u usporedbi osam vrsta obložnih keramika za titan dobivaju vrijednosti vezne čvrstoće Noritake Super Porcelain Ti-22 niže u odnosu na vrijednosti za Initial Ti, Duceratin Kiss, a više od Titankeramik obložne keramike (41). Isto istraživanje navodi i vrijednosti vezne čvrstoće za Triceram (Esprident – Dentaurum, Ispringen, Njemačka) obložnu keramiku između Initial Ti, Duceratin Kiss koji pokazuju veće vrijednosti i Titankeramik koji pokazuje manje vrijednosti vezne čvrstoće. Također su pokazali da TiKrom (Orotig, Verona, Italy) obložna keramika pokazuje izrazito visoke vrijednosti vezne čvrstoće (45 MPa) koje su usporedive i s vrijednostima vezne čvrstoće obložnih keramika na plemenitim i neplemenitim legurama (156 – 158). U ovom istraživanju ispitivane su samo najčešće korištene obložne keramike dostupne na hrvatskom tržištu.

Uvjeti okoliša prilikom napečenja nisu uzeti u obzir kao varijabla u istraživanju. Atsü i sur. pokazali su da napečenjem obložne keramike u atmosferi argona vrijednosti vezne čvrstoće rastu. To objašnjavaju smanjenjem i kontrolom rasta oksidnog sloja na površini CP Ti (156). Interesantno bi bilo istražiti utjecaj povećanja temperature napečenja koje predlažu Sommer i sur., ali u atmosferi argona gdje se može kontrolirati rast oksidnog sloja koji nastaje pri višim temperaturama pečenja (156, 177). Zhang i sur. svoje istraživanje temelje na nedovoljnom oksidiranju površine glodanog CP Ti u odnosu na lijevani te su istražili utjecaj prethodnog produljenog oksidiranja površine na 5 različitih temperatura ispod 800 °C (180). Zaključak istraživanja je da oksidacija od 3 min na 750 °C pokazuje najveće vrijednosti vezne čvrstoće. Ipak, to istraživanje treba uzeti sa zadržkom zbog toga što se oksidacija na povišenoj temperaturi odvijala u vakuumu, što dovodi u pitanje sam koncept oksidacije. Također, vrijednosti koje su zabilježene (maks. $36,99 \pm 3,92$ MPa) su usporedive, ako ne i niže od

vrijednosti koje su dobivene u ovom i drugim istraživanjima u kojima nije korištena produljena oksidacija kao način obrade površine.

U ovoj je studiji istražen utjecaj triju vrsta obrada površina (pjeskarenje Al_2O_3 , vezno sredstvo i HCl) i jedna kombinacija (pjeskarenje Al_2O_3 i vezno sredstvo), dok su u literaturi opisane i druge vrste obrade površine. Rammerlsberg i sur. koristili su Rocatec obradu površine osnovne konstrukcije, gdje dolazi do inkluzije SiO_2 na površini CP Ti, te su rezultati pokazali povećanje vrijednosti vezne čvrstoće kod Titankeramik i Duceratin Kiss obložnih keramika u usporedbi s površinom koja nije bila podvrgnuta toj vrsti obrade (163). Könönen i sur. navode da oblaganje površine titana srebrom dovodi do povećanja vrijednosti vezne čvrstoće, te do povećanja kohezivnih u odnosu na adhezivne lomove, što također indirektno pokazuje poboljšanje kvalitete veze između osnovne konstrukcije iz CP Ti i obložne keramike (33). Oshida i sur. istražili su utjecaj nitridacije površine, te korištenja veznog sredstva koje sadržava zlato (181). Zaključili su da jednoslojna nitridacija ili nitridacija u kombinaciji s dodatkom kroma pokazuje obećavajuće rezultate i može se uzeti u obzir kao način obrade površine osnovne konstrukcije za poboljšanje veze između CP Ti i obložne keramike. U istraživanju Ozcana i sur. magnetnim nanošenjem silicija na površinu CP Ti postignute su veće vrijednosti vezne čvrstoće kod Duceratin Kiss, dok kod Triceram obložne keramike postupak nije imao utjecaja na vrijednosti vezne čvrstoće (164). Utjecaj djelovanja 50 % NaOH – 10 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ istražili su Tróia i sur. te zaključili da takav način obrade površine pokazuje rezultate vezne čvrstoće veće od uzoraka koji nisu podvrgnuti tom djelovanju, te također veći postotak kohezivnog od adhezivnog loma što također ide u prilog tezi da je došlo do ostvarivanja kvalitetnije veze između CP Ti i obložne keramike (168).

U ovom istraživanju većinom su zabilježeni adhezivni lomovi između metalne osnove uzoraka CP Ti/PM i obložnih keramika, dok kliničke studije navode da je učestalost kohezivnih lomova veća u odnosu na adhezivne (182). Autori kliničkih studija zaključuju da funkcijska trajnost metal-keramičkih radova s osnovom iz CP Ti ne ovisi samo o vezi između metalne osnove konstrukcije i obložne keramike nego i o drugim čimbenicima, kao rukovanju u zubotehničkom laboratoriju, pridržavanju preporučene procedure slojevanja i već spomenute kontrole temperature pečenja. U kliničkoj studiji Heya i sur. iz 2014. godine promatrano je šestogodišnje preživljenje 41 metal-keramičke krunice s metalnom osnovom konstrukcije iz CP Ti koje su proizvedene za 21 pacijenta (183). Autori su pronašli komplikacije kod 32,2 % nadomjestaka te ukupno preživljenje od 91,3 %. Kako se odlamanje obložne keramike pokazalo kao glavni uzrok nastajanja komplikacija, zaključili su da je klinički uspjeh metal-keramičkih

nadomjestaka s metalnom osnovom iz CP Ti pokazao loše rezultate i potrebni su daljni koraci u poboljšavanju kliničke primjenjivosti takvih nadomjestaka.

U ovom istraživanju po prvi je puta provedeno standardizirano ispitivanje bitnih kvalifikacija materijala dobivenog postupcima proizvodnje PM za metal-keramičke nadomjeske: mehaničkih svojstava, vezne čvrstoće, te usporedbe različitih načina obrade površine osnovne konstrukcije. Rezultati te *in vitro* studije su klinički primjenivi, iako su potrebna daljnja istraživanja primjene materijala dobivenog ovim načinom u kliničkoj dentalnoj medicini, posebice dugoročne kemijske stabilnosti u uvjetima usne šupljine te biološkog odgovora tkiva na izloženost tom materijalu. Također, potrebna su daljna ispitivanja u definiranju optimalnog načina obrade površine osnovne konstrukcije iz CP Ti/PM kako bi se još više poboljšala čvrstoća veze i smanjile moguće kliničke komplikacije.

5. ZAKLJUČCI

Unutar ograničenja ovoga istraživanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

1. Mehanička svojstva uzoraka CP Ti/PM [Youngov modul elastičnosti (E) – 104,2 GPa, konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) – 502,99 MPa, vlačna čvrstoća (R_m) – 697,46 i tvrdoća po Vickersu (HV 0,1) – 167] usporediva su s konvencionalno proizvedenim CP Ti te zadovoljavaju mehaničke uvjete za korištenje u kliničkoj praksi.
2. Vrijednosti vezne čvrstoće između obložne keramike i površine uzoraka iz CP Ti/PM zadovoljavaju uvjete iz ISO 9693, osim za Initial Ti skupine 1 te Titankeramik skupine 1, 3 i 5 obložnih keramika.
3. Vrijednosti vezne čvrstoće između obložne keramike i površine uzoraka iz CP Ti/PM usporedive su te u nekim slučajevima veće u odnosu na konvencionalno proizvedeni CP Ti lijevanjem, glodanjem i erozijom iskrom, međutim i dalje su niže u odnosu na plemenite i druge neplemenite legure.
4. Za Duceratin Kiss obložnu keramiku optimalan način obrade površine uzoraka CP Ti/PM uključuje pjeskarenje s česticama Al_2O_3 i nanošenje veznog sredstva. Taj postupak u skladu je s uputama proizvođača. Za Initial Ti i Titankeramik obložne keramike optimalan način obrade površine uzoraka CP Ti/PM uključuje samo pjeskarenje s česticama Al_2O_3 . Uvjete iz standarda ISO 9693 zadovoljavaju i postupci obrade površine uzoraka preporučeni od strane proizvođača za obje obložne keramike.
5. CP Ti dobiven postupcima CIP i HVP PM može se koristiti u izradi osnovnih konstrukcija metal-keramičkih nadomjestaka u fiksnoj protetici.

6. LITERATURA

1. Anusavice KJ. Phillips' Science of Dental Materials. 11th ed. St. Louis: Saunders, An Imprint of Elsevier, 2003.
2. Zandparsa R. Latest biomaterials and technology in dentistry. *Dent Clin North Am.* 2014;58(1):113-34.
3. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont.* 2014;6(2):138-45.
4. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater.* 2011;27(1):83-96.
5. Ringgenberg RA. Aesthetics and biocompatibility: strong, electroformed, pure gold for PFM crowns and bridges. *Dent Today.* 2000;19(8):80-3.
6. Contrepolis M, Soenen A, Bartala M, Laviolle O. Marginal adaptation of ceramic crowns: a systematic review. *J Prosthet Dent.* 2013;110(6):447-54.
7. Mehulić K, Schauerl Z, Lauš-Šošić M. Effect of Metal Surface Treatment on Bond Strength of Metal-ceramic Prosthodontic Appliances. *Strojarstvo.* 2006;48(1):157-61.
8. Lynch CD, O'Sullivan VR, McGillicuddy CT. Pierre Fauchard: the 'father of modern dentistry'. *Br Dent J.* 2006;201(12):779-81.
9. Johnston JF, Dykema RW, Cunningham DM. Porcelain veneers bonded to gold castings: a progress report. *J Prosthet Dent.* 1958;8(1):120-2.
10. Freese AS. Porcelain fused to iridio-platinum crowns. *J Prosthet Dent.* 1959;9(5):847-50.
11. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent.* 1996;75(1):18-32.
12. Weinstein AB, Weinstein LK, inventor. Fused porcelain-to-metal teeth. United States patent 3052982, 1962 Sep 11.
13. Weinstein M, Weinstein AB, inventor. Porcelain-covered metal reinforced teeth. United States patent 3052983 A. 1962 Sep 11.
14. Živko-Babić J, Jerolimov V. Metali u stomatološkoj protetici. 1st ed. Zagreb: Školska knjiga, 2005.
15. Adell R, Eriksson B, Lekholm U, Branemark PI, Jemt T. A long-term follow-up study of osseointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaw. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 1990; 5(4):347-59.
16. Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S, Ida K. An application of pure titanium to the metal porcelain system. *Dent Mater J.* 1983;2(2):210-9.
17. Ida K, Tani Y, Tsutsumi S, Togaya T, Nambu T, Suese K. Clinical application of pure titanium crowns. *Dent Mater J.* 1985;4(2):191-5.

18. Behr M, Zeman F, Baitinger T, Galler J, Koller M, Handel G, Rosentritt M. The clinical performance of porcelain-fused-to-metal precious alloy single crowns: chipping, recurrent caries, periodontitis, and loss of retention. *Int J Prosthodont.* 2014;27(2):153-60.
19. Mehulić K. Keramički materijali u stomatološkoj protetici. 1st ed. Zagreb: Školska knjiga, 2010.
20. Lauš Šošić M. Utjecaj obrade površine metala na veznu čvrstoću metal – keramike [master thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet; 2007.
21. Wang CC, Hsu CS. The bonding mechanisms of base metals for metal-ceramic crown microstructure analysis of bonding agent and gold bond between porcelain and base materials. *Kaohsiung J Med Sci.* 1996;12(3):326-38.
22. Mehulić K, Laus-Sosić M. Metal-ceramic bond: how to improve? *Minerva Stomatol.* 200;58(7-8):367-73.
23. Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hämmerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. *Clin Oral Implants Res.* 2007;18(Suppl 3):86-96.
24. Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *Dent Mater.* 2012;28(1):102-11.
25. Sailer I, Gottnerb J, Kanelb S, Hammerle CH. Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses: a 3-year follow-up. *Int J Prosthodont.* 2009;22(6):553-60.
26. Kunzelmann KH, Kern M, Prospiech P, Mehl A, Frankenberger R, Reiss B, Wiedhahn K. *Vollkeramik auf einen Blick*, 2nd ed. Ettlingen, Njemačka: Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V., 2006.
27. Kelly JR. Dental ceramics: Current thinking and trends. *Dent Clin North Am.* 2004;48(2):513-30.
28. Rasmussen ST, Ngaji-Okumu W, Boenke K, O'Brien WJ. Optimum particle size distribution for reduced sintering shrinkage of a dental porcelain. *Dent Mater.* 1997;13(1):43-50.
29. http://heraeus-heraceram.com/media/bilder/03_heraceram_sun/02_verarbeitung_1/02_standard_schichtung_1/heraceram-sun_standard-schichtung_erster_opakerauftrag.jpg

30. Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary fixed prosthodontics. 4th ed. St. Louis: Mosby – Elsevier, 2006.
31. Adachi M, Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res.* 1990;69(6):1230-5.
32. Lautenschlager PE, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J.* 1993; 43(3):245-53.
33. Könönen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. *J Dent Res.* 2001;3(8):848-53.
34. Kimura H, Horng, CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent. Mater J.* 1990;9(1):91–9.
35. Akagi K, Okamoto Y, Matsuura T, Horibe T. Properties of test metal ceramic titanium alloys. *J Prosthet Dent.* 1992;68(3):462-7.
36. Hautaniemi JA, Hero H. Effect of crystalline leucite on porcelain bonding on titanium. *J Am Ceram Soc.* 1991;74(6):1449-51.
37. Hautaniemi JA, Hero H, Juhanoja JT. On the bonding of porcelain on titanium. *J Mater Sci.* 1992;3(3):186-91.
38. Esquivel FJ, Chai J, Wozniak TW. The physical properties of low-fusing porcelain for titanium. *Int J Prosthodont.* 1996;9(6):563-71.
39. Esquivel FJ, Chai J, Wozniak TW. Color stability of low-fusing porcelain for titanium. *Int J Prosthodont.* 1995;8(5):479-85.
40. Razzog EM, Lang RB, Russel MM, May BK. A comparison of color stability of conventional and titanium dental porcelain. *J Prosthet Dent.* 1994;72(5):453-6.
41. Zinelis S, Barmpagadaki X, Vergos V, Chakmakchi M, Eliades G. Bond strength and interfacial characterization of eight low fusing porcelains to cp Ti. *Dent Mater.* 2010;26(3):264-73.
42. O'Brien WJ. Dental materials and their selection. 3rd ed. Chicago: Quintessence, 2002.
43. Borom MP, Pask JA. Role of “adherence oxides” in the development of chemical bonding at glass-metal interfaces. *J Am Ceram Soc.* 1966;49(1):1-6.
44. Brantley WA, Cai Z, Papazoglou E, Mitchell JC, Kerber SJ, Mann GP, Barr TL. X-ray diffraction studies of oxidized high-palladium alloys. *Dent Mater.* 1996;12(6):333-41.
45. O'Brien WJ. Cohesive plateau theory of porcelain bonding. In: Yamada HN, Grenoble PB, editors. Dental porcelain: State of the art. Los Angeles: University of Southern California School of Dentistry, 1977.

46. Hammad IA, Talic YF. Designs of bond strength tests for metal-ceramic complexes: review of the literature. *J Prosthet Dent.* 1996;75:602-8.
47. Carter JM, Al-Mudafar J, Sorensen SE. Adherence of nickel-chromium alloy and porcelain. *J Prosthet Dent.* 1979;41(2):167-72.
48. International Organisation for Standardization. Dentistry – Compatibility testing - Part 1: Metal-ceramic systems. ISO 9693-1. Geneva, Switzerland: ISO;2012.
49. Mackert JR Jr, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW. Measurement of oxide adherence to PFM alloys. *J Dent Res.* 1984;63(11):1335-40.
50. Peregrina A, Schorr BL, Eick JD, Robinson SJ, Feil PH. Measurement of oxide adherence to silver-free high palladium alloys. *Int J Prosthodont.* 1992;5(2):173-8.
51. Shell JS, Nielsen JP. Study of bond strength of dental porcelain fired to metal. *J Dent Res.* 1966;45(4):32-6.
52. Anthony DH, Burnett AP, Smith DL, Brooks MS. Shear test for measuring bonding in cast gold alloy-porcelain composites. *J Dent Res.* 1970;49(1):27-33.
53. McLean JW, Sced IR. Bonding of dental porcelain to metal. II. The base metal alloy/porcelain bond. *Trans J Br Ceram Soc.* 1973;72:235-8.
54. Hammad IA, Goodkind RJ, Gerbrich WW. A shear test for the bond strength of ceramometals. *J Prosthet Dent.* 1987;58(4):431-7.
55. Hammad IA, Stein RS. A qualitative study for the bond and color of ceramometals. Part I. *J Prosthet Dent.* 1990;63(6):643-53.
56. Stacey GD. A shear stress analysis of the bonding of porcelain veneers to enamel. *J Prosthet Dent.* 1993;70(5):395-402.
57. Schmitz K, Schulmeyer M. Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. *Dent Labor.* 1975;23(3):1416-20.
58. Susz CP, Meyer JM, Payan J, Stoian M, Sanchez J. Effect of treatments preceding porcelain baking on the strength of the ceramic-metal bond. *SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd.* 1980;90(5):393-404.
59. Anusavice KJ, Ringle RD, Fairhurst CW. Bonding mechanism evidence in a ceramic-nonprecious alloy systems. *J Biomed Mater Res.* 1977;11(5):701-9.
60. Sced IR, McLean JW. The strength of metal-ceramic bonds with base metals containing chromium. A preliminary report. *Br Dent J.* 1972; 132(6):232-4.
61. Wight TA, Bauman JC, Pelleu GB Jr. An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy. *J Prosthet Dent.* 1977;37(5):570-7.

62. Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3rd ed. New York: Springer, 2007.
63. <http://www.xos.com/techniques/xrd/>
64. <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
65. <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>.
66. Popović J. Ugradnja odabranih dopanada u strukturu mulita, ganita i indijevog oksida [doctoral thesis]. Zagreb: Prirodoslovno – matematički fakultet; 2008
67. International Organisation for Standardization. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters. ISO 4287. Geneva, Switzerland: ISO;2009.
68. http://www.fsb.unizg.hr/elemtroj/pdf/design/2007/hrapavost_tehnickih_povrsina.pdf
69. <http://marjan.fesb.hr/~djelaska/documents/ES-skripta-760.pdf>
70. Grimaudo NJ. Biocompatibility of nickel and cobalt dental alloys. Gen Dent. 2001;49(5):498-503.
71. Levi L, Barak S, Katz J. Allergic reactions associated with metal alloys in porcelain-fused-to-metal fixed prosthodontic devices – A systematic review. Quintessence Int. 2012;43(10):871-7.
72. International Organisation for Standardization. Dentistry – Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances ISO 22674. Geneva, Switzerland: ISO;2008
73. Jorge JR, Barão VA, Delben JA, Faverani LP, Queiroz TP, Assunção WG. Titanium in Dentistry: Historical Development, State of the Art and Future Perspectives. J Indian Prosthodont Soc. 2013;13(2):71-7.
74. <http://online.publicationprinters.com/launch.aspx?eid=08c598a4-0676-4531-abe6-e5bc178149d5>
75. Emsley J. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. 1st ed. New York: Oxford University Press, 2001.
76. <http://www.periodni.com/hr/ti.html>
77. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/597135/titanium-Ti>
78. http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium#mediaviewer/File:Titan-crystal_bar.JPG
79. Stamenković D. Stomatološki materijali, knjiga 2. 1st ed. Beograd: Stomatološki fakultet u Beogradu. 2012.

80. Hampel CA. The encyclopedia of the chemical elements. 1st ed. New York: Reinhold Book Corp, 1968.
81. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2014-timin.pdf>.
82. Donachie MJ Jr. Titanium: A Technical guide. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2000.
83. <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/ecopro/rosuzuki/gakkai/00gakkai/TiMgf2.gif>
84. <http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/Docs/TiFacts.pdf>
85. ASTM B265-13ae1, Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
86. Titanium Alloys – Classifications. Metallurgy of titanium [homepage on the Internet]. c2014 [updated 2013 Jun 11; cited 2014 April 27]. Available from <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1218>
87. Gosavi S, Gosavi S, Alla R. Titanium: A Miracle Metal in Dentistry. Trends Biomater Artif Organs. 2013;27(1):42-6.
88. Bernard GW, Carranza FA, Jovanovic SA, editors. 3rd ed. Biological Aspects of Dental Implants – Clinical periodontology. Philadelphia: Saunders, 1996.
89. http://en.wikipedia.org/wiki/Osseointegration#mediaviewer/File:Osseointegration_Histology.jpg
90. Buehler WJ, Gilfrich JW, Wiley R C. Effects of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi. J Appl Phys. 1963;34(5):1475–77.
91. Santoro M. Pseudoelasticity and thermoelasticity of nickel – titanium alloys: A clinically oriented review. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 2001;119(6):587-93.
92. Kusy RP. A review of contemporary archwires: their properties and characteristics. Angle Orthod. 1997;67(3):197-208.
93. Thompson SA. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. Int Endod J. 2000;33(4):297-310.
94. <http://oacds.blogspot.com/p/protaper-technique-shaping-future-of.html>
95. Özcan M, Hämmerle C. Titanium as a Reconstruction and Implant Material in Dentistry: Advantages and Pitfalls. Materials. 2012;5(9):1528-45.

96. Haag P, Nilner K. Bonding between titanium and dental porcelain: A systematic review. *Acta Odontol Scand.* 2010;68(3):154-64.
97. Kikuchi M, Okuno O. Machinability evaluation of titanium alloys. *Dent Mater J.* 2004;23(1):37-45.
98. Andersson M, Bergman B, Bessing C, Ericson G, Lundquist P, Nilson H. Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. *Acta Odontol Scand.* 1989;47(5):279-86.
99. Henriksson K, Jemt T. Evaluation of custom-made pro-cera ceramic abutments for single-implant tooth replacement: a prospective 1-year follow-up study. *Int J Prosthodont.* 2003;16(6):626-30.
100. Abduo J. Fit of CAD/CAM implant frameworks: a comprehensive review. *J Oral Implantol.* 2014;40(6):758-66.
101. Iseri U, Ozkurt Z, Kazazoglu E. Shear bond strengths of veneering porcelain to cast, machined and laser-sintered titanium. *Dent Mater J.* 2011;30(3):274-80.
102. <http://www.medicalexpo.com/prod/bego/induction-dental-laboratory-casting-machines-centrifugal-71490-481578.html>
103. http://www.datron.com/images/accessories/High_Speed_Spindle/High_Speed_Spindle_CNC_Machine.jpg
104. Gill RA, Smid P, Krar FS. *Technology of Machine Tools.* 6th ed. New York: McGraw-Hill Higher Education. 2005.
105. Yang X, Liu CR. Machining Titanium and Its Alloys. *Mach Sci Technol.* 1999;3(1):107-139.
106. Kuriakose Sh, Shunmugam MS. Characteristics of Wire-electro Discharge Machined Ti6Al4V Surface. *Mater Lett.* 2004;58(17):2231-7.
107. Mohd Abbas N, Solomon DG, Bahari F. A Review on Current Research Trends in Electrical Discharge Machining (EDM). *Int J Mach Tool Manu.* 2007;47(7):1214-28.
108. Sreenivsan KS, Kathiresan S, Premkumar DA, Nandakumar C. Study of process parameters in EDM using Grey relational analysis. *J Mech and Civ Eng.* 2014;4(S.I.4):74-88.
109. Jo JL. Spark erosion process: An overview. *J Dent Impl.* 2011;1(1):2-6.

110. Kucukturk G, Cogun C. A new method for machining electrically nonconductive workpieces using electric discharge machining technique. *Mach Sci Technol.* 2010;14(2):189-207.
111. http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/wire-edm-electrical-discharge-machine-27150-3691781.jpg
112. http://www.jmarkhuckabee.com/images/EDM/EDM_Parts3.jpg
113. Van Roekel NB. Electrical discharge machining in dentistry. *Int J Prosthodont.* 1992;5(2):114-21.
114. Yamaki K, Kataoka Y, Ohtsuka F, Miyazaki T. Micro-CT evaluation of in vivo osteogenesis at implants processed by wire-type electric discharge machining. *Dent Mater J.* 2012;31(3):427-32.
115. Rubeling G. Funkenerosion in der zahntechnik moglichkeiten und grezen. *Dent Labor.* 1982;30:1697-702.
116. Windeler AS., inventor. Method of Fabricating a Dental Prosthesis. United States Patent 4363627, 1982 Dec 14.
117. European Powder Metallurgy Association: Introduction to powder metallurgy: The process and its products [homepage on the Internet]. c2014 [updated 2014 Dec 27; cited 2014 Dec 27]. Available from www.epma.com/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=247&Itemid=216.
118. Bolzonio L, Ruiz-Navasa EM, Neubauerb E, Gordoia E. Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders. *Mater Chem Phys.* 2012;131(3):672–9.
119. Bose A, Eisen WB. *Hot Consolidation of Powders & Particulates.* 1st ed. Princeton; Metal Powder Industries Federation; 2003.
120. Black JT., Kohser RA. *DeGarmo's Materials and Processes in Engineering.* 10th ed. Hoboken, Wiley. 2007.
121. <http://www.epma.com/powder-metallurgy-economic-advantages>
122. German RM. *Powder metallurgy science.* 2nd ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.
123. http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/Why_Powder_Metallurgy
124. Kostornov AG, Fushchich OI. Sintered antifriction materials. *Powder Metall Met C+.* 2007;46(9-10):503–12.

125. Yu CJ, Eifert HH, Banhart J, Baumeister J. Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications. *Mater Res Innovat.* 1998;2(3):181-8.
126. Mantell CL. Electrodeposition of Powders for Powder Metallurgy. *J. Electrochem. Soc.* 1959;106(1): 70-4.
127. Nikolić DN, Vaštag DD, Maksimović MV, Branković G. Morphological and crystallographic characteristics of lead powder obtained by electrodeposition from an environmentally friendly electrolyte. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2014;24(3):884–92.
128. Upadhyaya GS. *Powder Metallurgy Technology.* 1st ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002.
129. Froes FH, Eylon D. Powder Metallurgy of Titanium Alloys. *Int Mater Rev.* 1990;35(1):162-184.
130. Froes FH, Gungor MN, Imam AM, Cost-affordable titanium: The component fabrication perspective. *JOM.* 2007;59(6):28-31.
131. Froes FH. Titanium Powder Metallurgy: A Review - Part 1. *Adv Mater Process.* 2012;170(9):16-22.
132. Froes FH. Titanium Powder Metallurgy: A Review - Part 2. *Adv Mater Process.* 2012;170(10):26-9.
133. Bolzoni L, Ruiz-Navas EM, Gordo E. Powder metallurgy CP-Ti performances: Hydride–dehydride vs Sponge. *Mater Design.* 2014;60(1):226–32.
134. McCracken C. Production of fine titanium powders via the Hydride-Dehydride (HDH) process. *PIM International.* 2008;2(2):55-7.
135. Developments in Titanium P/M [homepage on the Internet]. c2014 [updated 2012 Oct 14; cited 2014 Sept 7]. Available from http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_10_14475_394.pdf
136. Fujii H, Fujisawa K, Takahashi K, Yamazaki T. Development of Low Cost Powder Metallurgy Process of Titanium Alloy Products. *Nippon Steel Tech Rep.* 2002;85(SI1):77-81.
137. Mangano F, Chambrone L, van Noort R, Miller C, Hatton P, Mangano C. Direct metal laser sintering titanium dental implants: a review of the current literature. *Int J Biomater.* 2014;2014(1):461-534.

138. Ebel T. Titanium and titanium alloys for medical applications: opportunities and challenges. *PIM International*. 2008;2(2):21-30.
139. Oda Y. A method of preparing dental prosthetics using powder metallurgy. Application of sintered titanium alloys. *Shika Zairyo Kikai*. 1984;3(3):376-400.
140. Oda Y, Ueno S, Kudoh Y. An application of powder metallurgy to dentistry. *Bull Tokyo Dent Coll*. 1995;36(4):175-82.
141. Doi H, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Application of sintered titanium alloys to metal denture bases: a study of titanium powder sheets for complete denture base. *Bull Tokyo Dent Coll*. 2001;42(1):35-43.
142. Oda Y, Nakanishi K, Sumii T. A study of the method of making dental prosthetic appliances by sintered titanium alloys: effect of copper powder content on properties of sintered titanium alloy. *Bull Tokyo Dent Coll*. 1990;31(1):47-52.
143. Eriksson M, Andersson M, Carlström E. Titanium dental copings prepared by a powder metallurgy method: a preliminary report. *Int J Prosthodont*. 2004;17(1):11-6.
144. Wu J, Gao B, Tan H, Chen J, Tang CY, Tsui CP. A feasibility study on laser rapid forming of a complete titanium denture base plate. *Lasers Med Sci*. 2010;25(3):309-15.
145. <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>
146. http://www.gcamerica.com/lab/products/GC_Initial/Ti/TechManualTI.pdf
147. [http://www.degudent.de/Kommunikation_und_Service/Download/Keramik/Direktvertrieb/Duceratin_Kiss/Duceratin_Kissmultilingual.pdf /](http://www.degudent.de/Kommunikation_und_Service/Download/Keramik/Direktvertrieb/Duceratin_Kiss/Duceratin_Kissmultilingual.pdf/)
148. <https://www.vita-zahnfabrik.com/Products/Veneering-Materials/Veneering-Porcelain/en/TITANKERAMIK-282,27568,15574.html>
149. http://www.thyssenkrupp.ch/documents/Titan_Grade_4_A.pdf
150. [http://www.bego-medical.com/fileadmin/templates/_service/out.php?pdf=de_16986_0001_ga_en.pdf&id=97.](http://www.bego-medical.com/fileadmin/templates/_service/out.php?pdf=de_16986_0001_ga_en.pdf&id=97)
151. Zinelis S. Surface and elemental alterations of dental alloys induced by electro discharge machining (EDM). *Dent Mater*. 2007;23(5):601-7.
152. Ntasi A, Mueller WD, Eliades G, Zinelis S. The effect of Electro Discharge Machining (EDM) on the corrosion resistance of dental alloys. *Dent Mater*. 2010;26(12):e237-45.
153. Zinelis S, Al Jabbari YS, Thomas A, Silikas N, Eliades G. Multitechnique characterization of CP Ti surfaces after electro discharge machining (EDM). *Clin Oral Investig*. 2014;18(1):67-75.

154. Inan O, Acar A, Halkaci S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006;78(2):393-400.
155. Acar A, Inan O, Halkaci S. Effects of airborne-particle abrasion, sodium hydroxide anodization, and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007;82(1):267-74.
156. Atsü S, Berksun S. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. *J Prosthet Dent.* 2000;84(5):567-74.
157. Fischer J, Zbären C, Stawarczyk B, Hämmerle CH. The effect of thermal cycling on metal-ceramic bond strength. *J Dent.* 2009;37(7):549-53.
158. Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H, Sperener F, Schafer A. Bond strength of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test. *J Appl Biomater.* 1995;6(1):55-64.
159. Yoda M, Konno T, Takada Y, Iijima K, Griggs J, Okuno O et al. Bond strength of binary titanium alloys to porcelain. *Biomaterials.* 2001;22(12):1675-81.
160. Lin MC, Tung KL, Lin SC, Huang HH. Bonding of dental porcelain to non-cast titanium with different surface treatments. *Dent Mater J.* 2012;31(6): 933-40.
161. Moormann A, Wehnert L, Kessler K, Freesmayer W, Radlanski R. Haftfestigkeit des Titan-Keramik. Verbunds in Abhängigkeit von der Anzahl der Temperaturwechsel im Thermocyclingverfahren. *Dtsch Zahnärztl Z.* 2000;5(1):34-7.
162. Tróia MG Jr, Henriques GE, Nóbilo MA, Mesquita MF. The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy. *Dent Mater.* 2003 Dec;19(8):790-6.
163. Rammelsberg P, Aschl I, Pospiech P. Verbundfestigkeit niedrigschmelzender Keramiken zu Titan unter Berücksichtigung der Oberflächenkonditionierung. *Dtsch Zahnärztl Z.* 1998;53(2):200-3.
164. Ozcan I, Uysal H. Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium-ceramic to titanium. *Dent Mater.* 2005;21(8):773-9.
165. Suansuwan N, Swain MV. Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy. *J Dent.* 2003;31(7):509-18.
166. Curtis JG, Dossett J, Prihoda TJ, Teixeira EC. Effect of Bonding Agent Application Method on Titanium-Ceramic Bond Strength. *J Prosthodont.* 2014 Oct 14. doi: 10.1111/jopr.12234. [Epub ahead of print]

167. Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomater.* 2001;22(9):979-86.
168. Tróia MG Jr, Henriques GE, Mesquita MF, Fragoso WS. The effect of surface modifications on titanium to enable titanium-porcelain bonding. *Dent Mater.* 2008;24(1):28-33.
169. Sadeq A, Cai Z, Woody RD, Miller AW. Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2003;90(1):10-7.
170. Papadopoulos TD, Spyropoulos KD. The effect of a ceramic coating on the cpTi-porcelain bond strength. *Dent Mater.* 2009;25(2):247-53.
171. Anusavice KJ, De Hoff PH, Fairhurst CW. Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. *J Dent Res* 1980;59(3):608-13.
172. Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials.* 2001;22(9):979-86.
173. Charalambides PG, Lund J, Evans AG, McMeeking RM. A test specimen for determining the fracture resistance of bimaterial interfaces. *J Appl Mech.* 1989;56(1): 77-82.
174. Chung HGP, Swain MV, Mori T. Evaluation of the strain energy release rate for the fracture of titanium – porcelain interfacial bonding. *Biomaterials* 1997;18(23):1553-7.
175. Suansuwan N, Swain MV. New approach for evaluating metal – porcelain interfacial bonding. *Int J Prosthodont* 1999;12(6):547-52.
176. Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent.* 1995;73(1):17-25.
177. Sommer MC, Schwickerath H, Marx R, Witt G. Mechanical strength of ceramic materials for fusing on titanium restorations. *Dtsch Zahnarztl Z.* 1999;46(11):746-9.
178. Carlsson R. Dental porcelain for titanium. Report TU 7773. Göteborg, Sweden: Swedish Ceramic Institute, IVF; 2002.
179. Papadopoulos TD, Spyropoulos KD. The effect of a ceramic coating on the cpTi-porcelain bond strength. *Dent Mater.* 2009;25(2):247-53.
180. Zhang CC, Ye JT, Zhang YP, Liao JK, Li BH. Effect of titanium preoxidation on wrought pure titanium to ceramic bond strength. *J Prosthet Dent.* 2013;109(2):106-12.
181. Oshida Y, Fung LW, Isikbay SC. Titanium-porcelain system. Part II: Bond strength of fired porcelain on nitrided pure titanium. *Biomed Mater Eng.* 1997;7(1):13-34.

182. Haag P, Nilner K. Questions and answers on titanium-ceramic dental restorative systems: a literature study. *Quintessence Int.* 2007;38(1):e5-13.
183. Hey J, Beuer F, Bense T, Boeckler AF. Single crowns with CAD/CAM-fabricated copings from titanium: 6-year clinical results. *J Prosthet Dent.* 2014;112(2):150-4.

7. ŽIVOTOPIS

Joško Viskić rođen je 8. rujna 1984. godine u Splitu gdje je pohađao osnovnu školu i opću gimnaziju. Dodiplomski studij stomatologije na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2003. godine, a diplomira 2008. godine kao najbolji student u generaciji s ukupnim prosjekom ocjena 5,0. Dobitnik je Rektorove i 5 Dekanovih nagrada. Dobitnik je „Top Stipendije za Top Studente” 2007. godine kao jedan od 40 najboljih studenata u Republici Hrvatskoj. Poslijediplomski doktorski studij stomatologije upisao je u akademskoj godini 2009./2010. Asistent u Zavodu za fiksnu protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i znanstveni novak na znanstveno-istraživačkom projektu Ministarstva znanosti obrazovanja i športa „Istraživanje keramičkih materijala i alergija u stomatološkoj protetici”, voditeljice prof. dr. sc. Ketij Mehulić, postaje u svibnju 2009. godine. Bio je suradnik na bilateralnom međunarodnom projektu „Istraživanje učinkovitosti terapije i gradivnih materijala u protetskih pacijenata” te sveučilišnoj potpori „Ispitivanje novih keramičkih materijala i tehnologija izrade u stomatološkoj protetici“ iste voditeljice. Pod vodstvom doc. dr. sc. Marina Vodanovića aktivno je sudjelovao na projektu „HRSTON – Hrvatsko stomatološko nazivlje”. Specijalizaciju iz stomatološke protetike započeo je u veljači 2013. godine. Autor je više znanstvenih i stručnih radova u stranim i domaćim časopisima. Aktivno sudjeluje na međunarodnim znanstvenim i stručnim skupovima u zemlji i inozemstvu te kao predavač u tečajevima trajne edukacije doktora dentalne medicine. Član je Hrvatske komore dentalne medicine, Hrvatskog društva za stomatološku protetiku HLZa, European Prosthodontic Association i International Association of Dental Research.

Popis radova

Radovi u CC časopisu

1. Viskiće J, Milardović S, Katanec D, Vojvodić D, Mehulić K. Immediate implantation in infected tooth sockets. *Coll Antropol.* 2011;35(1):217-21.
2. Milardović S, Viskiće J, Štefančić S, Rener Sitar K, Vojvodić D, Mehulić K. Oral hygiene and gingival health in patients with fixed prosthodontic appliances – A 12-month follow-up. *Coll Antropol.* 2012;36(1):213-20.

Radovi u drugim časopisima

1. Viskiće J, Schauerl Z, Čatić A, Balog M, Krizik P, Gržeta B, Popović J, Milardović Ortolan S, Mehulić K. Utjecaj obrade erozimatom na mikrostrukturu površine titana dobivenog metalurgijom praha. *Acta Stomatol Croat.* 2014;48(4): 285-91.
2. Milardović Ortolan S, Strujić M, Aurer A, Viskiće J, Bergman L, Mehulić K. Esthetic rehabilitation of complicated crown fractures utilizing rapid orthodontic extrusion and two different restoration modalities. *Int J Clin Pediatr Dent.* 2012;5(1):64-7.

Stručni i pregledni radovi

1. Viskiće J, Milardović S, Bergman Gašparić L, Mehulić K. Rotirajući instrumenti u fiksnoj protetici. *Vjesnik Dentalne Medicine.* 2012;2:9-11.
2. Viskiće J, Milardović S, Mehulić K. Elektroforetski nanošena keramika. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2011; 21:38-9.
3. Perić M, Perković I, Viskiće J, Milardović Ortolan S, Mehulić K. Predotisni postupci retrakcije gingive. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2013;14:86-8.
4. Milardović Ortolan S, Medojević D, Bergman Gašparić L, Viskiće J, Mehulić K. Klinički i laboratorijski tijek izrade staklokeramičke krunice. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2012;13(24):88-91.
5. Bešlić A, Komar K, Viskiće J, Mehulić K. Rekonstrukcija visine međučeljusnih odnosa u fiksnoj protetici. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. (201314), 26; 45-48

6. Milardović Ortolan S, Bergman L, Viskiće J, Mehulić K, Salarić I. Određivanje boje u okviru fiksno protetske terapije. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2012;13:84-7.
7. Milardović S, Viskiće J, Mehulić K. Privremeni fiksno protetski radovi. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2011;21:62-5.
8. Milardović S, Čatić A, Viskiće J, Mehulić K. Privremeni nadomjesci u implantoprotetskoj terapiji. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2011; 22:85-8.
9. Milardović S, Mehulić K, Viskiće J, Jakšić A. Cementiranje potpuno keramičkih protetskih radova. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2010;1:52-5.
10. Bergman Gašparić L, Milardović Ortolan S, Viskiće J, Mehulić K. Inlay mostovi. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2012;24:27-9.
11. Mehulić K, Bergman Gašparić L, Milardović Ortolan S; Viskiće J. Skidanje fiksno protetskog rada. Sonda: list studenata Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. 2013;25:78-80.

Kongresna priopćenja (sažeci) u časopisima i zbornicima skupova

1. Viskiće J, Milardović Ortolan S, Krizik P, Balog M, Schaperl Z, Čatić A, Mehulić K. Application of P/M titanium in substructure manufacturing for metal-ceramic systems. J Dent Res. 2014;93(S.I.C).
2. Milardović Ortolan S, Viskiće J, Mehulić K, Kranjčić J. Factors influencing the final color of lithium - disilicate restorations. J Dent Res. 2014;93(S.I.C).
3. Viskiće J, Mehulić K, Rebić J, Vojvodić D. Metal-ceramic framemework failure in implant supported restoration - case report. J Dent Res. 2010;89 (S.I.B).
4. Milardović S, Strujić M, Aurer A, Viskiće J, Bergman L, Mehulić K. Esthetic rehabilitation of complicated crown fractures after rapid orthodontic extrusion. J Dent Res. 2011;90.
5. Pelivan I, Michieli Ivan, Dubravić A, Čatić A, Viskiće J, Alajbeg I, Illeš D, Valentić-Peruzović M. Accelerometric analysis of jaw opening-closing cycles. J Dent Res. 2008;87(S. I. B):3524.
6. Viskiće J, Pelivan I, Valentić-Peruzović M. Research of TMD in professional SCUBA-divers using RDC-TMD protocol. J Dent Res. 2008;87(S.I.B):840.

7. Bergman Gašparić L, Viskiće J, Milardović Ortolan S, Mehulić K. SEM analiza morfoloških promjena površine cirkonijoksidne keramike uzrokovanih različitim načinima obrade. *Acta Stomatol Croat.* 2013;47(4):366.
8. Milardović Ortolan S, Bergman Gašparić L, Viskiće J, Mehulić K. Instrumentalne metode određivanja boje u fiksno protetskoj terapiji. *Acta Stomatol Croat.* 2013;47(4):360.
9. Viskiće J, Milardović Ortolan S, Bergman Gašparić L, Mehulić K. Primjena litij-disilikatne keramike u estetskoj sanaciji prednjih zuba. *Acta Stomatol Croat.* 2013;47(4):361.
10. Mehulić K, Viskiće J, Katanec D. Implant retained full denture prosthetic restoration in edentulous mandible: case report. *Acta Stomatol Croat.* 2009;43(4):346
11. Mehulić K, Viskiće J, Svetličić V, Šegota S. Utjecaj različitih postupaka obrade na kvalitetu površine metal-keramike *Acta Stomatol Croat.* 2009;43(4):357
12. Milardović S, Viskiće J, Peršić S, Mehulić K. Restoration of a transpositioned canine: Can an intraoral mock-up be too good? Book of abstracts of the 35th annual congress of EPA / Mericske, R (ur.). Bern : European Prosthodontic Association. 2011:89.
13. Viskiće J, Milardović S, Rebić J, Bergman L, Mehulić K. Rigde-split osteotomy, augmentation and immediate implantation in infected tooth sockets. Book of Abstracts of the 35th Annual Congress EPA / Mericske, R (ur.). Bern : European Prosthodontic Association. 2011:101
14. Mehulić K, Viskiće J, Svetličić V, Šegota S. Surface topography of unglazed, glazed and polished feldspathic ceramics using Atomic Force Microscopy. Abstract Book of 33rd Annual Conference of EPA 2009 / Grunert, Ingrid (ur.). Innsbruck : European Prosthodontic Association, 2009. 71-72