

Tvrdoća i lomna žilavost cirkonij oksidne keramike

Kolarek, Vedran

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:775039>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Vedran Kolarek

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. Danko Ćorić

Student:

Vedran Kolarek

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno služeći se vlastitim znanjem stečenim na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, uz pomoć navedene literature.

Zahvaljujem se svom mentoru prof.dr.sc. Danku Ćoriću na strpljenju, vodstvu i korisnim savjetima pri izradi ovog rada, tehničkom suradniku Ivanu Vovku na nesebičnoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela.

Također bih se htio zahvaliti svim profesorima i kolegama koje sam upoznao tijekom studiranja i kojisu trošili svoje vrijeme i znanje kako bi uspješno završio ovaj studij, kao i prijateljima i prijateljicama na motivaciji i snazi, i koji su u svakoj situaciji bili spremni pomoći.

I na kraju, ali nikako po važnosti, zahvaljujem se cijeloj obitelji na podršci, strpljenju i razumijevanju. Puno hvala bratu Nevenu, te majci Mariji i ocu Ivanu bez kojih moje studiranje ne bi bilo moguće.

Vedran Kolarek



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **VEDRAN KOLAREK**

Mat. br.: 0035180267

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **TVRDOĆA I LOMNA ŽILAVOST CIRKONIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Naslov rada na engleskom jeziku: **HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF ZIRCONIA CERAMICS**

Opis zadatka:

Cirkonij oksidna keramika pripada skupini biomaterijala koji imaju sve veće značenje u stomatologiji i to zbog dobre biokompatibilnosti, velike lomne žilavosti, velike savojne i vlačne čvrstoće, velike otpornosti na trošenje i koroziju te male toplinske vodljivosti. Cirkonij oksid se općenito pojavljuje u tri kristalne modifikacije pri čemu tetragonska modifikacija posjeduje jedinstvenu sposobnost transformacije u monoklinsku strukturu. Fazna pretvorba koja nastupa pod djelovanjem naprezanja uzrokuje povećanje volumena i pojavu tlačnih naprezanja na vrhu pukotine čime se pukotina zatvara ili usporava njen rast što rezultira transformacijskim očvršćivanjem koje se očituje kroz porast čvrstoće, tvrdoće i lomne žilavosti.

U radu je potrebno sljedeće:

1. dati pregled biomaterijala s posebnim osvrtom na dentalne materijale;
2. istaknuti najvažnije zahtjeve koji se postavljaju na ove materijale;
3. detaljno opisati cirkonij oksidnu keramiku, njenu polimorfnost i karakteristična svojstva;
4. navesti primjere primjene cirkonij oksidne keramike u stomatologiji;
5. na raspoloživom uzorku ispitati tvrdoću Vickersovom metodom s četiri različita opterećenja (za svako opterećenje potrebno je napraviti minimalno 30 mjerenja radi naknadne obrade rezultata);
6. izmjeriti duljinu pukotina nastalih utiskivanjem indentora;
7. odrediti lomnu žilavost korištenjem različitih modela;
8. statistički obraditi dobivene rezultate;
9. analizirati rezultate i donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.

Rok predaje rada:

26. studenog 2015.

Predvideni datum obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Danko Ćorić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | II |
| POPIS TABLICA | III |
| POPIS OZNAKA | IV |
| SAŽETAK | V |
| SUMMARY | VI |
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Općenito o keramici i keramičkim materijalima | 2 |
| 3. Podjela tehničke keramike | 3 |
| 4. Proizvodnja tehničke keramike | 5 |
| 5. Svojstva tehničke keramike | 9 |
| 6. Biokeramika | 11 |
| 7. Materijali u stomatologiji | 14 |
| 7.1. Struktura i svojstva materijala u stomatologiji | 15 |
| 7.2. Keramika u stomatologiji | 15 |
| 7.2.1. Cirkonij oksidna keramika u stomatologiji | 17 |
| 7.2.1.1. Svojstva i struktura cirkonijeva oksida | 18 |
| 7.2.1.2. Uporaba i obradba cirkonijeva oksida | 21 |
| 7.3. Legure u stomatologiji | 24 |
| 7.4. Metal – keramički sustavi | 27 |
| 8. Biološka podnošljivost stomatoloških materijala | 28 |
| 9. Tvrdoća keramike | 30 |
| 10. Lomna žilavost keramike | 32 |
| 11. Eksperimentalni dio | 37 |
| 12. Rezultati | 39 |
| 12.1. Rezultati određivanja tvrdoće | 39 |
| 12.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti | 47 |
| 12.2.1. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Anstisu | 47 |
| 12.2.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Casellasu | 49 |
| 12.2.3. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Niihari | 50 |

| | |
|---|----|
| 12.2.4. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu | 52 |
| 13. Zaključak | 56 |
| LITERATURA:..... | 57 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Tvorba materijala [2] | 3 |
| Slika 2. Utjecaj na mikrostrukturu [1] | 5 |
| Slika 3. Postupak proizvodnje keramike [1] | 8 |
| Slika 4. Usporedba svojstava keramike metala i polimera [1]..... | 10 |
| Slika 5. Umjetno koljeno [6] | 13 |
| Slika 6. Umjetni kuk [7] | 14 |
| Slika 7. Metal - keramička krunica [6] | 16 |
| Slika 8. Mikrostruktura cirkonijeva oksida [1] | 17 |
| Slika 9. Cirkonijev oksid: kubična, tetragonska i monoklinska kristalna rešetka [1]..... | 18 |
| Slika 10. Primjena cirkonij oksidne keramike u stomatologiji: ljuskice (a), „inlay“, „onlay“ (b), most (c) [12]..... | 22 |
| Slika 11. Oprema za CAD/CAM sustav rada [6] | 23 |
| Slika 12. Metal - keramička krunica [6] | 27 |
| Slika 13. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [16] | 30 |
| Slika 14. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i otisaka nakon rasterećenja [16]..... | 31 |
| Slika 15. Palmqvist pukotina [15]..... | 35 |
| Slika 16. Medijan pukotina [15]..... | 36 |
| Slika 17. Tvrdomjer Indentec..... | 37 |
| Slika 18. Ispitni uzorak..... | 37 |
| Slika 19. Shematski prikaz otiska indentora i nastalih pukotina..... | 38 |
| Slika 20. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV3 | 39 |
| Slika 21. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV5 | 40 |
| Slika 22. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV20..... | 41 |
| Slika 23. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV30 | 41 |
| Slika 24. Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o opterećenju..... | 46 |
| Slika 25. Grafički prikaz lomne žilavosti po Anstisu u ovisnosti o opterećenju | 48 |
| Slika 26. Grafički prikaz lomne žilavosti po Casellasu u ovisnosti o opterećenju | 50 |
| Slika 27. Grafički prikaz lomne žilavosti po Niihari u ovisnosti o opterećenju | 52 |
| Slika 28. Grafički prikaz lomne žilavosti po Palmqvistu u ovisnosti o opterećenju | 54 |
| Slika 29. Grafički prikaz lomne žilavosti po Anstisu, Casellasu, Niihari i Palmqvistu u ovisnosti o opterećenju..... | 55 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Primjena biokeramike [5] | 12 |
| Tablica 2. Svojstva biokeramičkih materijala [5] | 13 |
| Tablica 3. Udio plemenitih materijala u legurama [8] | 25 |
| Tablica 4. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV3..... | 42 |
| Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV5..... | 43 |
| Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV20..... | 44 |
| Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV30..... | 45 |
| Tablica 8. Standardno odstupanje izmjerene tvrdoće i standardno odstupanje srednjih vrijednosti dijagonala | 46 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|----------------------|--|
| HV | | Tvrdoća po Vickersu |
| F | N | Sila |
| d | mm | Duljina dijagonale otiska |
| K_{IC} | $MPa \cdot \sqrt{m}$ | Lomna žilavost |
| E | GPa | Youngov modul elastičnosti |
| c | m | Duljina pukotine od centra otiska do korijena pukotine |
| a | m | Pola dijagonale otiska |
| c' | m | Pola duljine pukotine |
| W_K | $MPa \cdot \sqrt{m}$ | Lomna žilavost (Palmqvist) |
| P | N | Opterećenje utiskivanja indentora |
| W_G | N/mm | Omjer opterećenja i duljine pukotine |
| T | m | Ukupna duljina pukotina |
| l | m | Duljina pukotine od vrha otiska do korijena pukotine |

SAŽETAK

U radu je određena tvrdoća i lomna žilavost cirkonij oksidne keramike. Tvrdoća je ispitana metodom po Vickersusa opterećenjima 29,42 N (HV3), 49,03 N (HV5), 196,13 N (HV20), 294,20 N (HV30). Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoće ovise o opterećenju. Lomna žilavost (K_{IC}) bazirana je na mjerenju duljina pukotina koje nastaju iz vrhova otisaka kada se četverostrana dijamantna piramida utiskuje na površinu uzorka cirkonij oksida. Za određivanje lomne žilavosti korištene su metode po Anstisu, Casellasu, Niihari te Palmqvistu. Dobiveni rezultati pokazuju da se tvrdoća i lomna žilavost mijenjaju s promjenom opterećenja.

SUMMARY

In this master's degree work are given hardness and fracture toughness of zirconia. Hardness was determined by Vickers hardness test with loads 29,42 N (HV3), 49,03 N (HV5), 196,3 N (HV20), 294,20 N (HV30). The results show that measured values of hardness depend about load. Fracture toughness is based on crack length measurements which appears from peaks of impression when square-based diamond pyramid impress on to sample surface of zirconia. Anstis's, Casellas's, Niihara's and Palmqvist's methods are used to determine fracture toughness. The results show that hardness and fracture toughness depend about load.

1. Uvod

Sve većim i intenzivnijim razvojem znanosti i tehnologije rastu i zahtjevi koji se postavljaju na suvremene materijale. Ovo se prije svega odnosi na veću čvrstoću materijala zbog uštede na masi, ali i ostali zahtjevi poput veće kvalitete, veće sigurnosti, duljeg vijeka trajanja i ekonomičnosti nisu zanemarivi. Keramika je zbog ispunjavanja takvih i sličnih zahtjeva napravila uspješan prodor među suvremene materijale. Današnja praksa je stvaranje proizvoda koji su „krojeni po mjeri zahtjeva“, a keramika se u tom pogledu pokazala vrlo prikladnom. Keramika se pokazala materijalom visoke tvrdoće, dobre otpornosti na trošenju i koroziju, toplinski stabilnim, a uz sve to i male gustoće. Novi keramički materijali postižu visoke čvrstoće. Vrijednosti savojne i tlačne čvrstoće mogu se uspoređivati s vrijednostima za metale. Svojstva keramičkih materijala određena su njihovom mikrostrukturom. Stvaranjem određene mikrostrukture („krojenjem po mjeri“) može se utjecati na mehanička i fizikalna svojstva. Metalni konstrukcijski materijali smatraju se prihvatljivima zbog dobre žilavosti na osnovu koje mogu podnijeti neke manje konstrukcijske pogreške dok kod keramike postoji nedostatak plastične deformabilnosti pa je iznimno dimenzijski stabilna. Za razliku od metala keramika je pogodna za primjenu pri visokim temperaturama, pokazuje bolja svojstva kod toplinskih opterećenja, te u slučajevima trošenja i korozije. Zbog tih prednosti brojne primjere primjene tehničke keramike susrećemo svugdje oko nas. Kućanski aparati ne bi mogli funkcionirati bez keramičkih dijelova, distribucija električne energije bila bi otežana ili posve onemogućena. Keramički dijelovi koriste se u industrijskim pećima i postrojenjima koji rade pri visokim temperaturama. Tehnička keramika igra vrlo bitnu ulogu u svijetu materijala. Brojni keramički dijelovi nisu na prvi pogled vidljivi, ali rad velikog broja strojeva bio bi nezamisliv bez njih. Potencijal tehničke keramike nije još uvijek do kraja iscrpljen [1].

2. Općenito o keramici i keramičkim materijalima

Keramika uključuje skupinu tehničkih materijala koji su anorganski i nemetalni. Sastoji se od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Iskorištavanje keramičkih materijala počelo je već u ranoj povijesti čovječanstva. Pouzdana arheološka istraživanja pokazala su kako se prve keramičke figurice od oblikovljivih keramičkih masa pečenjem u vatri pojavljuju već prije 24000 godina. Za gradnju talioničkih i procesnih peći u metalurškoj tehnici rabio se prirodni pješčenjak s kaolinskim ili SiO_2 vezivom sve do kraja srednjeg vijeka. Razvoj sintetičkih vatrootpornih materijala bio je glavni temelj za industrijsku revoluciju i preduvjet za korištenje tehnike taljenja metala i stakla, te za proizvodnju koksa, cementa i keramike. Keramička industrija bila je vrlo važan pratilac razvoja suvremene znanosti, osobito kemije. Kamenština i porculan bili su dugo vremena najvažniji korozijski postojani materijali. Danas se oni nadomještaju kemijski postojanim čelicima i emajlom, ali također oksidnom, nitridnom i karbidnom keramikom. Teško je odrediti početak uporabe visoko učinkovitih keramičkih materijala. Do 20-tog stoljeća razvoj keramike imao je pretežno empirijski karakter. Širenjem radiotehnike postali su neophodni specijalni keramički izolacijski materijali koji su sposobni izdržati visoke temperature uzrokovane visokofrekventnim poljima. Taj razvoj doveo je do danas korištenih materijala, na temelju steatita i forsterita. Daljnji bitan korak bio je uvođenje izolatora svjećica od sinteriranog korunda. S razvojem mikroelektronike rasla je potreba za materijalima na temelju aluminijske oksida. Osim vrlo dobrih izolacijskih svojstava, malih dielektričnih gubitaka, veće toplinske vodljivosti, veće čvrstoće i otpornosti na toplinske šokove, važno svojstvo ovih materijala je i mala plinska difuznost. Dok se toplinska svojstva mogu dovoljno dobro objasniti Debyjevom teorijom, za opisivanje mehaničkih svojstava bio je nužan razvoj mehanike loma. Prvi konstrukcijski keramički materijali sastojali su se od aluminijske oksida, silicijske karbida, a kasnije se javljaju i brojne druge vrste keramike. Uz koncepte mehanike loma razvijaju se i nove matematičke metode i računalne simulacije kako bi se pomoću njih objasnio odnos između strukture i svojstava. Usporedno s teorijskim istraživanjima nastoje se optimirati i proizvodni postupci kako bi se stvorile nove mikrostrukture i unaprijedila svojstva. Nadalje slijedi kontinuirano poboljšanje postojećih materijala, razvijanje i otvaranje novih područja primjene. Poboljšanja i nove tehnologije izrade osiguravaju bolju i ujednačeniju kvalitetu, kao i pouzdanost u primjeni.

Keramički materijali se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase, a konačna svojstva postižu se nakon pečenja (sinteriranja) pri vrlo visokim temperaturama. U keramičkoj

tehnologiji proces oblikovanja dolazi prije toplinskog procesa, tijekom toplinske obrade keramika se skuplja (dolazi do promjene volumena) [2]. Tek nakon procesa sinteriranja (pečenja) nastaje keramički materijal, slika 1.



Slika 2. Tvorba materijala [2]

3. Podjela tehničke keramike

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale za tehničku primjenu, a može se podijeliti na više načina, pa tako postoji podjela prema veličini zrna, prema namjeni te prema kemijskom (mineralnom) sastavu.

Prema veličini zrna keramika se dijeli na grubu i finu. Veličina zrna kod grube keramike iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm, dok je kod fine (sitnozrnate) keramike veličina zrna manja od 0,1 mm. U grubu keramiku se ubrajaju opeke i drugi konvencionalni vatrostalni materijali, a u finu keramiku se ubraja keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, brusna sredstva na keramičkoj osnovi.

Tehnička keramika se prema namjeni može podijeliti na visokokvalitetnu keramiku – visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva, konstrukcijsku keramiku (tehničku ili inženjersku) –

materijal koji u bilo kojem obliku mora izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna), funkcionalnu keramiku – visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste za neku aktivnu funkciju (npr. keramički dijelovi koji pokazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva), elektrokermiku – visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u elektrotehnici i elektronici, reznu keramiku – visokokvalitetna keramika, otporna na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje), biokeramiku – visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u biomedicini, tj. ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi, itd.).

Podjela tehničke keramike prema kemijskom (mineralnom) sastavu je sljedeća: silikatna, oksidna i neoksidna keramika. Oksidna i neoksidna keramika spadaju pod naprednu keramiku i nove keramičke materijale. Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike te je višefaznog sastava. Sinterirani proizvod sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicijev oksid (SiO_2). Glavne sirovine silikatne keramike su glina i kaolin, te glinenci i talk (milovka) kao nosioci silicija. Silikatna keramika bitno je jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja i velike dostupnosti prirodne sirovine. U silikatnu keramiku ubraja se porculan, steatit, kordijerit i mulit. Primjena silikatne keramike je u termotehnici, mjerne i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (kao izolatori) te brojnim drugim primjenama. Oksidna keramika podrazumijava jednokomponentne i jednofazne metalne okside (> 90 %) kao što su aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid, ali postoje i višekomponentni sustavi u koje se ubraja miješana oksidna keramika (npr. aluminijev titanat) i kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom). Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, u konstrukcijske svrhe te za različite neelektrične primjene. U neoksidnu keramiku ubarajaju se materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. Najvažniji predstavnici ove grupe keramike su silicijev karbid, borov karbid, borov nitrid, aluminijev nitrid, itd. [2].

4. Proizvodnja tehničke keramike

Tradicionalna keramika je u većini slučajeva na bazi silikata, porozne mikrostrukture koja je neujednačena i višefazna. Ova se keramika dobiva miješanjem gline i feldspata (prirodnih sirovina), a zatim slijedi oblikovanje, sinteriranje u pećima i kao zadnji korak glaziranje. Tehnička keramika nije na bazi gline ili silikata, a za njenu proizvodnju koriste se puno sofisticiraniji materijali poput oksida, karbida, perovskita, ili čak potpuno sintetski materijali koji nisu ekvivalentni prirodnim sirovinama. Mikrostruktura tehničke keramike je homogena i daleko manje porozna u odnosu na tradicionalnu keramiku [2]. Na temeljna svojstva keramičkih materijala uglavnom se utječe odabirom sirovine i postupka proizvodnje, slika 2.



Slika 3. Utjecaj na mikrostrukturu [1]

Tehnička keramika u pravilu se dobiva tako da se dijelovi oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlaku, čime postižu konačna svojstva. Osnovna sirovina je prah koji mora biti visoke čistoće, a dobiva se različitim postupcima (atomizacija, mehaničko drobljenje, kemijska redukcija, elektrolitičko taloženje). Osnovni zahtjevi proizvodnje, kao i troškovno najpovoljniji postupci proizvodnje, određuju odabir sirovine prema vrsti, čistoći, veličini zrna, specifičnoj površini, kao i odabir pomoćnih sredstava (aditiva) kao što su:

- anorganska pomoćna sredstva za sinteriranje i uglavnom organska pomoćna sredstva za oblikovanje,

- sredstva za tečenje,
- plastifikatori,
- očvršćivači.

Sam postupak proizvodnje započinje procesom pripreme sirovine kod kojih postoje dvije mogućnosti. Prva je da proizvođači keramike dobivaju sirovine i sami poduzimaju daljnje korake pripreme, i druga gdje dobivaju pripravljene mase i počinju s oblikovanjem keramičkog izradka. Pod procesom pripreme sirovine podrazumijeva se: određivanje sastava, mljevenje, miješanje i priprema samljevenog praha, granuliranje, spajanje pomoću veziva i sušenje raspršivanjem. Prilikom mljevenja materijalu se dodaje tekući medij koji se po završetku uklanja sušenjem te se provodi spajanje čestica praha pomoću veziva što je poznato kao parafiniranje. Parafiniranje je obljepljivanje svake čestice praha sa parafinom da bi se prah mogao prešati. No prah ne može popunjavati ravnomjerno alat ako je samo parafiniran. Zbog toga se prah mora granulirati da bi postigao tražena svojstva tečenja. Granuliranje će spojiti čestice u sferični oblik, tako da one mogu teći i popunjavati kalup ravnomjerno. To je preduvjet za postizanje izotropnih svojstava materijala.

Nakon procesa pripreme sirovine slijedi proces oblikovanja. Ovdje se prahovi zgušnjavaju čime se dobivaju definirani oblici koji imaju dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje. Ako je potrebno, ovi se oblikovani izradci u sirovom stanju (zeleni izradci ili sirovci) mogu i dalje relativno jeftino prerađivati prije pečenja jer je naknadna obrada ipak zahtjevnija i skuplja. Vrlo je važno da se različitim postupcima oblikovanja ne stvore gradijenti gustoće i teksture, jer se to pečenjem može pojačati i dovesti do deformacija i uzrokovati zaostala naprezanja. Odabir prikladnog postupka oblikovanja provodi se najčešće prema ekonomskim kriterijima. Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u sljedeće temeljne skupine:

- prešanje (vlažnost 0 – 15 %),
- plastično oblikovanje (vlažnost 15 – 25 %),
- lijevanje (vlažnost > 25 %).

Neki od procesa oblikovanja keramičkih izradaka su: izostatičko prešanje, rotacijsko oblikovanje za simetrične okrugle dijelove, ekstrudiranje, suho prešanje s udjelom vode manjim od 8 %, mokro prešanje te lijevanje u formu ili „*Slip Casting*“. Izbor postupka oblikovanja s tehničke strane ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se

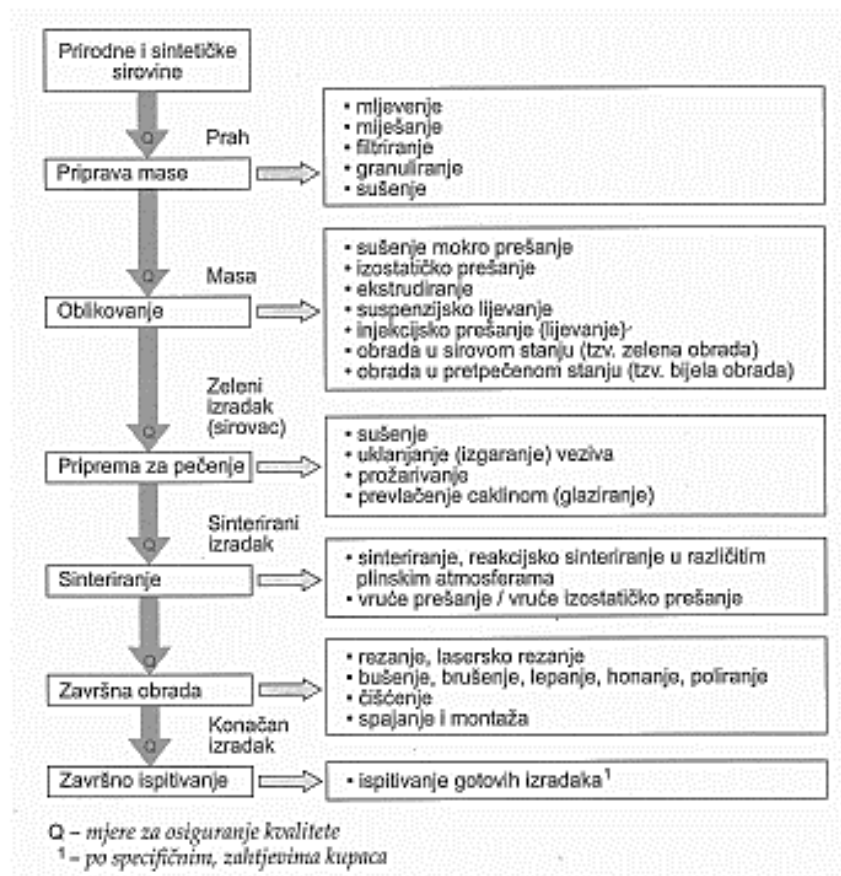
postavljaju. Ekonomsko rješenje ovisi o broju komada, sirovini i troškovima procesa. Nakon postupka oblikovanja slijedi priprema za pečenje.

Proizvedeni sirovci, osim mješavine keramičkog praha, sadrže i vlagu, pomoćna sredstva za tečenje i vezanje praha, plastificiranje kao i druge aditive. Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovca prije pečenja. To zahtjeva iznimno brižljiv postupak koji se sastoji od sušenja, uklanjanja (izgaranja) veziva i pretpečenja (prožarivanja). U oblikovanoj vlažnoj masi sve čestice su okružene vodenom ovojnicom. Uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Skupljanje zbog sušenja raste s povećanjem sadržaja vlage. Ako se sušenje ne provodi oprezno, može doći uslijed prebrzog sušenja do nepovoljnih posljedica kao što su deformacije ili pojava pukotina. Zatim slijedi uklanjanje (izgaranje) preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje, te drugih organski aditiva. Taj postupak zahtjeva pažljivu prilagodbu parametara kao što su temperatura, tlak, atmosfera i vrijeme. Sve je to nužno da bi se osiguralo uklanjanje pomoćnih sredstava iz finoporoznih oblika, bez pojave bilo kakvih oštećenja. Zadnji korak pripreme je pretpečenje koje se provodi kako bi se smanjili rizici rukovanja i omogućila alternativa za obradu u pretpečenom stanju. Izradci se prožaruju uz relativno malu brzinu skupljanja, čime im se povećava čvrstoća. Pri tome se moraju podesiti parametri procesa tako da se dobije ponovljiva vrijednost čvrstoće i brzine skupljanja.

Nakon postupka pripreme za pečenje slijedi sinteriranje koje predstavlja najvažniju operaciju u proizvodnji keramičkih izradaka. Cilj keramičkih tehnologija je proizvodnja mehanički čvrstih tvorevina koje odgovaraju različitim zahtjevima korisnika te mogu podnijeti opterećenja u primjeni. Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama. Visoke temperature omogućuju sinteriranje (sa ili bez tekuće faze) čime zapravo tek nastaju keramički proizvodi. Procesu pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi. U procesu pečenja dolazi do očvršnuća i zgušnjavanja proizvoda, što se očituje i u smanjenju poroznosti. I ovaj proces dovodi do smanjenja volumena što se još naziva skupljanje zbog pečenja. Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Slično kao i kod sušenja, i prilikom pečenja keramičkih proizvoda mora se definirati vrijeme i odgovarajuća atmosfera. Ako se to loše izvede, može doći do povećanih zaostalih naprezanja, pogrešaka na izratku ili do nezadovoljavajućih svojstava. Najčešće primjenjivani postupci sinteriranja za tehničku keramiku su: sinteriranje u različitim atmosferama, reakcijsko

sinteriranje (RB), sinteriranje uz vruće prešanje (HP) i sinteriranje uz vruće izostatičko prešanje (HIP).

Nakon sinteriranja slijedi završna (tvrda) obrada proizvedenog dijela. Postupcima završnih obrada mogu se postići uske tolerancije. Zbog velikih zahtjeva koji se stavljaju na točnost dimenzija, raznovrsnost oblika i stanje površine, tijekom obrade keramičkih dijelova nužna je primjena suvremenih alatnih strojeva. Završna obrada može uključivati neku od sljedećih obrada: brušenje dijamentnim alatima, lepanje, honanje, poliranje, elektroerozijsku obradu i lasersko rezanje [1]. Slika 3 prikazuje shemu postupka proizvodnje keramike.



Slika 4. Postupak proizvodnje keramike [1]

5. Svojstva tehničke keramike

Višestruke mogućnosti primjene keramičkih proizvoda temelje se na specifičnim svojstvima koja često nisu dostižna kod ostalih skupina materijala. Svojstva koja karakteriziraju tehničku keramiku jesu sljedeća :

- visoka tvrdoća,
- visoka čvrstoća,
- visoke radne temperature,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost, otpornost na kemijske utjecaje bilo koje vrste,
- otpornost na atmosferilije,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala ili velika toplinska vodljivost.

Već prema sastavu i pripravi sirovine, kao i prema načinu oblikovanja i vrsti pečenja, svojstva pojedinih proizvoda mogu se u velikoj mjeri prilagoditi predviđivoj namjeni [1]. Svojstva tehničke keramike u odnosu prema metalnim materijalima su sljedeća :

- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama,
- bolja otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti – krutost,
- niža toplinska i električna provodnost, bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niža gustoća,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

Slika 4. prikazuje usporedbu svojstava keramike, metala i polimernih materijala.

| Svojstvo | Keramika | Metali | Polimeri |
|---------------------------------|----------|--------|----------|
| Tvrdoća | ↑ | ↓ | ↓ |
| Modul elastičnosti | ↑ | ↑ | ↓ |
| Otpornost na visoke temperature | ↑ | ↓ | ↓ |
| Toplinska rastezljivost | ↓ | ↑ | ↑ |
| Duktilnost | ↓ | ↑ | ↑ |
| Otpornost na koroziju | ↑ | ↓ | ↓ |
| Otpornost na trošenje | ↑ | ↓ | ↓ |
| Električna vodljivost | ↓ | ↑ | ↓ |
| Gustoća | ↓ | ↑ | ↓ |
| Toplinska vodljivost | ↓ | ↑ | ↓ |

↑ Tendencija k višim vrijednostima

↓ Tendencija k nižim vrijednostima

Slika 5. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [1]

Kao glavni nedostaci tehničke keramike ističu se:

- mala žilavost – visoka krhkost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti svojstava,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

Uz navedene nedostatke treba navesti kako sadašnja razina znanja o konstrukcijskoj keramici još ne dopušta njezinu masovnu primjenu. Temeljni uzroci leže u nemogućnosti dobivanja više serija iste kvalitete i statističke raspodjele čvrstoće, kao i u nedovoljnoj žilavosti što je ponajprije posljedica još nedovoljno usavršenih procesa izrade. Mnoga mehanička, optička, toplinska, električna i druga svojstva keramičkih materijala određena su njihovom mikrostrukturom. Mikrostrukturne pogreške su glavni uzrok nezadovoljavajuće kvalitete keramičkih materijala. Glavni razlozi loma keramičkih dijelova su:

- poroznost i uključci,
- površinske pukotine nastale kod završne obrade,
- velika zrna nastala tijekom proizvodnje.

Mikrostruktura keramike obuhvaća kristalna zrna, granice zrna, sekundarne faze, pore i mikropukotine. Pore su mjesta u krhkoj keramici gdje se koncentriraju naprezanja koja, kada dosegnu kritičnu vrijednost, uzrokuju nastanak mikropukotina koje se vrlo brzo šire. Razlog brzom rastu pukotina je nepostojanje procesa apsorpcije većih energija, takvih koji djeluju kod duktilnih metala tijekom plastične deformacije. Kada se pukotina jednom krene širiti, ona kontinuirano raste sve do loma. Pore su nepovoljne za čvrstoću keramike i zbog toga što smanjuju površinu nosivog presjeka pa materijal podnosi manja opterećenja, a pritom su značajni veličina i volumen pora. Pukotine mogu biti kritične u utvrđivanju čvrstoće keramike. Velike površinske pukotine mogu biti najutjecajniji faktor čvrstoće keramičkih materijala. U kompaktnoj keramici koja nema velikih pora, veličina pukotina je obično povezana s veličinom zrna. Keramika sa sitnijim zrnom ima manje mikropukotina na granicama zrna i njena je čvrstoća viša od grubozrnate keramike[3].

6. Biokeramika

Keramika koja se koristi za popravak ili obnovu bolesnih ili oštećenih dijelova mišićno – koštanog sustava naziva se biokeramika. Biokeramika obuhvaća raznoliku skupinu biomaterijala koja trenutno uključuje tri osnovne vrste, a to su bioinertna keramika visoke čvrstoće, bioaktivna keramika koja čini izravne kemijske veze s kostima ili čak s mekim tkivom živih organizama te razna bioresorbirajuća keramika koja aktivno sudjeluje u metaboličkim procesima organizma s predvidljivim rezultatima. Aluminijev oksid (Al_2O_3) i cirkonijev oksid (ZrO_2) spadaju u bioinertnu keramiku. Biostaklo i staklokeramika su bioaktivni materijali. Kalcij fosfatna keramika pripada bioresorbirajućoj keramici. Biokeramika je danas općeprihvaćena grupa materijala za medicinsku primjenu [4]. Primjena uključuje zamjene za kukove, koljena, zube, tetive, ligamente i popravak kod parodontalnih bolesti, maksilofacijalnu rekonstrukciju, povećanje i stabilizaciju kosti vilice, spinalnu fuziju, te punila kostiju nakon operacije tumora. Biokeramika je ocijenjena kroz više različitih „*in vitro*“ i „*in vivo*“ istraživanja. Medicinska zajednica je prihvatila biokeramiku tek nakon

brojnih kliničkih ispitivanja. Tablica 1 prikazuje neke primjere medicinske primjene biokeramike, a tablici u 2 navedene su karakteristične vrijednosti svojstava pojedinih keramičkim biomaterijala.

Tablica 1. Primjena biokeramike [5]

| Dio | Funkcija | Biomaterijal |
|--|--|---|
| Umjetno koljeno, kuk, rame, zapešće, lakat i dr. | Rekonstrukcija slomljenih zglobova i kod artroze | Aluminijev oksid visoke gustoće |
| Koštane pločice, vijci, žice | Popravak kod prijeloma | Biostaklo ojačano metalnim vlaknima, polisulfon ojačan ugljičnim vlaknima |
| Intramedularne šipke | Imobilizacija kostiju | Biostaklo ojačano metalnim vlaknima, polisulfon ojačan ugljičnim vlaknima |
| Harrington šipke | Popravak kronične leđne zakrivljenosti | Biostaklo ojačano metalnim vlaknima, polisulfon ojačan ugljičnim vlaknima |
| Trajni umjetni udovi | Zamjena ekstremiteta koji nedostaju | Biostaklo ojačano metalnim vlaknima, polisulfon ojačan ugljičnim vlaknima |
| Spinalna fuzija | Imobilizacija kralješaka kako bi se zaštitila leđna moždina | Biostaklo |
| Zamjena alveolarnih kostiju, rekonstrukcija čeljusti | Vraćanje alveolarnog grebena kako bi se poboljšalo prijanjanje proteze | PTFE, biostaklo, aluminijev oksid |
| Zubni implantati | Zamjena bolesnih, oštećenih ili ispalih zubi | Aluminijev oksid, biostaklo, hidroksiapatit |
| Aparatić za zube | Osigurava pravilan raspored zubi | Biostaklo prevučeno aluminijevim oksidom, biostaklo prevučeno vitalijem |

Tablica 2.Svojstva biokeramičkih materijala [5]

| Materijal | Modul elastičnosti [GPa] | Tlačna čvrstoća [MPa] | Tvrdoća [HV] | Gustoća [g/cm ³] | K _{IC} [MPa·m ^{1/2}] |
|--|--------------------------|-----------------------|--------------|------------------------------|---|
| Inertni Al ₂ O ₃ | 380 | 4000 | 2000 – 3000 | > 3,9 | 5,0 – 6,0 |
| Inertni ZrO ₂ | 150 – 200 | 2000 | 1000 – 3000 | ≈ 6 | 4,0 – 12,0 |
| Grafit | 20 – 25 | 138 | - | 1,5 – 1,9 | - |
| Pirolitički ugljik | 17 – 28 | 900 | - | 1,7 – 2,2 | - |
| Staklasti ugljik | 24 – 31 | 172 | - | 1,4 – 1,6 | - |
| Bioaktivni hidroksiapatit | 73 – 117 | 600 | 350 | 3,1 | < 1 |
| Biostaklo | ≈ 75 | 1000 | - | 2,5 | 0,7 |
| Apatit – Wollastonit staklokeramika | 118 | 1080 | 680 | 2,8 | ≈ 2 |
| Kost | 3 – 30 | 130 – 180 | - | - | - |

Primjeri umjetnog keramičkog koljena i umjetnog keramičkog kuka prikazani su slikama 5 i 6.



Slika 6. Umjetno koljeno [6]



Slika 7. Umjetni kuk [7]

7. Materijali u stomatologiji

Dentalna keramika koristi se u stomatologiji već dugi niz godina. Keramički materijali se smatraju najboljim estetskim materijalima upravo zbog optičkih svojstava koja posjeduju. Osim toga, omogućuju izradu kvalitetnih protetskih radova, postojanih u korozivnom mediju i s tribološkim svojstvima sličnima tvrdim zubnim tkivima. Usporede li se keramički sustavi s drugim materijalima koji se koriste u protetici (akrilati, kompoziti i slično) brzo se mogu uočiti njihove prednosti. Metalne legure koje se koriste u metal – keramičkim radovima dovedene su do granica njihovih mogućnosti. Istodobno, nedovoljna transmisija svjetlosti, smanjena translucencija i povećana refleksija zbog metalne konstrukcije u podlozi s jedne strane te mogućnosti pojave korozivnih procesa u ustima i sve veća pojavnost alergijskih bolesti s druge strane, pokrenula je razvoj potpuno keramičkih protetskih materijala. Potpuno keramički sustavi često su indicirani za izradu pojedinačnih krunica, „inlay-a“ i „onlay-a“, ljuski i tročlanih mostova, dok se za mostove dužih raspona još uvijek najčešće koriste metal – keramički sustavi. „Inlay“ i „onlay“ su protetski nadomjestci za zube slični uobičajenim ispunama. Značajna razlika je u tome što se uobičajeni ispune rade i modeliraju u ustima, a „Inlay“ i „onlay“ se izrađuju prema otiscima uzetim u zubnom laboratoriju kao i krune. „Inlay“ i „onlay“ tehnika je zahvalnija po tome što se zub treba manje brusiti, što puno bolje prijanja na zube, čvršće je od ispuna te se gotovo ne vidi razlika i prijelaz na zubima. „Inlay“ i „onlay“ se izrađuju od kompozita, zlata ili keramike. Razlika između „Inlay-a“ i „onlay-a“ je jedino u veličini. „Inlay“ je manji jer se stavlja u sredinu zuba i kada je stavljen nema dodirnih točaka pri zagrizu sa suprotnim zubom. „Onlay“ je veći i pokriva šire područje zuba koje dolazi u kontakt sa suprotnim zubom pri zagrizu. Pojavom cirkonij oksidne keramike potpuno keramički sustavi pronašli su svoje mjesto i u takvim slučajevima s izuzetkom većeg broja međučlanova u konstrukciji. Cirkonij oksidna keramika ima izuzetna mehanička

svojstva, te zbog svoje boje znatno bolja estetska svojstva od metal – keramike. U literaturi, međutim, postoje klinička ispitivanja funkcijske trajnosti cirkonij oksidne keramike stara svega 3 do 5 godina, a i rezultati nekih studija su dvojbeni. Bez obzira na ta istraživanja danas sve više stomatologa i pacijenata bira upravo tu keramiku [8].

7.1. Struktura i svojstva materijala u stomatologiji

Svojstva dentalnih materijala ovise o njihovoj atomskoj strukturi. Sile koje u čvrstim materijalima povezuju atome zovu se kohezijske sile, a veze između atoma mogu se podijeliti na primarne i sekundarne. Jačina tih veza kao i njihova sposobnost za stvaranje veze određuju kemijska i fizička svojstva materijala. Primarne su veze ionska, kovalentna i metalna, a sekundarne su vodikove i van der Waalove veze. Ionska veza nastaje zbog međusobnog privlačenja pozitivnog i negativnog naboja. Oko jednog iona veže se toliko iona suprotnog naboja koliko dopušta njihova veličina. Okruženje i koordinacija iona dovodi do razmještaja koji se periodički ponavlja, odnosno do ionske kristalne strukture. Ionske se veze javljaju kod nekih dentalnih materijala kao što su, npr., sadra i fosfatni cementi. U kovalentnoj vezi dva valentna elektrona pripadaju susjednim atomima, njihovi se elektronski oblaci međusobno prekrivaju i time nastaje veza. Mnoge organske tvari kao što su dentalne smole, cementi i polimeri građeni su od kovalentnih veza. Atomi metala lako otpuštaju elektrone iz svojih vanjskih ljusaka i tvore elektronski oblak koji je zajednički svim atomima u metalu. Na taj način svi atomi postaju pozitivni ioni koje čvrsto veže jedan zajednički oblak negativnog naboja. Zbog toga su metali dobri električni i toplinski vodiči. Sekundarne veze ne dijele zajedničke elektrone, slabije su, i nastaju zbog dipolnog privlačenja između molekula. U čvrstom stanju atomi i molekule razvrstani su u kristalnu ili amorfnu strukturu o kojoj ovise svojstva. Poznavanje fizičkih, električnih i mehaničkih svojstava dentalnih materijala iznimno je važno za primjenu [8].

7.2. Keramika u stomatologiji

Osnovne značajke keramike su da je nemetalna i anorganska. Za razliku od stijena i minerala u prirodi dentalna keramika definira se kao ljudska tvorevina koja se dobiva pečenjem minerala na visokoj temperaturi. U stomatološkoj protetici upotrebljavaju se minerali odnosno mineralne soli koje imaju sastav između porculana i stakla. Ispravno je stoga upotrijebiti

naziv dentalna keramika, odnosno dentalni keramički materijali. Sastavljeni su od triju komponenti čiji udio u ukupnoj količini varira u ovisnosti od vrste i namjene samog materijala. Glinica čini u većini keramičkih materijala 75 – 85 % mase. Silicijev oksid (SiO_2) zastupljen je u količinskom udjelu 12 – 22 %. Kvarc je kao i glinica onečišćen željezom koje se mora odstraniti pomoću magneta jer željezo mijenja boju keramičkom izratku. Kaolin, hidratizirani aluminijev silikat najčišći je oblik gline. U prirodi nastaje atmosferskim utjecajem na glinicu. U dentalnoj keramici ima ga svega 3 – 4 %, za razliku od porculana u kojem je zastupljen u znatno većem udjelu. Kaolinom se postižu dvije stvari: povezuju se svi sastavni dijelovi gradiva u cjelinu koja postaje podatno. Ova druga značajka tehničaru olakšava modeliranje, osigurava potrebnu čvrstoću modeliranog objekta te daje opacitet (neprozirnost) keramičkom nadomjestku. S obzirom na temperaturu pečenja, zubna keramika može se podijeliti na:

- keramiku s niskom temperaturom pečenja (850 – 1100°C),
- keramiku sa srednje visokom temperaturom pečenja (1100 – 1300°C),
- keramiku s visokom temperaturom pečenja (1300–1400°C).

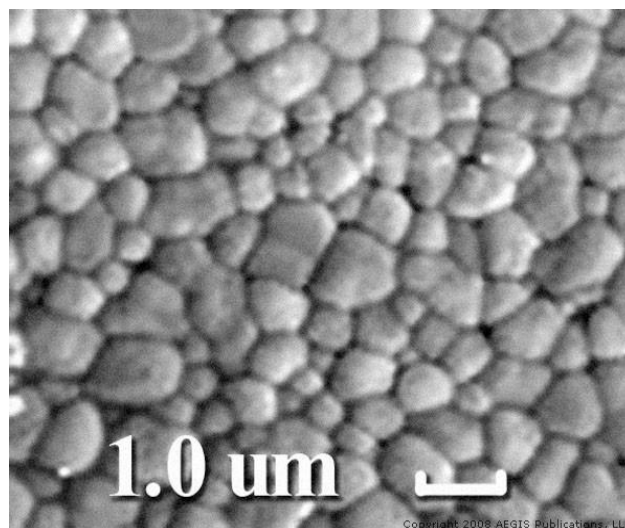
Keramika s niskom temperaturom pečenja upotrebljava se za pojedinačne krunice i ljuste. Na slici 7. prikazana je metal – keramička krunica. Keramika sa srednje visokom temperaturom pečenja upotrebljava se za posebne oblike međučlanova te „*inlay-e*“ i „*onlay-e*“, a ona s visokom temperaturom pečenja za oblaganje metalnih konstrukcija te umjetne zube [8].



Slika 8. Metal - keramička krunica [6]

7.2.1. Cirkonij oksidna keramika u stomatologiji

Cirkonij kao dragi kamen poznat je još od davnina. Naziv cirkon potječe od arapske riječi „zargon“, što znači zlatna boja. Njemački kemičar Klaproth otkrio je cirkonijev oksid (ZrO_2), 1789. godine. Najvažnije rude za dobivanje cirkonija su cirkon, $Zr(SiO_4)$ i badelit, ZrO_2 . Čist cirkonijev oksid upotrebljava se samo u industriji. Cirkonij je stabilan u oksidirajućoj i blago reducirajućoj atmosferi. Inertan je prema bazama i kiselinama na sobnoj temperaturi, s iznimkom fluoridne kiseline. Na temperaturi iznad $2200^\circ C$ reagira s ugljikom, dušikom i vodikom. Reaktivnost cirkonijeva oksida značajno ovisi o vrsti i količini stabilizatora. Glavna karakteristika cirkonij oksidne keramike je finostrnata mikrostruktura, slika 8.



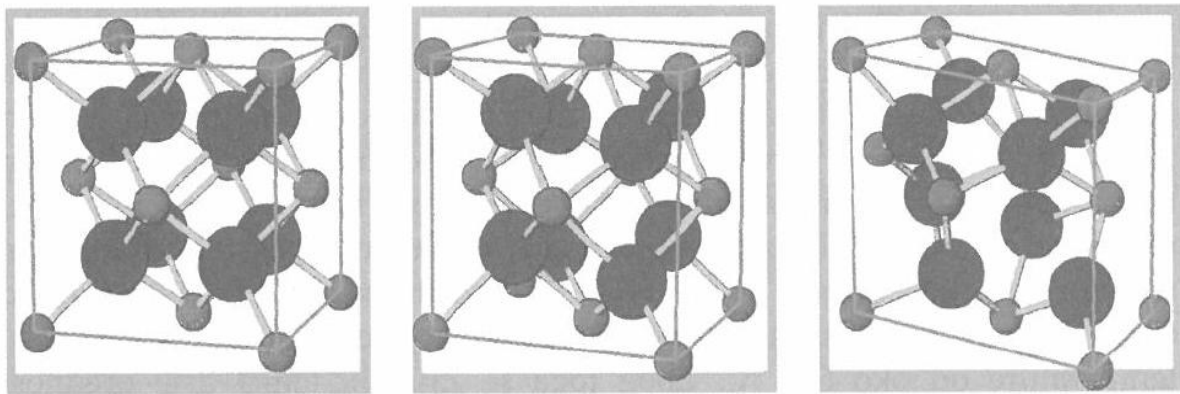
Slika 9. Mikrostruktura cirkonijeva oksida [1]

Sve veće značenje cirkonij oksidne keramike rezultat je:

- velike lomne žilavosti,
- toplinske rastezljivosti, slične sivim ljevovima,
- velike savojne i vlačne čvrstoće,
- velike otpornosti na trošenje i koroziju,
- male toplinske vodljivosti,
- vodljivosti kisikovih iona,
- vrlo dobrih triboloških svojstava (prikladno za klizne parove) [9, 19].

7.2.1.1. Svojstva i struktura cirkonijeva oksida

Cirkonijev oksid poznat je polimorfan materijal koji se pojavljuje u tri kristalna oblika: monoklinskom, kubnom i tetragonskom, slika 9. Na sobnoj temperaturi ZrO_2 postoji samo u monoklinskom obliku. Ta je faza stabilna do temperature od $1170^\circ C$ kada prelazi u tetragonski, djelomice stabilan oblik, a iznad $2370^\circ C$ u kubičnu fazu. Hlađenjem ispod temperature od $1070^\circ C$ također nastaju alotropske promjene iz tetragonskog u monoklinski oblik, uz pojavu temperaturne histereze koja iznosi oko $100^\circ C$. Da bi se stabilizirao ZrO_2 dodaje se nekoliko različitih oksida (stabilizatora) u obliku magnezijeva oksida (MgO), kalcijeva oksida (CaO), ili itrijeva oksida (Y_2O_3), a u nekim slučajevima u obzir dolaze još i cerijev oksid (CeO_2), skandijev oksid (ScO_3) ili iterbijev oksid (YbO_3).



Slika 10. Cirkonijev oksid: kubična, tetragonska i monoklinska kristalna rešetka [1]

Zbog ugradnje stranih kationa u kristalnu rešetku, kod potpuno stabiliziranog cirkonijeva oksida (FSZ – „*fully stabilized zirconia*“) zadržava se visokotemperaturna kubična struktura i nakon hlađenja. Kod FSZ materijala ne događa se za tehničku primjenu nepovoljna nagla promjena volumena. Oksid kao stabilizator djelomice ili potpuno sprečava transformaciju i istodobno je čimbenik transformacijskog očvrnuća keramičke strukture. Transformacijsko očvrnuće jedinstvena je karakteristika cirkonijeva oksida, a to znači da ima mogućnost zaustavljanja pukotine. Pukotina uzrokuje vlačno naprezanje u samom materijalu što rezultira transformacijom tetragonalnih kristala u monoklinske uz lokalno povećanje volumena 3 do 5 %. Upravo to povećanje volumena uzrokuje promjenu vlačnoga naprezanja u tlačno naprezanje koja se stvara pri vrhu pukotine i na taj se način zaustavlja propagacija.

Dodavanjem stabilizirajućih oksida kao što su CaO, MgO, CeO₂ ili Y₂O₃ čistom cirkonijevu oksidu dobiva se višefazni materijal poznat kao djelomično stabilizirani cirkonijev oksid (PSZ – „*partly stabilized zirconia*“). Matrica PSZ-a je na sobnoj temperaturi kubne strukture s monoklinskim i tetragonskim precipitatima. Garvie i Nicholson su pokazali kako se mogu poboljšati mehanička svojstva PSZ-a homogenom i ravnomjernom raspodjelom monoklinske faze u kubnoj matrici. Ruff i suradnici su 1929. g. dokazali da je moguće stabilizirati kubnu fazu na sobnoj temperaturi ako se cirkonijevu oksidu doda manja količina CaO. Veća količina stabilizatora, poput MgO, inducira kubnu kristalnu strukturu koja hlađenjem više ne prelazi u monoklinsku fazu.

Dodatak manje od 10 % stabilizatora cirkonijevu oksidu uvjetuje veliku gustoću keramičkih čestica. Na taj način nastaje transformacijom ojačani cirkonij ili tetragonski cirkonijevi polikristali (TZP – „*tetragonal zirconia polycrystal*“). Izrazito mali kristali ometaju transformaciju iz tetragonske u monoklinsku fazu tijekom hlađenja. TZP keramika je izrazito čvrsta i otporna na lom. To zahvaljuje naprezanjem induciranoj faznoj transformaciji tetragonskih kristala u monoklinske koja vodi promjeni volumena i pojavi tlačnih naprezanja u korijenu pukotine čime se usporava ili sprečava njihovo širenje. TZP ima najbolja svojstva na temperaturama do 500°C. Ovisno o vrsti stabilizatora, MgO ili Y₂O₃, nastaju dvije potpuno različite mikrostrukture.

Dodatak MgO dovodi do razmjerno grubozrnate strukture, veličine zrna 50 – 100 µm, poznate kao Mg-PSZ. Čestice su pretežno kubičnog oblika s finim precipitatima tetragonske faze. Garvie i suradnici su zapazili da se tetragonski metastabilni precipitati, koji su ravnomjerno raspršeni u kubnoj matrici, mogu transformirati u monoklinsku fazu kada se smanji tlačno

opterećenje matrice. To se događa pri nastanku i rastu pukotina u matrici, koja se tada deformira. U tome slučaju naprezanje koje nastaje povećanjem volumena, a izazvano je kristalnom transformacijom, djeluje nasuprot naprezanju koje pospješuje širenje pukotine. Takvi tetragonski metastabilni precipitati mogu nastati uz dodatak 8 % MgO. Tetragonska metastabilna faza može nastati u matrici i tijekom kontroliranoga hlađenja. Postoje dvije osnovne vrste Mg-PSZ. Prva (MS) je izvanredno otporna na lom, izrazito čvrsta i razmjerno otporna na toplinski šok. Preporučena temperatura primjene je ispod 800°C, uz minimalni broj toplinskih ciklusa. Druga (TS) vrsta izvanredno je otporna na toplinski šok, manje čvrsta, ali žilavija. Najbolje se obrađuje na temperaturi iznad 600°C .

Dodatak Y_2O_3 kao stabilizatora također poboljšava svojstva cirkonijeva oksida. Glavna značajka itrij – cirkonijeve keramike je fino zrnata mikrostruktura (čestice $<1 \mu m$), a poznata je kao Y-PSZ i kao tetragonski cirkonijevi polikristali (TZP). Ako se radi o PSZ, materijal je višefazan, a TZP je jednofazan ili skoro jednofazan materijal. TZP materijal koji sadrži približno 2 – 3 % Y_2O_3 isključivo sadrži čestice tetragonskog oblika. Tetragonska faza TZP-a koja se zadržava pri sobnoj temperaturi ovisi o količini itrijeva oksida, veličini zrna, te o veličini tlačne sile matrice. Lin i suradnici su zapazili da aluminijsko – silikatna matrica u TZP-u eliminira na granicama zrna ione itrija uzrokujući gubitak stabilnosti tetragonske faze.

Cirkonijev oksid s većom koncentracijom Y_2O_3 je potpuno stabiliziran, ali manje istezljiv od djelomično stabiliziranog ZrO_2 i teško se oblikuje. Manje je otporan na toplinski šok od Mg-PSZ. Najbolja temperatura uporabe je ispod 500°C. Na visokim temperaturama ($>900^\circ C$) cirkonij stabiliziran Y_2O_3 sklon je deformacijama zbog suspenzije netopivih čestica i velikoga stupnja propusnosti kisika što rezultira puzanjem materijala. Uspješna uporaba ZrO_2 potaknula je nalaženje novog sastojka koji će kubičnu fazu zadržati otpornom pri visokim temperaturama.

Dodatak 5 % Er_2O_3 stabilizira cirkonijevu mikrostrukturu i time povećava otpornost na deformacije i puzanje pri visokim temperaturama. Mikrostruktura $ZrO_2 - Er_2O_3$ sastoji se od stabilnih i metastabilnih tetragonskih precipitata koji termičkom obradom prelaze u strukturu tetragonskih lamela nanometarske veličine. Stabilizirani ili djelomično stabilizirani oblici cirkonija djeluju kao površinske toplinske barijere. Postoji nekoliko poznatih keramičkih materijala pojačanih lantalovim fosfatom i cirkonijevim oksidom. Osim njih i PSZ-a sve veću uporabu u stomatologiji ima aluminij – oksidna keramika ojačana cirkonijevim oksidom

(ZTA). Dodatak ZrO_2 čini staklom infiltriranu aluminij – oksidnu (komercijalni naziv „*In – Ceram*“) keramiku žilavijom. Tako npr. „*In – Ceram*“ cirkonij (ICZ) sadržava 33 % djelomično stabilizirana cirkonijeva oksida koji pridonosi većoj vlačnoj čvrstoći i lomnoj žilavosti i 16 % CeO_2 .

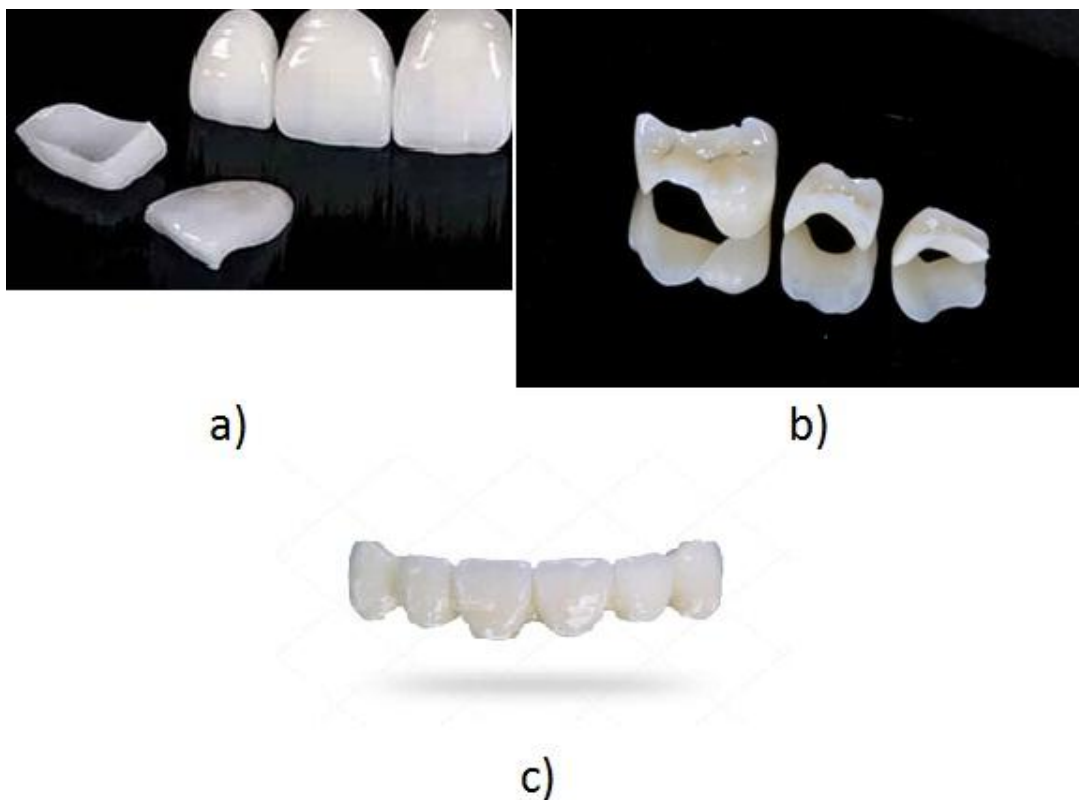
Cirkonijeva keramika ima bolja mehanička svojstva od ostalih biomaterijala, primjerice od aluminij – oksidne keramike. Ima najveće vrijednosti lomne čvrstoće (913 – 1000 MPa), ali i Weibullova modula ($m = 18,4$), što joj osigurava veću kliničku trajnost nego „*In – Ceram*“ keramici, koja unatoč velikoj čvrstoći do loma ima znatno manju vrijednost Weibullova modula. To znači da se lom u „*In – Ceram*“ keramici može dogoditi i pri manjim opterećenjima. Youngov modul ZrO_2 keramike istog je reda veličine kao i neplemenitih slitina. ZrO_2 keramika ima izrazito veliku tvrdoću (HV 1200), savojnu čvrstoću od 1000 – 1300 MPa (savijanje u tri točke) i lomnu žilavost od 6 – 9 MPa · m^{1/2}. Velike vrijednosti mehaničkih svojstava rezultat su čistoće ZrO_2 praha, veličine i raspodjele čestica, postupka sinteriranja uz vruće izostatičko prešanje (HIP) i fino-zrnate metastabilne mikrostrukture.

Biokompatibilnost ZrO_2 slična je onoj za titan. Biokompatibilnost je jedno od odlučujućih svojstava za primjenu materijala u kliničkoj praksi. Kod biomaterijala, pojam biokompatibilnosti uključuje alergnost, toksičnost (citotoksičnost), mutagenost i kancerogenost. Danas još nije u potpunosti ispitana toksičnost cirkonij oksidne keramike tako da neka istraživanja ukazuju na njenu toksičnost na različitim staničnim kulturama. Cirkonijev oksid u prirodi dolazi onečišćen različitim radionuklidima, pogotovo uranom, radijem ili torijem. Međutim prema ispitivanjima, pogotovo novijeg datuma, dokazano je da cirkonijev oksid koji se koristi kao biomaterijal (zbog svoje čistoće) ima izrazito male doze zračenja koje su daleko niže od prirodnog okoliša. Regina i suradnici u svome istraživanju o citotoksičnosti dentalne keramike upozoravaju da većina keramika uzrokuje blagu citotoksičnost koja je prihvatljiva kao i ona kod dentalnih legura i kompozitnih materijala. [9, 20].

7.2.1.2. Uporaba i obradba cirkonijeva oksida

Cirkonijev oksid kao biomaterijal rabi se u medicini za izradbu glavica kod potpune izmjene kuka, a u stomatologiji u izradbi krunica, „*inlay-a*“, „*onlay-a*“, mostova, usadaka i ljuskica, slika 10. Razlozi porasta zanimanja za uporabu cirkonijeva oksida kao građivnog materijala u

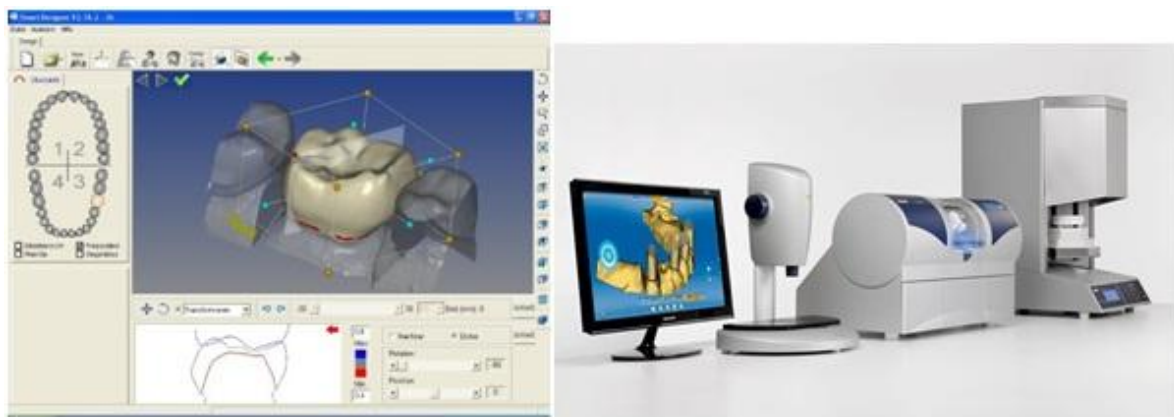
protetici jesu njegova dobra kemijska, mehanička i estetska svojstva te dimenzijska stabilnost. Sivo – plavo obojenje zubnih struktura kod metalnih nadogradnji i neestetski dojam krunice može se ukloniti uporabom individualnih keramičkih nadogradnji. Industrijski izrađeni keramički materijali u obliku blanketa ili valjčića imaju veću lomnu čvrstoću od onih koji su izrađeni u zubnom laboratoriju. Zato su prikladniji za kliničku uporabu premda strojna obradba (CAM/CAD) može izazvati površinske i podpovršinske napukline.



Slika 11. Primjena cirkonij oksidne keramike u stomatologiji: luskice (a), „inlay“, „onlay“ (b), most (c) [12]

Cirkonijev oksid često se s obzirom na obradbu naziva bijeli, crni i zeleni. Cirkonijeva keramika nastaje postupkom reakcijskog sinteriranja ili HIP procesom, tj. vrućim izostatičkim prešanjem materijala. U postupku reakcijskog sinteriranja najprije nastaje oksidacija intermetalnih faza ($ZrSi_2$) pri čemu nastaju $ZrSiO_2$ i SiO_2 kao amorfna matrica. Sinteriranjem ZrO_2 i SiO_2 oblikuju se valjčići crnoga cirkonijeva oksida. Oksidacijska reakcija uvjetuje rast čestica i ekspanziju koja anulira skupljanje kao posljedicu sinteriranja materijala. HIP postupak podrazumijeva izradbu keramičkih valjčića sinteriranjem materijala pod visokim tlakom i na visokim temperaturama. Taj postupak umanjuje poroznost materijala i time

osigurava velike vrijednosti čvrstoće i translucenciju cirkonijeve keramike. Nema dodatnog sinteriranja ni infiltriranja. Tako dobivena sirovina obrađuje se CAD – CAM sustavom. To podrazumijeva brušenje zuba kao za metalno – keramičku krunicu. Obrušeni zub poprima konusni oblik s nagibom od 5 – 15 %. Optičkim 3D – skenerom zub se snima, izabere se temeljna boja i boja zuba. Valjčić se strojno obradi unutar jednoga sata s točnošću reproduciranih detalja od 1 nanometar i fasetira jednom od keramika.



Slika 12. Oprema za CAD/CAM sustav rada [6]

Cirkonijeva keramika se cementira kao i svaka druga keramička krunica. Ova keramika ne reagira na proteine u slini, zato se plak slabo taloži na tim krunicama. Bijeli ZrO_2 obrađuje se temeljnom obradbom. Predimenzionirani skelet krunice ili mosta struže se iz keramičkoga predsinteriranog poroznog bloka. Dodatnim sinteriranjem izradak kontrahira 20 – 30%, čime se postižu optimalne dimenzije nadomjestka. Taj se postupak naziva i Cercon obradba. Dimenzijska stabilnost Cercon substrukture zadržava se i tijekom pečenja keramičkih slojeva i glaziranja. Prva klinička uporaba Y-TZP-a za izradbu mosta učinjena je prije desetak godina. Protetski rad se oblikuje tzv. tvrdom obradbom. Industrijski sinterirana keramička blanketa struže se u omjeru 1:1, jer je materijal dimenzijski stabilan. Iskuša se u ustima i fasetira keramičkim materijalom te glazira. Infiltrirani tip cirkonijeve keramike sastoji se od Al_2O_3/ZrO_2 . Tzv. bijelom obradbom skelet se struže iz bijeloga valjčića, a zatim infiltrira lantalovim staklom. Malo je literaturnih podataka o postotku uspjeha cirkonijeve konstrukcije i fasetnoga materijala. Y-TZP ima koeficijent toplinskog istezanja manji od konvencionalne gliničke keramike. Zato je potrebno pronaći keramički materijal s prilagođenim koeficijentom

toplinskog istezanja. Cirkonijeva keramika jedan je u nizu estetskih gradivnih materijala od kojeg se ubuduće, osim optimalne estetike, očekuje funkcijska trajnost u saniranju gubitka većeg broja zuba polukružnim konstrukcijama [9, 19].

7.3. Legure u stomatologiji

Metali se primjenjuju u medicini i stomatologiji, kao unutarnje i/ili vanjske strukturne komponente brojnih gradivnih sustava. Njihova mehanička svojstva doprinose čvrstoći strukture, a sposobnost odupiranja plastičnoj deformaciji pod djelovanjem opterećenja omogućuje široku primjenu. Metale i njihove legure karakterizira visok modul elastičnosti i sposobnost podnošenja opterećenja. Ukoliko dolaze u dodir s tkivom, naročito ako se ugrađuju u organizam, moraju posjedovati i druga svojstva: biokompatibilnost, antikorozivnost i neotpuštanje iona metala, visoku statičku i dinamičku izdržljivost i lomnu žilavost. Osnovna mehanička svojstva koja su značajna u kliničkoj praksi su modul elastičnosti, lomna čvrstoća i tvrdoća.

Američka udruga stomatologa (American Dental Assotiation – ADA) je 1984. objavila opću podjelu legura za metalne i metal – keramičke radove na osnovi udjela plemenitih metala, ne specificirajući sastav metalnih legura, klinička svojstva i biokompatibilnost:

- visoko – plemenite legure sa 60% i više plemenitih metala (minimalno 40% zlata),
- plemenite legure sa 25% i više plemenitih metala (mogu i ne moraju sadržati zlato),
- neplemenite legure s manje od 25% plemenitih metala (mogu i ne moraju sadržati zlato).

Podjela legura sa smanjenim udjelom zlata i alternativnih legura provedena je 1990. godine:

1. legure za lijevanje:
 - legure sniženog udjela zlata,
 - srebro paladijeve legure,
 - bakrove legure (s dodatkom aluminija, željeza, nikla i mangana),
 - titanove legure,
2. legure za tehniku metal – keramike:

- paladijeve legure,
- nikal kromove legure (s berilijem i bez njega),
- kobalt kromove legure.

Takve grupe legura međusobno se razlikuju po svojim specifičnim svojstvima (primjerice mikrotvrdoća, vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, gustoća) te po njihovoj preradi i obradi. Ova podjela danas je manjkava jer je izbor legura za metal – keramičke radove znatno veći.

ADA vijeće napravilo je 2003. godine podjelu legura za fiksno protetske radove, temeljenu na uporabi titana i titanovih legura u stomatološkoj protetici. Tablica 3 prikazuje podjelu legura za fiksno protetske radove, te udio plemenitih materijala u njima.

Tablica 3. Udio plemenitih materijala u legurama [8]

| Legure | Udio plemenitih metala |
|-----------------------------|---|
| Izrazito plemenite legure | >60 % - zlato, platina, paladij (min. 40 % zlata) |
| Titan i titanove legure | 85 % - titan |
| Plemenite legure | 25 % - zlato, platina, paladij |
| Pretežno neplemenite legure | <25 % - zlato, platina, paladij |

Legure koje se najčešće koriste za metal – keramičke radove su:

1. Izrazito plemenite legure

Sadrže preko 60% masenog udjela plemenitog metala od čega je minimalno 40 % zlata.

Legure koje se primjenjuju:

Zlato – platina – paladij (Au – Pt – Pd)

Veza između metala i keramike postiže se dodavanjem primjese iridija. Ovaj dodani element za vrijeme pečenja difundira na površinu te s kisikom u atmosferi stvara okside koji su preduvjet kemijske veze s keramikom.

Zlato – paladij – srebro (Au – Pd – Ag)

Zlato je reducirano ispod polovine masenog udjela, a platina potpuno izbačena i nadomještena povećanjem udjela paladija i uvođenjem srebra. Potrebna čvrstoća je postignuta dodatkom selena i iridija, čiji oksidi na površini pridonose metal – keramičkoj vezi.

Zlato – paladij (Au – Pd)

Ima izvrsna mehanička svojstva, zadovoljavajući koeficijent toplinskog istezanja i dobro vezivanje za keramiku.

2. Neplemenite legure

Legure koje se ubrajaju u ovu grupu imaju mali udio plemenitih metala, ispod 25 %, s tim da zlato ne mora biti uključeno. Tu pripadaju nikal – krom (Ni–Cr), kobalt – krom (Co–Cr) legure i titan (Ti).

Nikal-krom legure (Ni–Cr)

Indikacije za primjenu ovih legura su razmjerno veliki rasponi između nosača. ADA je preporučila da se kod osoba osjetljivih na nikal ove legure ne koriste za protetsko zbrinjavanje. Naime, jedna opsežna studija je pokazala da 9 % ženske i 0,9 % muške populacije ima potvrđene alergijske reakcije na nikal. Druga studija koja je obuhvatila osobe osjetljive na nikal i koje su bile intraoralno izložene Ni – Cr leguri je utvrdila da je njih 30 % pozitivno reagiralo u prvih 48 sati.

Kobalt – krom legure (Co – Cr)

Uvedene su kao alternativa čim su uočeni potencijalni zdravstveni problemi koje uzrokuju legure s većinskim udjelom nikla. Od svih legura koje se rabe za metal – keramičke radove Co – Cr legure imaju najveći specifični modul elastičnosti (170 – 220GPa). Visoka tvrdoća koja iznosi 300 – 350 HV otežava završnu obradu.

Titan (Ti)

Titan je neplemeniti metal. Sve se više nameće kao optimalno rješenje pri izboru metalne osnove za metal – keramički rad. Mnoga ispitivanja dokazuju izvrsna biokompatibilna svojstva te korozivsku inertnost. Relativno lagani titan zahtijeva posebne strojeve za obradu i lijevanje koji omogućuju rad u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi (argon). [8].

7.4. Metal – keramički sustavi

Osnovna karakteristika ovih sustava jest da metalna konstrukcija predstavlja osnovu na koju se dodaje obložna keramika koja u potpunosti ili djelomično prekriva metal. Pečenje keramike na metalnu konstrukciju predstavlja postupak spajanja dvaju gradivnih protetskih materijala u fiksno – protetski rad uvriježenog naziva metal – keramika. Metalna osnova ovih radova osigurava čvrstoću, trajnost i stabilnost nadomjestka dok je obložni keramički materijal odgovoran za estetski izgled, slika 12.



Slika 13. Metal - keramička krunica [6]

U oblaganju metala posebno su važne specijalne keramike poznate kao „opaker“ i „shulter“ mase koje neutraliziraju utjecaj metalne podloge na konačni izgled protetskog rada. Prednosti metal – keramičkih sustava jesu sljedeće:

- konstrukcijska trajnost,
- čvrstoća,
- primjenjivost u svim indikacijskim situacijama,
- izvrsna rubna prilagodba,

a njihovi su nedostaci:

- razlika u koeficijentima toplinske istezljivosti keramike i metalne legure,
- veza keramike i legure,
- priprema površine odljevka,
- estetski nedostatak u vratnom dijelu krunice.

Krhkost keramike kao značajan problem prevladana je spajanjem na metalnu konstrukciju. Dominantni problemi ovih sustava su usklađivanje koeficijenata toplinske istežljivosti legure i keramike te kvaliteta veze između površine odljevka i keramike. Nastanak oksidnog sloja na površini odljevka predstavlja važan čimbenik u ostvarivanju vezne čvrstoće između dviju sastavnica. Dugovječnost metal – keramičkih radova u izravnoj je ovisnosti s kvalitetom veze keramike i metala. Oksidacijski postupak pri tomu može biti namjerno proveden prije samog sinteriranja keramike ili legura može oksidirati tijekom ciklusa pečenja. U svakom je slučaju poželjno da keramika dođe u kontakt sa slojem oksida, a ne s površinom odljevka. Upravo zbog postojanja oksidnog sloja javlja se kemijska veza između keramike i metala iako se često spominje i mikromehanička veza koju ne treba zanemariti. U skladu s tim zahtjevima korištenje neplemenitih legura u stomatološkoj protetici povećalo se zadnjih nekoliko desetljeća zbog njihove niske cijene i dobrih mehaničkih svojstava [8].

8. Biološka podnošljivost stomatoloških materijala

Biološka podnošljivost stomatoloških materijala procjenjuje se kroz njihovu biofunkcionalnost, biokompatibilnost i biodegradaciju. Biofunkcionalnost materijala očituje se kroz sposobnost obavljanja predviđene funkcije kroz određeno vrijeme. Biokompatibilnost je sposobnost materijala da se biološki interno ponaša u organizmu. Materijali moraju biti netoksični za pacijente, terapeuta i tehničara. Ne smiju iritirati oralna i druga tkiva, ne smiju uzrokovati alergijske reakcije i ne smiju biti mutageni i kancerogeni. Biodegradacija materijala označava promjene koje nastaju na materijalu pod utjecajem sredine u kojoj se nalazi. Za temeljnu ocjenu biološke podnošljivosti i rizika, osim fizikalno – tehnoloških kriterija za materijale, moraju se ispitati toksikološki, patološki, alergijsko – imunološki i biokemijski utjecaji. Protetski radovi u ustima podliježu korozivnim promjenama ovisno o sastavu, mikrostrukturi, obradi, kombinaciji legura, sastavu sline, koncentraciji elektrolita, higijeni usta, ishrani, djelovanju proteina, mikroorganizmima i temperaturi usne šupljine. Biološka različitost ne može se oponašati u laboratorijskim uvjetima, jer je slina promjenjiv i nepredvidljiv elektrolit, a usna šupljina ponekad vrlo agresivna sredina. Razlog biološko - korozivnog djelovanja temelji se na oslobađanju iona komponenata u korodirajućoj leguri. Izlučivanje iona metala nekog elementa presudnije je nego li njegova prisutnost u leguri. Ovi ioni odlaze u organizam gdje uzrokuju neželjeno djelovanje na mjestu nastanka tj. na neposredna okolna tkiva ili generalizirano, u obliku alergijske reakcije, toksičnog i

kancerogenog djelovanja. Lokalno i opće toksično djelovanje ovisi o biokompatibilnosti legure i njenih komponenata, što znači sposobnost gradivog materijala da ispuni terapijsku funkciju i fizički nadomjesti oštećeno ili razoreno tkivo. To je skup fenomena nastalih u interakciji materijal – biološki medij. Ljudski organizam ima više različitih mehanizama kojima se pokušava riješiti stranih stanica i makromolekula. Povećana reaktivnost obrambenog sustava nakon prve senzibilizacije, bazirane na reakciji antigen - antitijelo, odnosi se na hipersenzibilizaciju organizma koja se manifestira alergijskom reakcijom. Metali reagiraju kao nekompletni alergeni – hapteni i vežu se na velike molekule proteina, ugljikohidrata, nukleinskih kiselina ili lipida. Samo ako su hapteni vezani na proteine, imuni sustav reagira na njih stvaranjem antitijela. Većina reakcija na stomatološke materijale su stanične imune reakcije. Burne reakcije tkiva na materijal mogu poremetiti normalni metabolizam i fiziološke mehanizme stanica. Na stanicama mogu nastati biokemijska, funkcijska i morfološka oštećenja koja mogu izazvati upalne reakcije. Radi se o zakašnjoj reakciji unutar 6 – 20 dana. Jačina reakcije ovisi o karakteristikama metala, stupnju senzibilizacije i genetskim čimbenicima, koji mogu biti individualni. Alergijska reakcija se može javiti isključivo na pojedini sastojak legure (npr. Ni), a ne na leguru kao cjelinu. U literaturi su podaci o kancerogenosti stomatoloških materijala često oprečni. Uzajamno djelovanje materijala i biološkog sustava ovisi o odnosu kemijskog sastava materijala i reakcije organizma. Kemijski sastav materijala i odnos biološkog sustava prema njoj može pokrenuti postupak kancerogeneze čiji je početak u molekuli DNK u jezgri stanica. Prva istraživanja biokompatibilnosti započeli su Dixon i Richert 1933. godine. Savjet za dentalne materijale, instrumente i opremu Američkog nacionalnog instituta za standardizaciju (ANSI) i Američka stomatološka udruga (ADA) 1972. god. propisali su laboratorijska ispitivanja sastava stomatoloških materijala, a 1982. god. izašao je Amesov test za ispitivanje mutagenog djelovanja. Za ocjenu biokompatibilnosti stomatoloških legura Svjetska stomatološka udruga (FDI) i Međunarodna udruga za standarde (ISO) predložili su 1984. godine testove za kompletnu ocjenu jednog materijala koji uključuju:

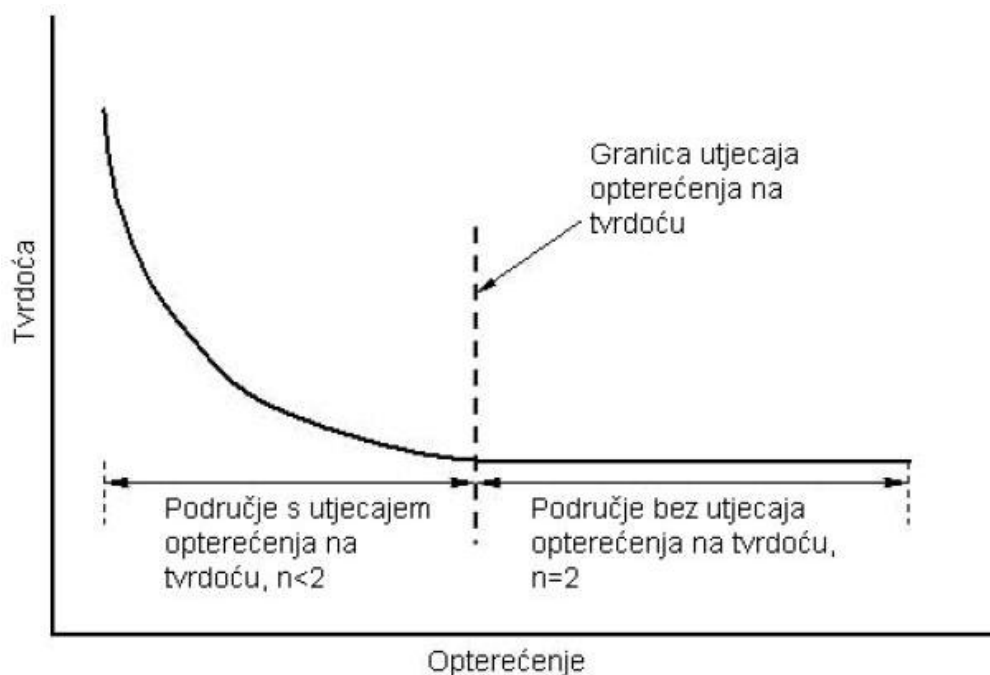
- inicijalne testove na razini stanice koji obuhvaćaju analizu citotoksičnosti, mutagenosti i hemolize eritrocita,
- intermedijarne testove na malim laboratorijskim životinjama, test iritacije sluznice, test osjetljivosti kože i implantacijski test,
- ispitivanje na primatima te predklinička i klinička ispitivanja.

Zaključno, od jednog biokompatibilnog stomatološkog materijala očekuje se da u ustima ne izaziva iritacije, da nije podložan biodegradaciji, da nije toksičan, ne izaziva alergijske reakcije te da nije kancerogen [8].

9. Tvrdoća keramike

Tvrdoća je svojstvo materijala koje se protivi prodiranju stranog tijela u njegovu strukturu ili površinu. Keramički dijelovi imaju visoku tvrdoću što uvjetuje veliku krutost i stabilnost oblika. Visoka tvrdoća tehničke keramike vodi k boljoj otpornosti na trošenje, no zbog povišene tvrdoće keramika ima problem slabe mogućnosti plastične deformacije i razgradnje koncentracije naprezanja zbog čega dio često iznenada puca.

Tvrdoća ovisi o opterećenju. Pri malim opterećenjima tvrdoća se smanjuje ili povećava porastom opterećenja. Kod nekih materijala tvrdoća (prividna) smanjuje se porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću) dok kod se kod nekih materijala tvrdoća povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću). Utjecaj opterećenja na tvrdoću shematski je prikazan slikom 13. [10]

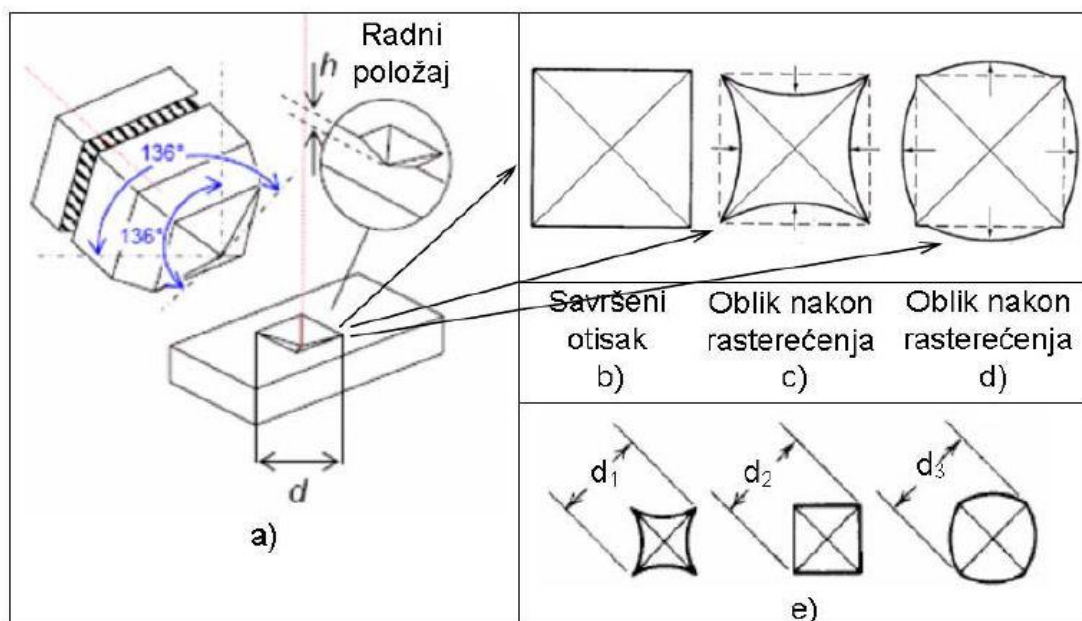


Slika 14. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [16]

Pri vrlo malim opterećenjima prividna tvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću) tvrdoća ima konstantnu vrijednost. Utjecaj opterećenja na tvrdoću zamijećen je kod metalnih materijala, anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala. Postoji nekoliko objašnjenja o porijeklu utjecaja opterećenja na tvrdoću, a najčešće se ova pojava tumači kao:

- pogreška koja proizlazi iz omjera elastične i plastične deformacije tijekom formiranja otiska;
- kočenje gibanja dislokacija, granice zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja;
- otvrdnjavanje tijekom utiskivanja;
- optička rezolucija leća objektiva mikroskopa;
- pojava zaostalih napetosti na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja površine uzorka prije mjerenja tvrdoće.

Za određivanje tvrdoće keramičkih materijala koristi se najčešće metoda po Vickersu ili Knoopu. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka. Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od 136° . Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika šuplje piramide kako prikazuje slika 14. [10]



Slika 15. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i otisaka nakon rasterećenja [16]

Otisak kojeg ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika (slika 14b), nego dolazi do iskrivljenja uslijed elastičnog efekta. Na slici 14c prikazan je oblik otiska nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala oko ravnih površina penetratora, odnosno došlo je do smanjivanja (skupljanja) površine otiska, dok je na slici 14d prikazano povećanje površine otiska oko ravnih površina penetratora. Utjecaj elastične deformacije na veličinu otiska prikazuje slika 14e, na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijuagonala, ali različitih površina ($d_1 = d_2 = d_3$; $A_1 < A_2 < A_3$). Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1 i d_2) baze piramide otisnute u materijalu, a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \frac{F \cdot 0,1891}{d^2} \quad (1)$$

gdje je:

F – primjenjena sila (N),

d – srednja vrijednost dijagonala baze piramide (mm), $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

10. Lomna žilavost keramike

Prilikom mjerenja tvrdoće, bilo Vickers ili Knoop metodom, osim utisnuća dolazi i do pojave pukotina. Što je sila utiskivanja veća, veće su i pukotine. Mnogi radovi upućuju na povezanost duljine pukotina nakon utiskivanja i lomne žilavosti. Duljine pukotina nastalih iz vrhova otisaka kada se Vickersov penetrator utiskuje na ravnu ispoliranu površinu keramičkog materijala obrnuto su proporcionalne vrijednostima žilavosti materijala. Pomoću izmjerene duljine pukotina moguće je računskim putem odrediti lomnu žilavost (K_{IC}). Za određivanje žilavosti na ovaj način, Vickersova metoda je u prednosti pred Knoopovom jer penetrator ostavlja dublje otiske iz čijih vrhova se šire pukotine. [10] Lomna žilavost može se odrediti uz pomoć mnogih metoda kao što su:

- metoda po Anstisu;
- metoda po Casellasu;
- metoda po Niihari;
- metoda po Palmqvistu.

Metoda po Anstisu

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primjenjenom opterećenju. Anstis je predložio sljedeći izraz za određivanje lomne žilavosti:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (2)$$

gdje je:

K_{IC} – lomna žilavost (MPa·√m)

F – opterećenje (N)

c – duljina pukotine od središta otiska do vrha pukotine (m)

E – Youngov modul elastičnosti (GPa)

H – tvrdoća po Vickersu mjerena (GPa); $H = 0,0098067 \cdot HV$

Metoda po Casellasu

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotine te primjenjenom opterećenju. Izraz za određivanje lomne žilavosti po Casellasu:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (3)$$

gdje je:

K_{IC} – lomna žilavost (MPa·√m)

F – opterećenje (N)

c – duljina pukotine od središta otiska do vrha pukotine mjerena (m)

E – Youngov modul elastičnosti (GPa)

H – tvrdoća po Vickersu mjerena (GPa); $H = 0,0098067 \cdot HV$

Metoda po Niihari

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Niihari ovisi o modulu elastičnosti materijala, primjenjenom opterećenju, duljini Vickersovog otiska, duljini pukotine. Izraz za određivanje lomne žilavosti po Niihari:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot E^{0,4} \cdot F^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot \left(\frac{c'}{a}\right)^{-1,5} \quad (4)$$

gdje je:

K_{IC} – lomna žilavost (MPa·√m)

E – Youngov modul elastičnosti (GPa)

F – opterećenje (kp)

a – pola dijagonale otiska Vickersovog indentora (μm)

c' - pola duljine pukotine (μm)

Metoda po Palmqvistu

Metoda po Palmqvistu standardizirana je 2009. godine i koristi se za određivanje lomne žilavosti tvrdih metala. Relativno je jednostavna metoda koja omogućuje istovremeno mjerenje tvrdoće i žilavosti. [11] Lomna žilavost po Palmqvistu određena je matematičkim izrazom:

$$W_K = A\sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_G} \quad (5)$$

gdje je:

W_K – lomna žilavost (MPa·√m)

A – konstanta vrijednosti 0,0028

HV – tvrdoća po Vickersu (N/mm²) određena izrazom $HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2}$

gdje je:

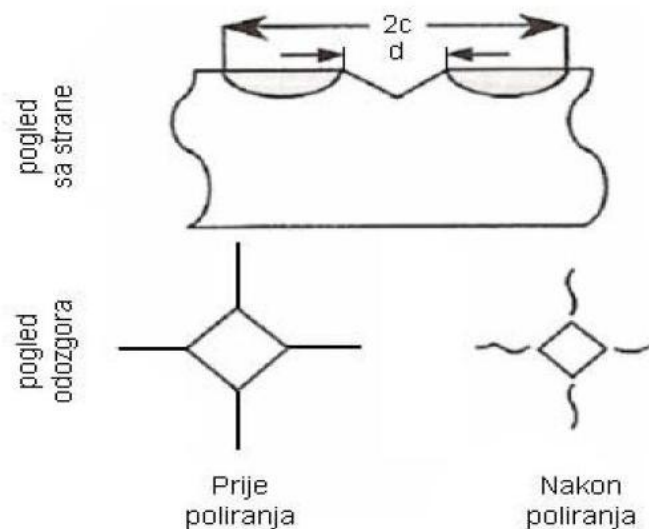
P – primjenjeno opterećenje (N)

d – srednja vrijednost dijagonale (mm)

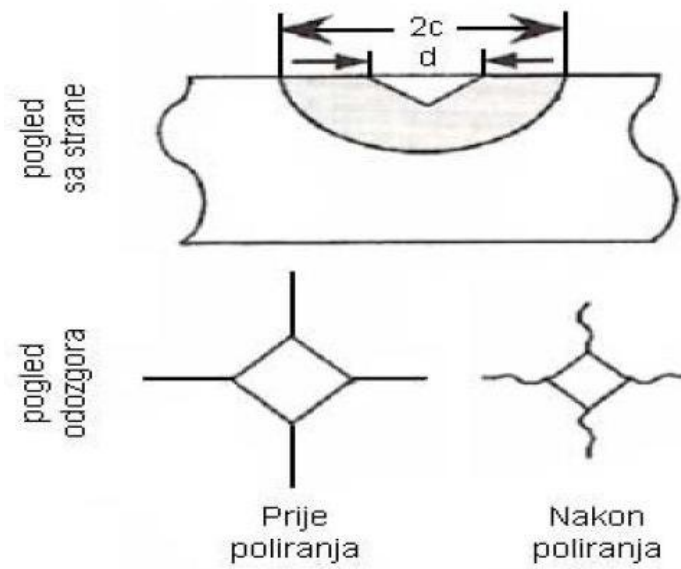
W_G – omjer opterećenja i duljine pukotina (N/mm)

Vrste pukotina

Pukotine koje nastaju ustiskivanjem Vickersovog indentora mogu biti različite. Najčešća su dva tipa, medijan i Palmqvist, prikazana na slikama 15. i 16. Pri niskim opterećenjima češće nastaju Palmqvistove pukotine dok se pri visokim opterećenjima javljaju medijan pukotine. Ta dva tipa širenja pukotina najlakše se razlikuju iz poprečnog presjeka. Za određivanje tipa pukotine dovoljno je prepolirati ispitnu površinu pri čemu medijan pukotina ostaje povezana s vrhom otiska, dok će se Palmqvist pukotina odvojiti kao što je vidljivo na slikama 15. i 16. [9]



Slika 16. Palmqvist pukotina [15]



Slika 17. Medijan pukotina [15]

11. Eksperimentalni dio

Tvrdoća cirkonij oksidne keramike stabilizirane itrijem (Y-TZP) ispitana je metodom po Vickersu. Izmjerene su tvrdoće s četiri različita opterećenja 29,42 N (HV3), 49,03 N (HV5), 196,13 N (HV20) i 294,20 N (HV30). Sva mjerenja su provedena na uređaju Indentec koji je referentni etalon tvrdoće, slika 17. Ispitivanja su provedena na uzorku prikazanom na slici 18. Mjerenja su načinjena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

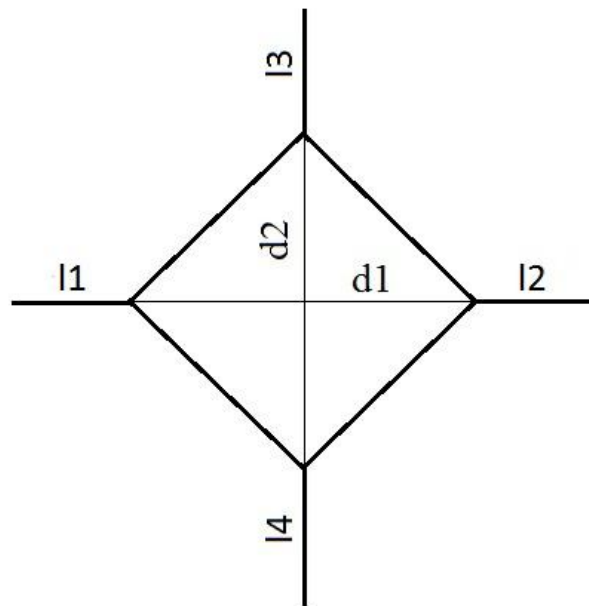


Slika 18. Tvrdomjer Indentec



Slika 19. Ispitni uzorak

Za svako opterećenje napravljeno je 30 mjerenja koja su uključivala mjerenje dijagonala otiska (d_1 i d_2) i duljine pukotina (l_1 , l_2 , l_3 , l_4). Shematski prikaz otiska, njegovih dijagonala i pukotina dan je na slici 19. Pri svakom isptnom opterećenju pojavile su se pukotine iz vrhova otiska. Duljine pukotina korištene su za izračun lomne žilavosti metodama po Anstisu, Casellasu, Niihari i Palmqvistu.

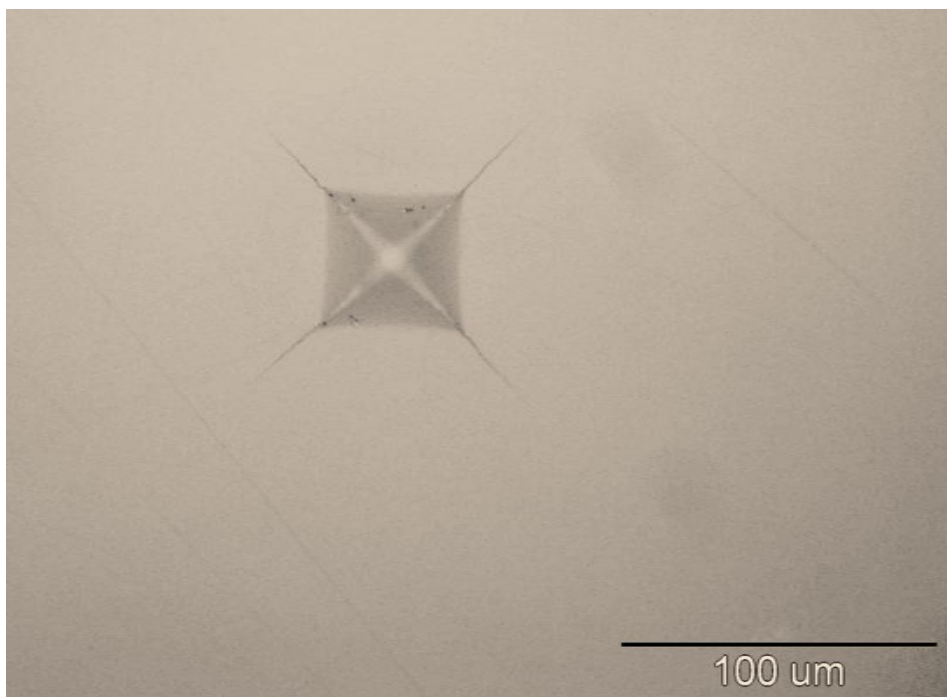


Slika 20. Shematski prikaz otiska indentora i nastalih pukotina

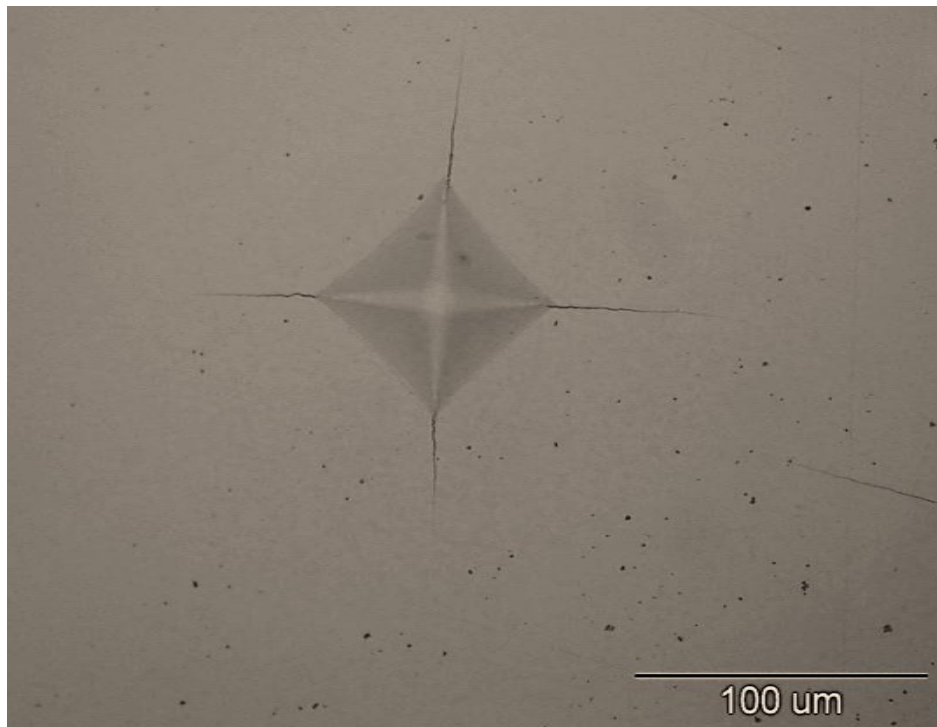
12. Rezultati

12.1. Rezultati određivanja tvrdoće

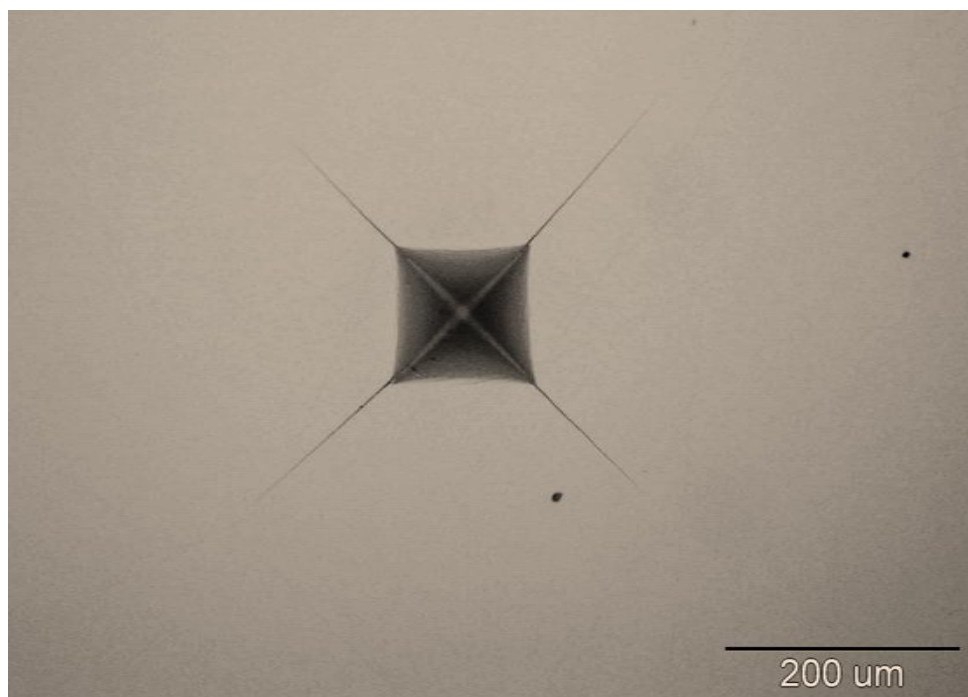
Utiskivanjem Vickersovog penetratora različitim ispitnim opterećenjima na uzorku ostaju otisci oblika šuplje piramide s manjom ili većom površinom kvadratne baze kao što je prikazano slikama 20, 21, 22, 23. Duljine dijagonala otiska izmjerene su mjernim mikroskopom koji je sastavni dio tvrdomjera. Na prikazanim slikama može se uočiti da penetrator ostavlja otisak iz čijih se vrhova šire pukotine.



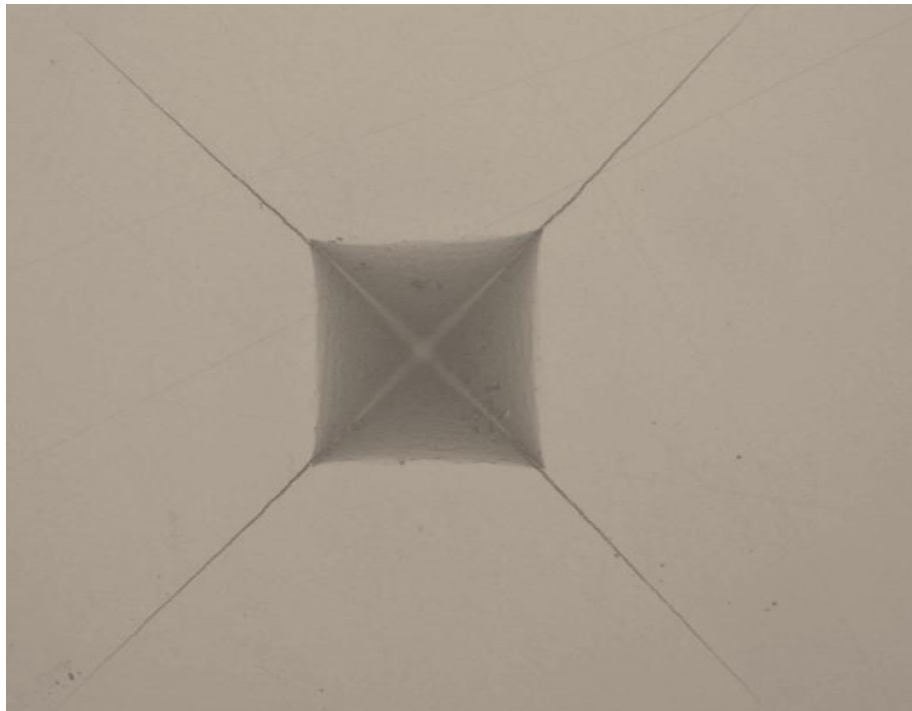
Slika 21. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV3



Slika 22. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV5



Slika 23. Otisak dijamantne piramide i pukotina kod metode HV20



Slika 24. Otisak dijamentne piramide i pukotina kod metode HV30

Rezultati izmjerenih dijagonala, duljina pukotina kao i tvrdoće prikazani su u tablicama 4, 5, 6, 7.

Tablica 4. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV3

| Mjerenje | l_1 , mm | l_2 , mm | l_3 , mm | l_4 , mm | d_1 , mm | d_2 , mm | d_{sr} , mm | HV3 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|--------|
| 1 | 0,0233 | 0,0244 | 0,0204 | 0,0214 | 0,0637 | 0,0630 | 0,0634 | 1384,0 |
| 2 | 0,0219 | 0,0200 | 0,0211 | 0,0201 | 0,0627 | 0,0642 | 0,0635 | 1379,6 |
| 3 | 0,0203 | 0,0198 | 0,0189 | 0,0206 | 0,0643 | 0,0646 | 0,0645 | 1337,2 |
| 4 | 0,0234 | 0,0239 | 0,0197 | 0,0200 | 0,0643 | 0,0652 | 0,0648 | 1324,8 |
| 5 | 0,0206 | 0,0224 | 0,0194 | 0,0212 | 0,0634 | 0,0626 | 0,0630 | 1401,6 |
| 6 | 0,0219 | 0,0243 | 0,0215 | 0,0224 | 0,0640 | 0,0646 | 0,0643 | 1345,5 |
| 7 | 0,0246 | 0,0232 | 0,0193 | 0,0203 | 0,0627 | 0,0628 | 0,0628 | 1410,5 |
| 8 | 0,0240 | 0,0245 | 0,0204 | 0,0214 | 0,0613 | 0,0625 | 0,0619 | 1451,8 |
| 9 | 0,0300 | 0,0221 | 0,0230 | 0,0241 | 0,0644 | 0,0635 | 0,0640 | 1358,1 |
| 10 | 0,0284 | 0,0248 | 0,0176 | 0,0219 | 0,0620 | 0,0647 | 0,0634 | 1384,0 |
| 11 | 0,0232 | 0,0197 | 0,0209 | 0,0216 | 0,0631 | 0,0630 | 0,0631 | 1397,1 |
| 12 | 0,0215 | 0,0184 | 0,0189 | 0,0221 | 0,0638 | 0,0643 | 0,0641 | 1353,9 |
| 13 | 0,0250 | 0,0253 | 0,0233 | 0,0187 | 0,0626 | 0,0649 | 0,0638 | 1366,7 |
| 14 | 0,0221 | 0,0236 | 0,0227 | 0,0235 | 0,0621 | 0,0631 | 0,0626 | 1419,6 |
| 15 | 0,0272 | 0,0241 | 0,0234 | 0,0214 | 0,0635 | 0,0636 | 0,0636 | 1375,3 |
| 16 | 0,0249 | 0,0240 | 0,0186 | 0,0214 | 0,0625 | 0,0642 | 0,0634 | 1384,0 |
| 17 | 0,0286 | 0,0289 | 0,0242 | 0,0234 | 0,0631 | 0,0651 | 0,0641 | 1353,9 |
| 18 | 0,0232 | 0,0238 | 0,0201 | 0,0252 | 0,0632 | 0,0635 | 0,0634 | 1384,0 |
| 19 | 0,0206 | 0,0271 | 0,0206 | 0,0244 | 0,0628 | 0,0646 | 0,0637 | 1371,0 |
| 20 | 0,0229 | 0,0281 | 0,0254 | 0,0244 | 0,0630 | 0,0636 | 0,0633 | 1388,3 |
| 21 | 0,0279 | 0,0245 | 0,0233 | 0,0219 | 0,0625 | 0,0643 | 0,0634 | 1384,0 |
| 22 | 0,0252 | 0,0238 | 0,0236 | 0,0216 | 0,0623 | 0,0647 | 0,0635 | 1379,6 |
| 23 | 0,0253 | 0,0237 | 0,0248 | 0,0225 | 0,0621 | 0,0637 | 0,0629 | 1406,0 |
| 24 | 0,0209 | 0,0279 | 0,0228 | 0,0220 | 0,0616 | 0,0639 | 0,0628 | 1410,5 |
| 25 | 0,0235 | 0,0259 | 0,0194 | 0,0251 | 0,0622 | 0,0636 | 0,0629 | 1406,0 |
| 26 | 0,0213 | 0,0183 | 0,0212 | 0,0206 | 0,0614 | 0,0650 | 0,0632 | 1392,7 |
| 27 | 0,0139 | 0,0170 | 0,0240 | 0,0231 | 0,0623 | 0,0650 | 0,0637 | 1371,0 |
| 28 | 0,0245 | 0,0208 | 0,0250 | 0,0243 | 0,0639 | 0,0649 | 0,0644 | 1341,3 |
| 29 | 0,0230 | 0,0191 | 0,0170 | 0,0195 | 0,0624 | 0,0647 | 0,0636 | 1375,3 |
| 30 | 0,0219 | 0,0227 | 0,0230 | 0,0183 | 0,0638 | 0,0656 | 0,0647 | 1328,9 |
| Srednja vrijednost: | | | | | | | | |
| | 0,0235 | 0,0232 | 0,0215 | 0,0219 | 0,0629 | 0,0641 | 0,0635 | 1378,9 |

Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV5

| Mjerenje | l_1, mm | l_2, mm | l_3, mm | l_4, mm | d_1, mm | d_2, mm | d_{sr}, mm | HV5 |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|--------|
| 1 | 0,0433 | 0,0417 | 0,0392 | 0,0404 | 0,0828 | 0,0843 | 0,0836 | 1326,6 |
| 2 | 0,0444 | 0,0375 | 0,0395 | 0,0425 | 0,0823 | 0,0844 | 0,0834 | 1333,0 |
| 3 | 0,0418 | 0,0405 | 0,0368 | 0,0408 | 0,0808 | 0,0847 | 0,0828 | 1352,4 |
| 4 | 0,0415 | 0,0391 | 0,0385 | 0,0407 | 0,0827 | 0,0841 | 0,0834 | 1333,0 |
| 5 | 0,0401 | 0,0404 | 0,0403 | 0,0425 | 0,0805 | 0,0848 | 0,0827 | 1355,6 |
| 6 | 0,0378 | 0,0440 | 0,0409 | 0,0416 | 0,0817 | 0,0843 | 0,0830 | 1345,8 |
| 7 | 0,0407 | 0,0414 | 0,0464 | 0,0404 | 0,0829 | 0,0840 | 0,0835 | 1329,8 |
| 8 | 0,0416 | 0,0416 | 0,0403 | 0,0416 | 0,0822 | 0,0837 | 0,0830 | 1345,8 |
| 9 | 0,0386 | 0,0416 | 0,0397 | 0,0408 | 0,0831 | 0,0858 | 0,0845 | 1298,5 |
| 10 | 0,0431 | 0,0450 | 0,0407 | 0,0400 | 0,0819 | 0,0837 | 0,0828 | 1352,4 |
| 11 | 0,0424 | 0,0417 | 0,0425 | 0,0414 | 0,0821 | 0,0825 | 0,0823 | 1368,8 |
| 12 | 0,0431 | 0,0410 | 0,0410 | 0,0383 | 0,0828 | 0,0849 | 0,0839 | 1317,1 |
| 13 | 0,0408 | 0,0407 | 0,0360 | 0,0384 | 0,0824 | 0,0829 | 0,0827 | 1355,6 |
| 14 | 0,0407 | 0,0388 | 0,0486 | 0,0444 | 0,0825 | 0,0830 | 0,0828 | 1352,4 |
| 15 | 0,0478 | 0,0406 | 0,0424 | 0,0452 | 0,0825 | 0,0850 | 0,0838 | 1320,3 |
| 16 | 0,0407 | 0,0427 | 0,0403 | 0,0356 | 0,0824 | 0,0825 | 0,0825 | 1362,2 |
| 17 | 0,0413 | 0,0370 | 0,0401 | 0,0386 | 0,0827 | 0,0837 | 0,0832 | 1339,4 |
| 18 | 0,0365 | 0,0369 | 0,0426 | 0,0400 | 0,0822 | 0,0837 | 0,0830 | 1345,8 |
| 19 | 0,0446 | 0,0393 | 0,0395 | 0,0405 | 0,0817 | 0,0832 | 0,0825 | 1362,2 |
| 20 | 0,0418 | 0,0438 | 0,0383 | 0,0357 | 0,0811 | 0,0839 | 0,0825 | 1362,2 |
| 21 | 0,0414 | 0,0401 | 0,0410 | 0,0345 | 0,0813 | 0,0823 | 0,0818 | 1385,6 |
| 22 | 0,0380 | 0,0378 | 0,0454 | 0,0435 | 0,0809 | 0,0820 | 0,0815 | 1395,8 |
| 23 | 0,0469 | 0,0450 | 0,0417 | 0,0413 | 0,0832 | 0,0836 | 0,0834 | 1333,0 |
| 24 | 0,0421 | 0,0457 | 0,0414 | 0,0396 | 0,0842 | 0,0833 | 0,0838 | 1320,3 |
| 25 | 0,0456 | 0,0442 | 0,0427 | 0,0423 | 0,0838 | 0,0845 | 0,0842 | 1307,8 |
| 26 | 0,0419 | 0,0461 | 0,0470 | 0,0398 | 0,0836 | 0,0842 | 0,0839 | 1317,1 |
| 27 | 0,0408 | 0,0425 | 0,0427 | 0,0361 | 0,0831 | 0,0829 | 0,0830 | 1345,8 |
| 28 | 0,0437 | 0,0409 | 0,0420 | 0,0379 | 0,0824 | 0,0819 | 0,0822 | 1372,2 |
| 29 | 0,0425 | 0,0419 | 0,0423 | 0,0375 | 0,0829 | 0,0841 | 0,0835 | 1329,8 |
| 30 | 0,0417 | 0,0415 | 0,0410 | 0,0367 | 0,0813 | 0,0837 | 0,0825 | 1362,2 |
| Srednja vrijednost: | | | | | | | | |
| | 0,0419 | 0,0414 | 0,0414 | 0,0400 | 0,0823 | 0,0837 | 0,0830 | 1344,3 |

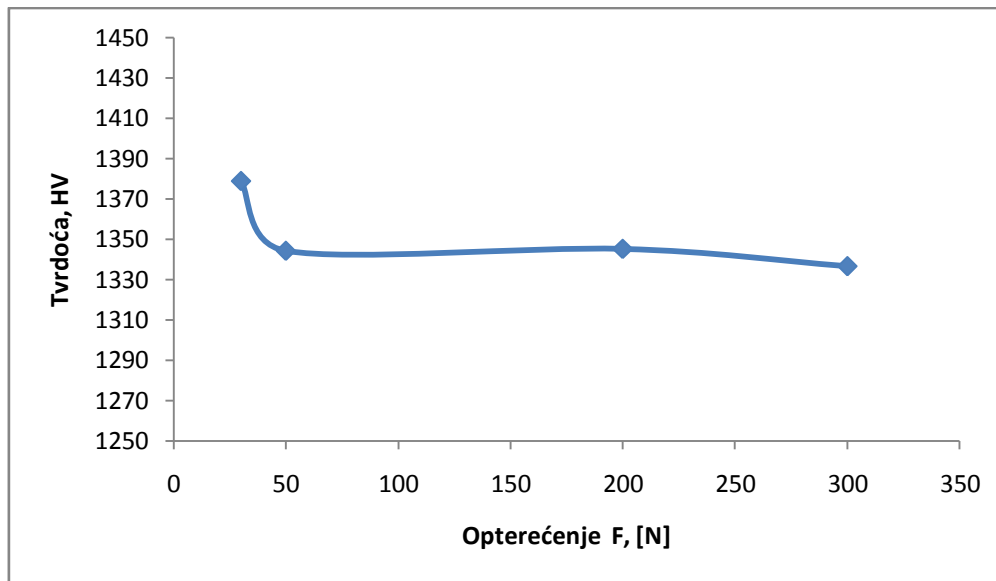
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV20

| Mjerenje | l_1 , mm | l_2 , mm | l_3 , mm | l_4 , mm | d_1 , mm | d_2 , mm | d_{sr} , mm | HV20 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|--------|
| 1 | 0,1265 | 0,1289 | 0,1359 | 0,1281 | 0,1663 | 0,1654 | 0,1659 | 1347,5 |
| 2 | 0,1111 | 0,1329 | 0,1335 | 0,1350 | 0,1659 | 0,1651 | 0,1655 | 1354,0 |
| 3 | 0,1366 | 0,1386 | 0,1378 | 0,1373 | 0,1681 | 0,1659 | 0,1670 | 1329,8 |
| 4 | 0,1324 | 0,1318 | 0,1506 | 0,1612 | 0,1665 | 0,1669 | 0,1667 | 1334,6 |
| 5 | 0,1023 | 0,0871 | 0,1435 | 0,1640 | 0,1668 | 0,1668 | 0,1668 | 1333,0 |
| 6 | 0,1281 | 0,1326 | 0,1305 | 0,1227 | 0,1656 | 0,1664 | 0,1660 | 1345,8 |
| 7 | 0,1343 | 0,1185 | 0,1304 | 0,1154 | 0,1675 | 0,1657 | 0,1666 | 1336,2 |
| 8 | 0,1248 | 0,1298 | 0,1356 | 0,1351 | 0,1680 | 0,1649 | 0,1665 | 1337,8 |
| 9 | 0,1397 | 0,1273 | 0,1218 | 0,1261 | 0,1660 | 0,1649 | 0,1655 | 1354,0 |
| 10 | 0,1312 | 0,1325 | 0,1356 | 0,1289 | 0,1659 | 0,1659 | 0,1659 | 1347,5 |
| 11 | 0,1684 | 0,1562 | 0,0709 | 0,0735 | 0,1659 | 0,1631 | 0,1645 | 1370,5 |
| 12 | 0,1241 | 0,1112 | 0,1420 | 0,1213 | 0,1651 | 0,1639 | 0,1645 | 1370,5 |
| 13 | 0,1312 | 0,1306 | 0,1252 | 0,1217 | 0,1630 | 0,1676 | 0,1653 | 1357,3 |
| 14 | 0,1323 | 0,1223 | 0,1312 | 0,1375 | 0,1644 | 0,1647 | 0,1646 | 1368,8 |
| 15 | 0,1314 | 0,1213 | 0,1335 | 0,1206 | 0,1656 | 0,1675 | 0,1666 | 1336,2 |
| 16 | 0,1163 | 0,1320 | 0,1187 | 0,1194 | 0,1641 | 0,1664 | 0,1653 | 1357,3 |
| 17 | 0,1248 | 0,1286 | 0,1303 | 0,1260 | 0,1675 | 0,1676 | 0,1676 | 1320,3 |
| 18 | 0,1107 | 0,0808 | 0,1338 | 0,1405 | 0,1666 | 0,1662 | 0,1664 | 1339,4 |
| 19 | 0,1303 | 0,1267 | 0,1369 | 0,1307 | 0,1665 | 0,1678 | 0,1672 | 1326,6 |
| 20 | 0,1180 | 0,1045 | 0,1075 | 0,1016 | 0,1668 | 0,1647 | 0,1658 | 1349,1 |
| 21 | 0,1024 | 0,1129 | 0,1290 | 0,1334 | 0,1657 | 0,1650 | 0,1654 | 1355,6 |
| 22 | 0,1432 | 0,1434 | 0,1170 | 0,1206 | 0,1655 | 0,1655 | 0,1655 | 1354,0 |
| 23 | 0,1225 | 0,1254 | 0,1214 | 0,1207 | 0,1665 | 0,1660 | 0,1663 | 1341,0 |
| 24 | 0,1345 | 0,1438 | 0,1359 | 0,1296 | 0,1666 | 0,1679 | 0,1673 | 1325,0 |
| 25 | 0,1212 | 0,1084 | 0,1531 | 0,1542 | 0,1657 | 0,1642 | 0,1650 | 1362,2 |
| 26 | 0,1229 | 0,1350 | 0,1356 | 0,1409 | 0,1653 | 0,1674 | 0,1664 | 1339,4 |
| 27 | 0,1194 | 0,1223 | 0,1379 | 0,1239 | 0,1656 | 0,1669 | 0,1663 | 1341,0 |
| 28 | 0,1105 | 0,1304 | 0,1207 | 0,1291 | 0,1667 | 0,1664 | 0,1666 | 1336,2 |
| 29 | 0,0918 | 0,1207 | 0,0871 | 0,1340 | 0,1656 | 0,1642 | 0,1649 | 1363,9 |
| 30 | 0,1132 | 0,1312 | 0,1310 | 0,1197 | 0,1674 | 0,1674 | 0,1674 | 1323,4 |
| Srednja vrijednost: | | | | | | | | |
| | 0,1245 | 0,1249 | 0,1285 | 0,1284 | 0,1661 | 0,1659 | 0,1660 | 1345,3 |

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće i duljine pukotina kod metode HV30

| Mjernje | l_1 , mm | l_2 , mm | l_3 , mm | l_4 , mm | d_1 , mm | d_2 , mm | d_{sr} , mm | HV30 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|------|
| 1 | 0,1703 | 0,1871 | 0,1681 | 0,1924 | 0,2052 | 0,2038 | 0,2045 | 1330 |
| 2 | 0,1676 | 0,1784 | 0,1693 | 0,1784 | 0,2038 | 0,2041 | 0,2040 | 1338 |
| 3 | 0,1893 | 0,1573 | 0,2751 | 0,1461 | 0,2037 | 0,2041 | 0,2039 | 1338 |
| 4 | 0,1838 | 0,1838 | 0,1857 | 0,1759 | 0,2038 | 0,2026 | 0,2032 | 1347 |
| 5 | 0,1754 | 0,1694 | 0,1808 | 0,1653 | 0,2059 | 0,2056 | 0,2058 | 1313 |
| 6 | 0,1824 | 0,1848 | 0,1882 | 0,1794 | 0,2035 | 0,2037 | 0,2036 | 1342 |
| 7 | 0,1799 | 0,1727 | 0,1822 | 0,1641 | 0,2035 | 0,2034 | 0,2035 | 1343 |
| 8 | 0,1727 | 0,1933 | 0,1703 | 0,1906 | 0,2056 | 0,2024 | 0,2040 | 1337 |
| 9 | 0,1814 | 0,1806 | 0,1611 | 0,1798 | 0,2027 | 0,2024 | 0,2026 | 1355 |
| 10 | 0,1788 | 0,1855 | 0,1904 | 0,1824 | 0,2026 | 0,2027 | 0,2027 | 1353 |
| 11 | 0,1786 | 0,1831 | 0,1930 | 0,1833 | 0,2057 | 0,2036 | 0,2047 | 1328 |
| 12 | 0,1824 | 0,1876 | 0,1797 | 0,1903 | 0,2038 | 0,2022 | 0,2030 | 1350 |
| 13 | 0,1641 | 0,1685 | 0,1904 | 0,1672 | 0,2046 | 0,2043 | 0,2045 | 1330 |
| 14 | 0,1836 | 0,1892 | 0,1868 | 0,1843 | 0,2047 | 0,2051 | 0,2049 | 1325 |
| 15 | 0,1833 | 0,1792 | 0,1884 | 0,1776 | 0,2044 | 0,2038 | 0,2041 | 1335 |
| 16 | 0,1761 | 0,1973 | 0,1771 | 0,1940 | 0,2059 | 0,2029 | 0,2044 | 1332 |
| 17 | 0,1919 | 0,1720 | 0,1761 | 0,1589 | 0,2043 | 0,2037 | 0,2040 | 1337 |
| 18 | 0,1812 | 0,1927 | 0,1752 | 0,1892 | 0,2045 | 0,2034 | 0,2040 | 1337 |
| 19 | 0,1838 | 0,1816 | 0,1815 | 0,1680 | 0,2051 | 0,2027 | 0,2039 | 1338 |
| 20 | 0,1865 | 0,1909 | 0,1875 | 0,1841 | 0,2040 | 0,2040 | 0,2040 | 1337 |
| 21 | 0,1896 | 0,1895 | 0,1932 | 0,1750 | 0,2055 | 0,2046 | 0,2051 | 1322 |
| 22 | 0,1827 | 0,1921 | 0,1756 | 0,1850 | 0,2059 | 0,2032 | 0,2046 | 1329 |
| 23 | 0,1877 | 0,1837 | 0,1798 | 0,1892 | 0,2045 | 0,2016 | 0,2031 | 1349 |
| 24 | 0,1832 | 0,1920 | 0,1846 | 0,1713 | 0,2044 | 0,2044 | 0,2044 | 1332 |
| 25 | 0,1647 | 0,1669 | 0,1820 | 0,1905 | 0,2043 | 0,2055 | 0,2049 | 1325 |
| 26 | 0,1492 | 0,1716 | 0,1733 | 0,1730 | 0,2028 | 0,2028 | 0,2028 | 1353 |
| 27 | 0,1767 | 0,1811 | 0,1800 | 0,1830 | 0,2043 | 0,2040 | 0,2042 | 1334 |
| 28 | 0,1859 | 0,1789 | 0,1760 | 0,1736 | 0,2042 | 0,2046 | 0,2044 | 1332 |
| 29 | 0,1850 | 0,1700 | 0,1864 | 0,1742 | 0,2017 | 0,2042 | 0,2030 | 1350 |
| 30 | 0,1799 | 0,1909 | 0,1810 | 0,1845 | 0,2053 | 0,2039 | 0,2046 | 1329 |
| Srednja vrijednost: | 0,1793 | 0,1817 | 0,1840 | 0,1784 | 0,2043 | 0,2036 | 0,2040 | 1337 |

Na slici 24 prikazane su srednje vrijednosti tvrdoće (tablice 4 – 7) u ovisnosti o opterećenju za Y-TZP keramiku. Iz dobivenih rezultata uočljivo je da vrijednosti tvrdoće pri manjim ispitnim silama padaju s porastom opterećenja. Zamijećeno smanjenje tvrdoće s povećanjem opterećenja naziva se normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću.



Slika 25. Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o opterećenju

U tablici 8 navedeno je standardno odstupanje izmjerene tvrdoće i srednje vrijednosti dijagonala otiska u ovisnosti o primjenjenom opterećenju za ispitivanu cirkonij oksidnu keramiku.

Tablica 8. Standardno odstupanje izmjerene tvrdoće i standardno odstupanje srednjih vrijednosti dijagonala

| Metoda | Opterećenje [N] | Standardno odstupanje tvrdoće [HV] | Standardno odstupanje srednjih vrijednosti dijagonala [mm] |
|--------|-----------------|------------------------------------|--|
| HV3 | 29,42 | 28,4 | 0,00065 |
| HV5 | 49,03 | 22,5 | 0,00069 |
| HV20 | 196,13 | 14,2 | 0,00086 |
| HV30 | 294,20 | 10,1 | 0,00077 |

12.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti

Za izračun lomne žilavosti (K_{IC}) korištene su jednadžbe prema Anstisu, Casellasu, Niihari i Palmqvistu. Određivanje lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina prema Anstisu, Casellasu, Niihari ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina i primjenjenom opterećenju, dok određivanje lomne žilavosti kod Palmqvista ovisi o duljini pukotina, primjenjenom opterećenju i tvrdoći materijala.

Prema dostupnim literaturnim podacima pretpostavljena vrijednost Youngovg modula elastičnosti za cirkonij oksidnu keramiku iznosi, $E = 248,28$ GPa. [17]

Za određivanje lomne žilavosti prema Anstisu, Casellasu i Niihari koriste se srednje duljine pukotina (c_{sr}) koje iznose: 54,3 μm za metodu HV3; 82,59 μm za metodu HV5; 209,59 μm za metodu HV20 i 282,82 μm za metodu HV30. Kod metode prema Palmqvistu u obzir se uzima ukupna srednja duljina pukotina ($T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) i njene su vrijednosti za metode HV3, HV5, HV20 i HV30 sljedeće: 89,80 μm ; 164,6 μm ; 506,3 μm odnosno 723,3 μm .

12.2.1. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Anstisu

Jednadžba za izračun lomne žilavosti po Anstisu glasi:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV3 iznosi $c_{sr} = 0,0000543$ m. Za opterećenje 29,42 N vrijednost lomne žilavosti po Anstisu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,52}} \cdot \frac{29,42}{\sqrt{0,0000543^3}} = 5,041 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV5 iznosi $c_{sr} = 0,00008259$ m. Za opterećenje 49,03 N vrijednost lomne žilavosti po Anstisu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,18}} \cdot \frac{49,03}{\sqrt{0,00008259^3}} = 4,537 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

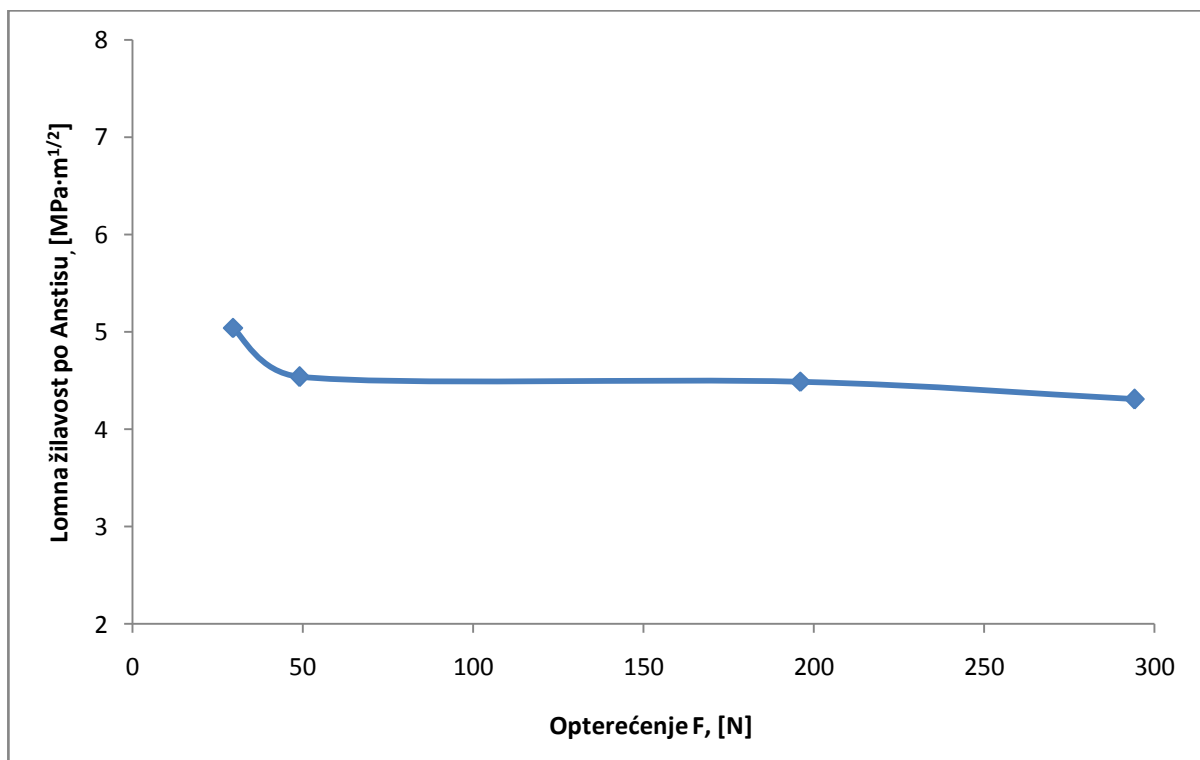
Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV20 iznosi $c_{sr} = 0,00020959$ m. Za opterećenje 196,1 N vrijednost lomne žilavosti po Anstisu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,19}} \cdot \frac{196,1}{\sqrt{0,00020959^3}} = 4,488 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV30 iznosi $c_{sr} = 0,00028282$ m. Za opterećenje 294,2 N vrijednost lomne žilavosti po Anstisu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,11}} \cdot \frac{294,2}{\sqrt{0,00028282^3}} = 4,307 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Na slici 25 prikazana je grafička ovisnost izračunatih vrijednosti lomne žilavosti prema Anstisu o primjenjenom opterećenju. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti lomne žilavosti smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 26. Grafički prikaz lomne žilavosti po Anstisu u ovisnosti o opterećenju

12.2.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Casellasu

Izraz za izračun lomne žilavosti po Casellasu glasi:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV3 iznosi $c_{sr} = 0,0000543$ m. Za opterećenje 29,42 N vrijednost lomne žilavosti po Casellasu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,52}} \cdot \frac{29,42}{\sqrt{0,0000543^3}} = 7,562 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV5 iznosi $c_{sr} = 0,00008259$ m. Za opterećenje 49,03 N vrijednost lomne žilavosti po Casellasu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,18}} \cdot \frac{49,03}{\sqrt{0,00008259^3}} = 6,805 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

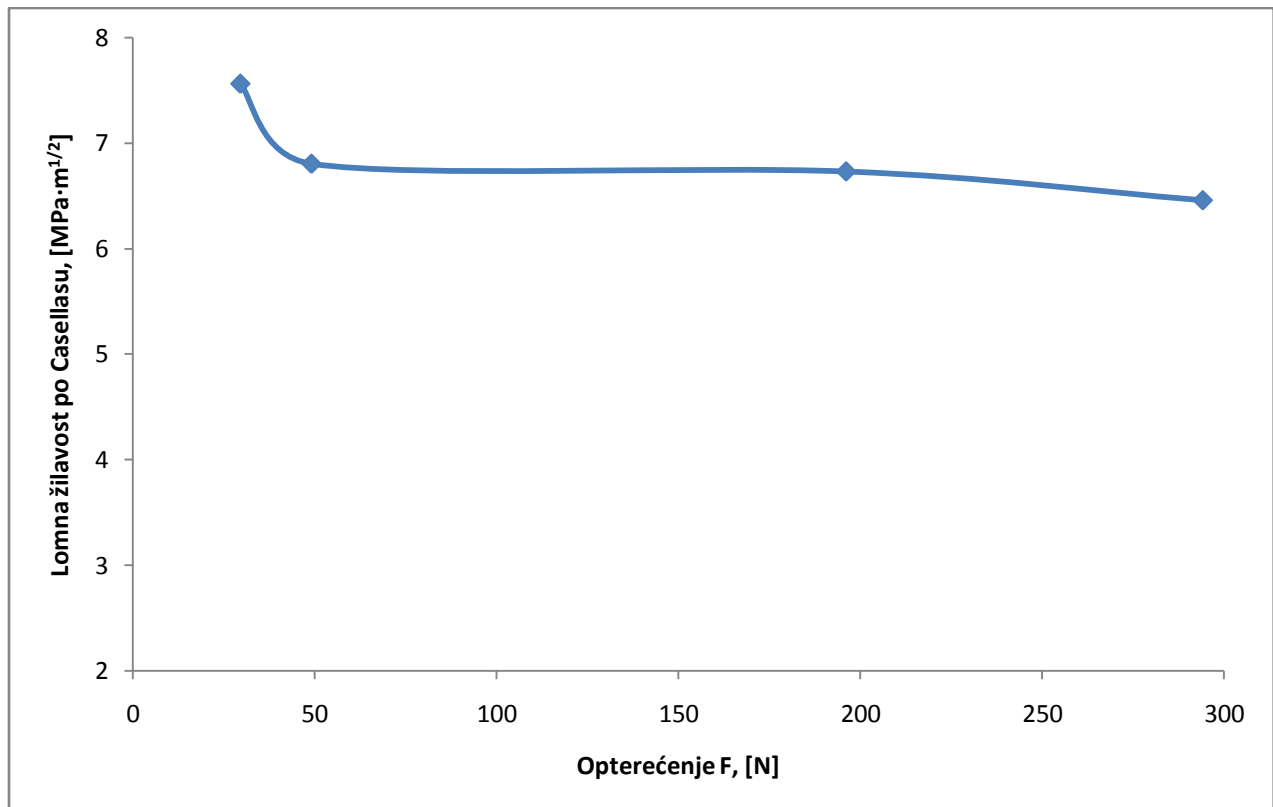
Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV20 iznosi $c_{sr} = 0,00020959$ m. Za opterećenje 196,1 N vrijednost lomne žilavosti po Casellasu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,19}} \cdot \frac{196,1}{\sqrt{0,00020959^3}} = 6,732 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV30 iznosi $c_{sr} = 0,00028282$ m. Za opterećenje 294,2 N vrijednost lomne žilavosti po Casellasu sljedi iz izraza:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{248,28}{13,11}} \cdot \frac{294,2}{\sqrt{0,00028282^3}} = 6,461 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Iz grafičkog prikaza na slici 26 vidljivo je da se vrijednosti lomne žilavosti prema Casellasu smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 27. Grafički prikaz lomne žilavosti po Casellasu u ovisnosti o opterećenju

12.2.3. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Niihari

Izraz za izračun lomne žilavosti po Niihari glasi:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot E^{0,4} \cdot F^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV3 iznosi $c_{sr} = 54,3 \mu\text{m}$. Vrijednost „a“ predstavlja pola srednje duljine dijagonala otiska ($d_{sr}/2$) što za metodu HV3 iznosi $31,75 \mu\text{m}$.

Izračun lomne žilavosti po Niihari za opterećenje 29,42 N (3 kp) glasi:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 248,28^{0,4} \cdot 3^{0,6} \cdot 31,75^{-0,7} \cdot \left(\frac{54,3}{31,75}\right)^{-1,5} = 7,169 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV5 iznosi $c_{sr} = 82,59 \mu\text{m}$

Vrijednost „a“ predstavlja pola srednje duljine dijagonala otiska ($d_{sr}/2$) što za metodu HV5 iznosi $41,51 \mu\text{m}$.

Izračun lomne žilavosti po Niihari za opterećenje $49,03 \text{ N}$ (5 kp) glasi:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 248,28^{0,4} \cdot 5^{0,6} \cdot 41,51^{-0,7} \cdot \left(\frac{82,59}{41,51}\right)^{-1,5} = 6,435 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV20 iznosi $c_{sr} = 209,59 \mu\text{m}$.

Vrijednost „a“ predstavlja pola srednje duljine dijagonala otiska ($d_{sr}/2$) što za metodu HV20 iznosi $83,0 \mu\text{m}$.

Izračun lomne žilavosti po Niihari za opterećenje $196,1 \text{ N}$ (20 kp) glasi:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 248,28^{0,4} \cdot 20^{0,6} \cdot 83^{-0,7} \cdot \left(\frac{209,59}{83}\right)^{-1,5} = 6,365 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

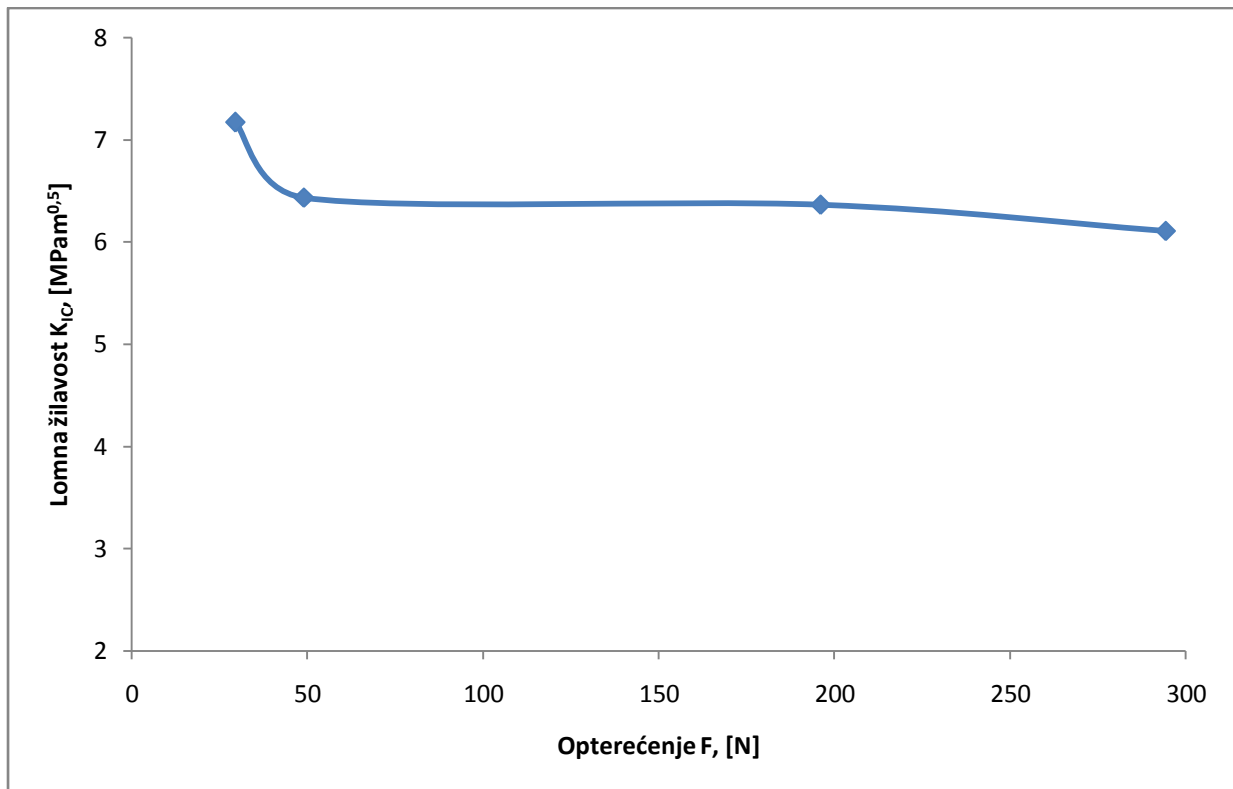
Aritmetička sredina izmjerenih duljina pukotina za metodu HV30 iznosi $c_{sr} = 282,82 \mu\text{m}$.

Vrijednost „a“ predstavlja pola srednje duljine dijagonala otiska ($d_{sr}/2$) što za metodu HV30 iznosi $101,99 \mu\text{m}$.

Izračun lomne žilavosti po Niihari za opterećenje $294,2 \text{ N}$ (30 kp) glasi:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 248,28^{0,4} \cdot 30^{0,6} \cdot 101,99^{-0,7} \cdot \left(\frac{282,82}{101,99}\right)^{-1,5} = 6,108 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Na slici 27 prikazana je grafička ovisnost izračunatih vrijednosti lomne žilavosti prema Niihari o primjenjenom opterećenju. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti lomne žilavosti smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 28. Grafički prikaz lomne žilavosti po Niihari u ovisnosti o opterećenju

12.2.4. Rezultati određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu

Izraz za izračun lomne žilavosti po Palmqvistu glasi:

$$W_K = A\sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_G}$$

Ukupna duljina pukotina za metodu HV3 iznosi $T = 0,0898$ mm. Za određivanje lomne žilavosti po Palmqvistu potrebno je odrediti omjer sile i ukupne duljine pukotina koji za metodu HV3 iznosi:

$$W_G = \frac{F}{T} = \frac{29,42}{0,0898} = 327,62 \text{ N/mm}$$

Lomna žilavost po Palmqvistu sljedi iz izraza:

$$W_K = 0,0028 \cdot \sqrt{13530,0} \cdot \sqrt{327,62} = 5,90 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Ukupna duljina pukotina za metodu HV5 iznosi $T = 0,1646$ mm. Za određivanje lomne žilavosti po Palmqvistu potrebno je odrediti omjer sile i ukupne duljine pukotina koji za metodu HV5 iznosi:

$$W_G = \frac{F}{T} = \frac{49,03}{0,1646} = 297,873 \text{ N/mm}$$

Lomna žilavost po Palmqvistu sljedi iz izraza:

$$W_K = 0,0028 \cdot \sqrt{13190,32} \cdot \sqrt{297,873} = 5,55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Ukupna duljina pukotina za metodu HV20 iznosi $T = 0,5063$ mm. Za određivanje lomne žilavosti po Palmqvistu potrebno je odrediti omjer sile i ukupne duljine pukotina koji za metodu HV20 iznosi:

$$W_G = \frac{F}{T} = \frac{196,1}{0,5063} = 387,284 \text{ N/mm}$$

Lomna žilavost po Palmqvistu sljedi iz izraza:

$$W_K = 0,0028 \cdot \sqrt{13196,20} \cdot \sqrt{387,284} = 6,33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

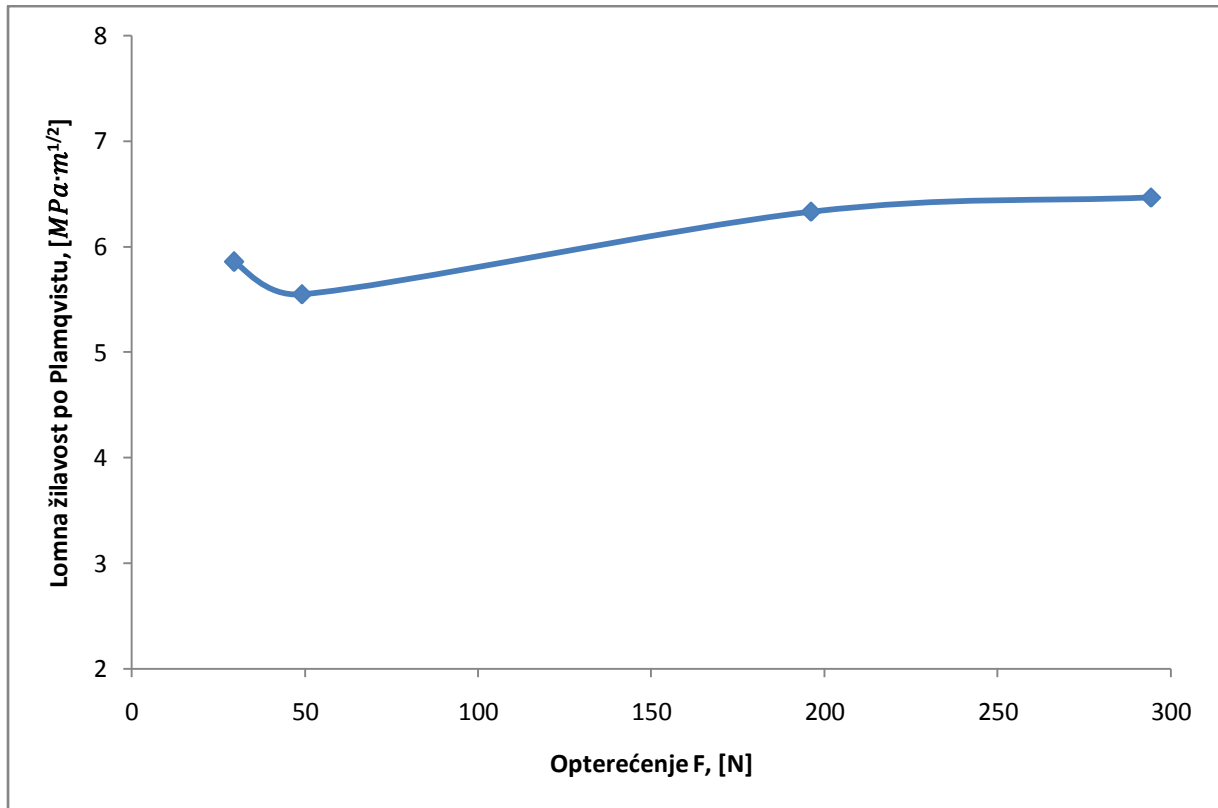
Ukupna duljina pukotina za metodu HV30 iznosi $T = 0,7233$ mm. Za određivanje lomne žilavosti po Palmqvistu potrebno je odrediti omjer sile i ukupne duljine pukotina koji za metodu HV30 iznosi:

$$W_G = \frac{F}{T} = \frac{294,2}{0,7233} = 406,747 \text{ N/mm}$$

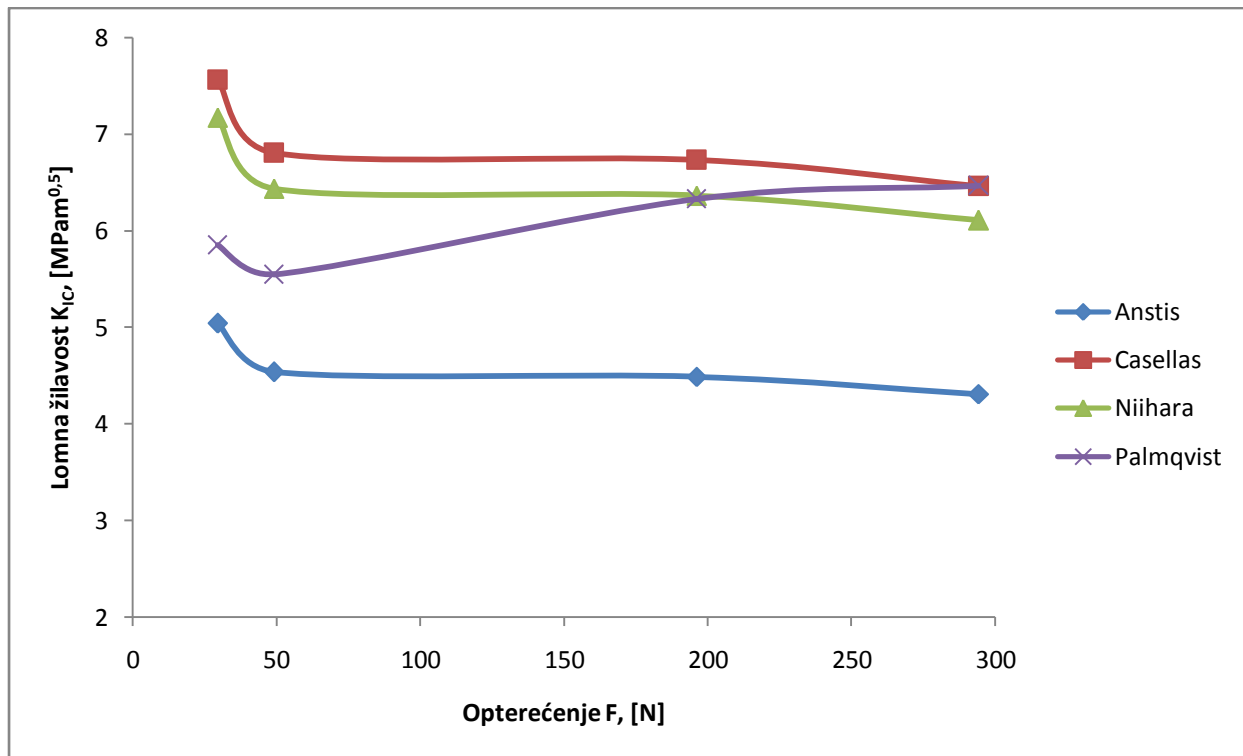
Lomna žilavost po Palmqvistu sljedi iz izraza:

$$W_K = 0,0028 \cdot \sqrt{13110,49} \cdot \sqrt{406,747} = 6,47 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Iz grafičkog prikaza na slici 28 može se uočiti da se vrijednosti lomne žilavosti prema Palmqvistu u početku smanjuju, a kasnije povećavaju s porstom opterećenja.



Slika 29. Grafički prikaz lomne žilavosti po Palmqvistu u ovisnosti o opterećenju



Slika 30. Grafički prikaz lomne žilavosti po Anstisu, Casellasu, Niihari i Palmqvistu u ovisnosti o opterećenju

Na slici 29 prikazana je grafička ovisnost izračunate lomne žilavosti (K_{IC}) prema sva četiri primjenjena modela. Kod modela prema Anstisu, Casellasu i Niihari vidljivo je da se lomna žilavost smanjuje s povećanjem opterećenja, dok se kod modela po Palmqvistu lomna žilavost u početku smanjuje, a zatim dolazi do njenog porasta s povećanjem opterećenja.

13. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- Vrijednosti tvrdoće ispitivane Y-TZP ovise o primjenjenom opterećenju utiskivanja indentora. Ispitivana keramika pokazuje normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću što znači da se izmjerene tvrdoće smanjuju s porastom ispitne sile u području $F \leq 49.03 \text{ N}$.
- Vrijednosti lomne žilavosti ispitivane Y-TZP keramike ovise o primjenjenoj sili kao i o uporabljenom modelu koji se koristi za izračun otpornosti lomu. Kada se različite jednadžbe primjenjuju za određivanje otpornosti lomu, koja varira s duljinom pukotine, određene pri različitim opterećenjima, tada za isti materijal lomna žilavost varira s duljinom pukotine. Zato nije svejedno koja se jednadžba koristi jer razlike u lomnoj žilavosti između pojedinih modela značajne. Najveće varijacije žilavosti s obzirom na primjenjeno opterećenje zabilježene su kod Palmqvistove metode. Modeli otpornosti lomu po Anstisu, Casellasu i Niihari rezultiraju vrijednostima lomne žilavosti koje kvalitativno prate tijek tvrdoće s obzirom na primjenjeno opterećenje.
- Za analizu lomne žilavosti Y-TZP keramike najpodesnijim su se pokazali modeli po Palmqvistu, Casellasu i Niihari, ali uz primjenu velike sile utiskivanja indentora.

LITERATURA:

- [1] Filetin, T., Kramer, I., Tehnička keramika 2. izdanje. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
- [2] Ćurković, L., Keramika, beton i drvo – skripta, Zagreb, 2011.
- [3] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala, 5. izdanje. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [4] Bioceramics: From concept to clinic, http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/03/hench_bioceramics.pdf, [25.04.2015.]
- [5] Biological evaluation of bioceramic materials, <http://medind.nic.in/taa/t04/i1/taat04i1p9.pdf>, [25.04.2015]
- [6] CeramTec – Press center, images for media, <http://extranet.spk-tools.com/press/images/>, [25.04.2015.]
- [7] Hip ceramic implants india, <http://aurangabad.click.in/hip-ceramic-implants-india-c75-v4948454>, [25.04.2015.]
- [8] Jerolimov, V., Osnove stomatoloških materijala 1. izdanje. Stomatološki fakultet, Zagreb, 2005.
- [9] Babić – Živko, J., Carek, A., Jakovac, M., Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici 1. izdanje. Stomatološki fakultet, Zagreb, 2005.
- [10] Martinek, I., Određivanje tvrdoće i lomne žilavost SiC keramike – Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [11] Aleksandrov – Fabijanić, T., Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha –Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [12] Stomatološka ordinacija ViaDent – Naši radovi, <http://viadent.rs/radovi.html>, [27.10.2015.]
- [13] Roebuck, B., Bennett, E.G., Hardmetal toughness tests, Vamas, Teddington, 2005.
- [14] Špehar, D., Jakovac, M., Nove spoznaje o cirkonij – oksidnoj keramici kao gradivnom materijalu u fiksnoj protetici, Stomatološki fakultet, Zagreb, 2015.
- [15] Ćurković, L., Rede, V., Grilec, K., Mulabdić, A., Tvrdoća i lomna žilavost aluminij oksidne keramike – Znanstveni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [16] Ćurković, L., Rede, V., Grilec, K., Utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [17] Zirconium Oxide, ZrO₂ Ceramic Properties, <http://accuratus.com/zirc.html>, [02.11.2015.]

[18] Majić – Renjo, M., Ćurković, L., Štefančić, S., Ćorić, D., Indentation size effect of Y-TZP dental ceramics, Elsevier, 2014.

[19] Use of Zirconia in Dentistry,
<http://benthamopen.com/contents/pdf/TOBIOMTJ/TOBIOMTJ-5-1.pdf>, [02.11.2015.]

[20] Silva, N.R.F.A., Sailer, I., Zhang, Y., Coelho, P.G., Guess, P.C., Zembic, A., Kohal, R.J., Performance of Zirconia for Dental Healthcare, MDPI, Basel, 2010.