

Utjecaj parametara elektropoliranja na stanje površine titanija

Šambula, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:520101>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-12**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Sara Šambula

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, dipl. ing.

Student:

Sara Šambula

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru, prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu, na stručnom vodstvu i savjetima tijekom pisanja ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem gospodinu Marku Živku i zaposlenicima firme Neo Dens d.o.o. što su mi omogućili pristup opremi i pomogli provesti ispitivanja potrebna za realizaciju ovog rada.

Veliko hvala mojoj majci i sestri na strpljenju i neizmjerne podršci tijekom studiranja. Bez vas moj uspjeh ne bi bio moguć.

Posebna zahvala ide mojoj kolegici Ivi Čavar koja je uvijek bila tu za mene i bez koje studiranje ne bi bilo lako i zabavno.

Sara Šambula



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija



Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Sara Šambula** JMBAG: 0035221563

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj parametara elektropoliranja na stanje površine titanija**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of electropolishing parameters on the titanium surface**

Opis zadatka:

U izradi dentalnih protetskih nadomjestaka još uvijek se najviše koriste Co-Cr legure, te titanij i legure na bazi titanija. Ti metali moraju zadovoljiti stroge zahtjeve vezane uz mehanička, korozivna, biološka i druga svojstva, ali također i zahtjeve vezane uz stanje površine, konkretno njenu hrapavost.

U uvodnom dijelu rada potrebno je navesti metalne materijale koji se najčešće koriste u izradi dentalnih protetskih nadomjestaka te svojstva koja ti materijali moraju zadovoljavati. Poseban naglasak treba biti na zahtjevima vezanim uz hrapavost površine i postupcima koji se u praksi koriste za postizanje tražene hrapavosti.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je proučiti postupak elektropoliranja titanija, te definirati najvažnije parametre tog postupka na konkretnom uređaju. Potom je potrebno provesti elektropoliranje pločica titanija koristeći različite parametre elektropoliranja. Nakon izrade uzoraka potrebno je karakterizirati stanje površine poliranih titanijskih pločica koristeći laboratorijske metode.

Na temelju dobivenih rezultata potrebno je donijeti zaključke o utjecaju korištenih parametara elektropoliranja na hrapavost titanija, a time i na stanje površine izrađenih uzoraka.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

4. svibnja 2023.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Zdravko Schauerl

Datum predaje rada:

6. srpnja 2023.

Predvideni datumi obrane:

17. – 21. srpnja 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
ABSTRACT	VIII
1. UVOD	1
1.1. Povijesni pregled dentalnih protetskih nadomjestaka	1
1.2. Vrste dentalnih protetskih nadomjestaka	5
1.2.1. Dentalne krunice i mostovi.....	5
1.2.2. Dentalni implantati	6
1.2.3. Dentalne proteze	6
2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA ZA DENTALNU PROTETIKU ...	8
2.1. Biokompatibilnost	9
2.2. Mehanička svojstva	10
2.3. Otpornost na koroziju.....	11
2.4. Otpornost na trošenje	12
2.5. Oseointegracija.....	12
2.6. Hrapavost površine.....	14
3. POSTUPCI OBRADJE POVRŠINE DENTALNE PROTETIKE	16
3.1. Pjeskarenje	16
3.2. Nagrizanje kiselinom.....	16
3.3. Anodizacija.....	17
3.4. Plazma naštrecavanje	17
3.5. Laserska ablacija	17
3.6. Elektropoliranje.....	18
3.6.1. Elektrolitičko-plazma poliranje	19
4. METALNI MATERIJALI ZA DENTALNU PROTETIKU	21
4.1. Kobalt-krom legure	21
4.2. Titanij i njegove legure	22
4.3. Tantal.....	23
4.4. Legure zlata	24

5.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
5.1.	Ispitni uzorci.....	26
5.2.	Elektrolitičko-plazma poliranje.....	29
5.3.	Analiza hrapavosti površine	34
5.4.	Analiza površine digitalnim mikroskopom	45
6.	ZAKLJUČAK	51
	LITERATURA.....	52

POPIS SLIKA

Slika 1.	Etrušćanska proteza s dva zuba [4]	2
Slika 2.	Hunterov pokus presađivanja korijena zuba u krijestu pijetla [5].....	3
Slika 3.	Rendgenska slika Formigginijevih spiralnih implantata snimljena 1981. godine, koje je ugradio 1952. godine [6]	4
Slika 4.	Ugradnja zubne krunice – (1) zub zahvaćen karijesom, (2) brušenje bolesnog zuba, (3) postavljanje krunice [8]	5
Slika 5.	Anatomska pozicija umjetnog srca (A) i sam izgled umjetnog srca (B) [12].....	8
Slika 6.	Etape procesa oseointegracije [21]	13
Slika 7.	Morfologija površine dentalnog implantata od titanija nakon nagrizanja, pjeskarenja, anodizacije, plazma naštrecavanja i laserske ablacije [29].....	18
Slika 8.	Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja [36]	19
Slika 9.	Stroj za selektivno lasersko taljenje naziva HBD-1000	27
Slika 10.	CAD model ispitnih uzoraka.....	27
Slika 11.	3D isprintani ispitni uzorci	28
Slika 12.	Uređaj za provedbu postupka elektrolitičkog-plazma poliranja	29
Slika 13.	Dijelovi uređaja za provedbu postupka elektrolitičkog-plazma poliranja – izvor električne struje i ultrazvuk	30
Slika 14.	Vrijednost temperature elektrolita izmjerena kontaktnim mjeračem temperature	31
Slika 15.	Sol amonijeva fluorida	31
Slika 16.	Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja.....	32
Slika 17.	Polirani ispitni uzorci	33
Slika 18.	Uređaj za mjerenje hrapavosti površine Keyence VR-6000	34
Slika 19.	Prikaz skenirane površine ispitnog uzorka 2.....	35
Slika 20.	Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a uzoraka u poliranom i nepoliranom stanju	36
Slika 21.	Utjecaj primijenjenog napona na promjenu parametra hrapavosti površine R_a ...	36
Slika 22.	Utjecaj vremena trajanja postupka elektrolitičkog-plazma poliranja na promjenu parametra hrapavosti površine R_a	37
Slika 23.	Površine uzoraka 1 (A) i 5 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja.....	38
Slika 24.	Površine uzoraka 2 (A) i 8 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja.....	39

Slika 25.	Površine uzoraka 3 (A) i 4 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja.....	39
Slika 26.	Površine uzoraka 6 (A) i 7 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja.....	40
Slika 27.	Profil hrapavosti površine uzorka 1 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	40
Slika 28.	Profil hrapavosti površine uzorka 2 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	41
Slika 29.	Profil hrapavosti površine uzorka 3 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	41
Slika 30.	Profil hrapavosti površine uzorka 4 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	42
Slika 31.	Profil hrapavosti površine uzorka 5 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	42
Slika 32.	Profil hrapavosti površine uzorka 6 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	43
Slika 33.	Profil hrapavosti površine uzorka 7 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	43
Slika 34.	Profil hrapavosti površine uzorka 8 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju ..	44
Slika 35.	Digitalni mikroskop Olympus DSX100.....	45
Slika 36.	Nepolirana površina uzorka 1 snimljena pod povećanjem 1:350	46
Slika 37.	Polirana površina uzorka 1 snimljena pod povećanjem 1:350.....	46
Slika 38.	Polirana površina uzorka 2 snimljena pod povećanjem 1:350.....	47
Slika 39.	Polirana površina uzorka 3 snimljena pod povećanjem 1:350.....	47
Slika 40.	Polirana površina uzorka 4 snimljena pod povećanjem 1:350.....	48
Slika 41.	Polirana površina uzorka 5 snimljena pod povećanjem 1:350.....	48
Slika 42.	Polirana površina uzorka 6 snimljena pod povećanjem 1:350.....	49
Slika 43.	Polirana površina uzorka 7 snimljena pod povećanjem 1:350.....	49
Slika 44.	Polirana površina uzorka 8 snimljena pod povećanjem 1:350.....	50

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Podjela biomaterijala prema razini njihove biokompatibilnosti [13].....	9
Tablica 2.	Elementi koji postoje u ljudskom tijelu [3].....	10
Tablica 3.	Usporedba mehaničkih svojstava kobalt-krom legura oznake ASTM F75 i ASTM F799 [41].....	22
Tablica 4.	Svojstva komercijalno čistog titanija i titanijeve legure Ti6Al4V [43]	23
Tablica 5.	Kemijski sastav legura zlata [49]	25
Tablica 6.	Mehanička svojstva legura zlata [49].....	25
Tablica 7.	Karakteristike stroja za selektivno lasersko taljenje naziva HBD-1000	26
Tablica 8.	Parametri elektrolitičkog-plazma poliranja	32
Tablica 9.	Rezultati mjerenja hrapavosti površine	35

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>A</i>	%	Istezljivost
<i>E</i>	GPa	Modul elastičnosti
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
<i>R_a</i>	μm	Srednje aritmetičko odstupanje od profila
<i>R_e</i>	MPa	Granica razvlačenja
<i>R_m</i>	MPa	Vlačna čvrstoća
<i>t</i>	min	Vrijeme trajanja elektrolitičkog-plazma poliranja
<i>T_t</i>	°C	Temperatura tališta
<i>U</i>	V	Napon
<i>ρ</i>	g/cm ³	Gustoća

SAŽETAK

U ovom radu analiziran je utjecaj parametara postupka elektrolitičkog-plazma poliranja na stanje površine ispitnih uzorka izrađenih od titanijeve legure, koja se koristi za proizvodnju dentalnih protetskih nadomjestaka.

U teorijskom dijelu rada, nakon uvoda, obuhvaćen je povijesni pregled dentalnih protetskih nadomjestaka. Također, detaljno su opisane različite vrste dentalnih protetskih nadomjestaka, istaknuti su zahtjevi vezani uz njihova svojstva, pružen je pregled postupaka obrade njihovih površina te su navedene vrste metalnih materijala koji se koriste u izradi dentalne protetike.

U eksperimentalnom dijelu rada, najprije je opisan proces izrade ispitnih uzoraka koji su potom podvrgnuti postupku elektrolitičkog-plazma poliranja uz primjenu različitih parametara postupka. Nakon provedbe postupka, na ispitnim uzorcima izmjerene su vrijednosti parametra hrapavosti površine R_a , a površine uzoraka analizirane su pomoću digitalnog mikroskopa.

Ključne riječi: elektrolitičko-plazma poliranje, titanijeva legura, dentalni protetski nadomjestci, hrapavost površine

ABSTRACT

This paper examines the influence of various parameters of plasma electrolytic polishing on the surface properties of titanium alloy used in manufacture of dental prostheses.

In the theoretical part of the paper, a historical overview of dental prostheses is given after the introduction. Also, described in detail are different types of dental prostheses, their property requirements, as well as the types of surface treatment and metal materials used in their manufacture.

In the experimental part of the paper, the process of manufacturing test specimens is first described. The test specimens were then subjected to plasma electrolytic polishing using various parameters of the process. Lastly, the values of the surface roughness parameter R_a were measured on the test specimens and their surfaces were analysed using a digital microscope.

Keywords: plasma electrolytic polishing, titanium alloy, dental prostheses, surface roughness

1. UVOD

Oko 3,5 milijardi ljudi diljem svijeta pati od problema vezanih uz oralno zdravlje. Smatra se da je svakoj odrasloj osobi potrebna neka vrsta dentalnog protetskog nadomjeska bar jednom u životu. Gubitak zuba često je povezan s traumom, parodontnom bolešću i karijesom, što može utjecati na zdravlje i svakodnevni život pojedinca, ne samo u estetskom pogledu, već može uzrokovati smetnje pri žvakanju, a time i probavne probleme te nedovoljnu apsorpciju nutrijenata, probleme sa zagrizom i krivljenjem zubi, gubitak čeljusne kosti, te je veća mogućnost gubitka ostalih zubi. Jedno od najgorih stanja oralnog zdravlja je potpuni gubitak denticije, poznat kao bezubost, koji je, iako se može spriječiti, još uvijek je česti problem u cijelom svijetu. Iz ovih razloga razvijeni su dentalni protetski nadomjesci koji uključuju zubne krunice, mostove, proteze, implantate, ljuskice, inlaye i onlaye.

Dentalni protetski nadomjesci moraju biti izrađeni od odgovarajućih biomaterijala, odnosno, prirodnih ili sintetskih materijala koji obnavljaju oštećene dijelova tijela kroz interakciju sa komponentama organizma i poboljšavaju kvalitetu života i zdravlja ljudi. Biomaterijali moraju zadovoljiti nekoliko kriterija, kao što su izvrsna biokompatibilnost, odgovarajuća mehanička svojstva, odlična otpornost na koroziju i trošenje, izvrsna mogućnost oseointegracije i odgovarajuće stanje površine, pri čemu se velika pozornost posvećuje hrapavosti površine zbog važnosti postizanja povoljne interakcije između implantata i tkiva. Kako bi se postigla odgovarajuća hrapavost površine, potrebno je provesti neku od metoda poliranja. Mehaničke metode imaju izrazito nisku produktivnost, a elektrokemijski postupci odvijaju se u veoma otrovnim elektrolitima. Kako bi se spriječilo zagađenje okoliša i smanjio štetni utjecaj na zdravlje ljudi, razvijen je postupak elektrolitičkog-plazma poliranja.

Titanij i njegove legure te kobalt-krom legure ističu se kao materijali koji zadovoljavaju prethodno navedene zahtjeve na svojstva biomaterijala te su najčešći metalni materijali za izradu dentalnih protetskih nadomjestaka [1–3].

1.1. Povijesni pregled dentalnih protetskih nadomjestaka

Od samih početaka čovječanstva, ljudi su koristili dentalne protetske nadomjeske u različitim oblicima kako bi nadomjestili nedostajuće zube. Otprilike 2500 godina prije Krista, Egipćani su vezali zube, koji su bili zahvaćeni paradentozom, upotrebom ligaturne žice izrađene od zlata, kako bi spriječili njihovo ispadanje. Njihovi tadašnji zapisi na nekoliko mjesta aludiraju na problem zubobolje.

Oko 500 g. pr. Kr. Etruščani su lemljenjem izradili zlatne proteze u koje su metalnim vijcima učvrstili zube druge osobe ili životinje, najčešće volova, kako bi obnovili oralnu funkciju ljudi. Na slici 1 prikazana je Etruščanska proteza s dva zuba.



Slika 1. Etruščanska proteza s dva zuba [4]

Feničani su oko 300. godine izradili umjetne zube od slonovače, koje su zatim međusobno vezali zlatnom žicom oko postojećih zubi i time izradili fiksni zubni most.

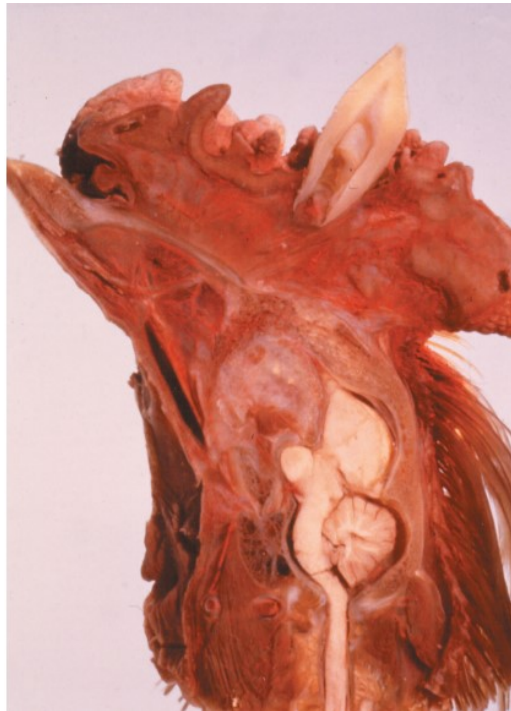
Izrada prvih dentalnih implantata pripisuju se Majama otprilike oko 600. godine. Maje su koristili komadiće školjki u svrhu zamjene zubi donje čeljusti.

U srednjem vijeku često se u praksi koristila ligatura zubi lanenim ili svilenim koncima.

Louis Fleury Lecluse, izumitelj poluge za ekstrakciju zubi koja je po njemu i dobila ime, izvršio je u 18. stoljeću oko 300 replantacija najčešće pulpitičnih zubi. Nakon vađenja zuba zahvaćenog karijesom, zub je napunio olovom i vratio u zubnu jamicu (alveolu), tvrdeći da su nakon samo osam dana zubi ponovno normalno funkcionirali.

Doktor John Hunter je u 18. st. smatrao da je zube moguće izvaditi i prokuhati, kako bi se uništila njihova vitalnost, tako da više nemaju štetne učinke na organizam, a zatim ih ponovno usaditi u čeljust. Također, doktor Hunter izveo je poznati pokus presađivanja vrha korijena ljudskog zuba u pijetlovu krijestu, pri čemu su krvne žile pijetla rasle unutar zubne pulpe, što je bilo izvanredno za to vrijeme i čime je htio dokazati mogućnost transplantacije zuba.

Na slici 2 prikazan je Hunterov pokus presađivanja korijena zuba u krijestu pijetla.



Slika 2. Hunterov pokus presađivanja korijena zuba u krijestu pijetla [5]

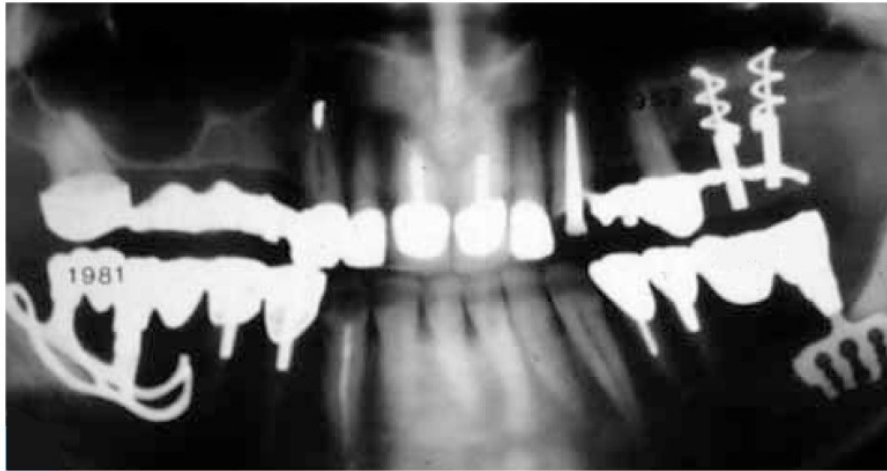
U ovom periodu za izradu dentalnih nadomjestaka korišteni su različiti materijali - kosti i zubi krava, konja, ovnova, jelena i drugih životinja, školjke, slonovača te zubi nilskog konja, kitova i morža. Međutim, bez obzira na vrstu životinjskog zuba korištenog za nadomjestak, svi su imali više-manje iste nedostatke, kao što su permeabilnost, sklonost smanjenju čvrstoće i raspadanju, nagle promjene boje i užasan smrad.

Godine 1806. Giuseppangelo Fonzi stvorio je mineralni zub, otkriće koje je od velike važnosti za razvoj dentalne implantologije. Fonzi je došao do ideje o proizvodnji pojedinačnih umjetnih zuba koji se mogu ugraditi izravno u zubnu jamicu pomoću kukica od platine. Stomatolog J. Maggiolo, vođen Fonzijevim razmišljanjem, zaslužan je za prvi pokušaj ugradnje metalnog endosealnog implantata izrađenog od zlata. Međutim, pokušaj je bio neuspješan jer je došlo do upale zubnog mesa i propadanja implantata. Tijekom tog razdoblja dentalni implantati izrađivani su i od srebra, iridija i porculana.

Doktori Alvin i Moses Strock koristili su krom-kobalt legure za izradu vijaka koji su služili za potporu ljudskih i psećih dentalnih nadomjestaka. Braća Strock smatraju se pionirima modernih dentalnih implantata.

1947. godina označava začetak moderne implantologije. Te je godine Manlio Formiggini razvio spiralni implantat od nehrđajućeg čelika i tantala. Takav implantat omogućio je da kost urasta u metal.

Na slici 3 prikazana je rendgenska slika Formigginijevih spiralnih implantata snimljena 1981.



Slika 3. Rendgenska slika Formigginijevih spiralnih implantata snimljena 1981. godine, koje je ugradio 1952. godine [6]

1960-ih godina implantati su izrađivani od nehrđajućeg čelika, dok su vijci većinom bili napravljeni od aluminija.

Godine 1978. doktor P. Brånemark predstavio je endosealne dentalne implantate od čistog titanija. Brånemark je proučavao oseointegraciju, odnosno, strukturnu i funkcionalnu vezu između kosti i implantata. Njegov prvi pacijent imao je teške deformitete čeljusti i brade, urođeni nedostatak zuba i neravne zube. Ugrađena su mu četiri implantata, koja su se integrirala u razdoblju od šest mjeseci i ispunjavala svoju svrhu 40 godina.

Doktor Driskell je 1980-ih godina predstavio Stryker endosealni implantat koji postoji u dvije verzije - jedna je izrađena od legure titanija, a druga je obložena hidroksiapatitom.

Površine dentalnih implantata modificirane su kako bi se ubrzao proces oseointegracije. Modificirane površine izrađivane su od hidroksiapatita, kompozita, ugljika, stakla, keramike i titanijeva oksida. Kako bi vanjski izgled implantata bio što prikladniji, površine implantata dodatno su pjeskarene, oksidirane, fluorirane i tretirane lijekovima [5–7].

1.2. Vrste dentalnih protetskih nadomjestaka

1.2.1. Dentalne krunice i mostovi

Zubna krunica je navlaka u obliku zuba koja prekriva oštećeni ili pokvareni zub, kako bi mu ponovno vratila njegov prvotni oblik, veličinu i čvrstoću te poboljšala njegov izgled.

Krunice, cementirane na svoje mjesto, u potpunosti prekrivaju cijeli vidljivi dio zuba koji se nalazi iznad zubnog mesa.

Na slici 4 prikazan je postupak ugradnje krunice.



Slika 4. Ugradnja zubne krunice – (1) zub zahvaćen karijesom, (2) brušenje bolesnog zuba, (3) postavljanje krunice [8]

Zubna krunica može biti potrebna u sljedećim situacijama za:

- zaštitu pokvarenog zuba (zahvaćenog karijesom) od lomljenja ili za držanje dijelova napuknutog zuba na okupu
- obnavljanje slomljenog zuba ili zuba koji je jako istrošen
- pokrivanje i podupiranje zuba
- držanje zubnog mosta na mjestu
- pokrivanje diskoloriranih zuba
- pokrivanje zubnog implantata
- ljepši izgled (kozmetički razlozi).

Trajne krunice mogu biti izrađene od legura na bazi zlata, srebra, paladija, platine, Co-Cr legura, Ni-Cr legura, porculana, polimetilmetakrilata, ili cirkonij-oksidne keramike.

Krunice se smatraju relativno trajnim rješenjem. Nakon ugradnje krunica bi trebala trajati od 5 do 15 godina ili čak i duže ako se pravilno održava.

Krunica može puknuti ili se slomiti tijekom vremena ili cement koji je drži na mjestu može omekšati, što može dovesti do upale ili infekcije.

Zubni most namijenjen je za premošćivanje praznine nastale nedostatkom zubi. Most može biti izrađen od jedne ili nekoliko spojenih krunica. U nekim slučajevima, most se može pričvrstiti na implantat radi veće sigurnosti i stabilnosti [8,9].

1.2.2. Dentalni implantati

Jedna od opcija za nadomjestak zuba su dentalni implantati. Implantat se postavlja u čeljusnu kost, kako bi zamijenio korijen zuba, a novonastalo koštano tkivo oko implantata pruža mu stabilnost.

Zubni implantati imaju brojne prednosti u odnosu na konvencionalne djelomične proteze:

- visoka stopa uspješnosti (iznad 97 % na 10 godina)
- smanjeni rizik od karijesa i endodontskih problema susjednih zuba
- smanjena osjetljivost susjednih zuba.

Odluka o odabiru implantata ili proteze svodi se u konačnici na cijenu i na to postoji li dovoljno koštanog tkiva kako bi se ugradio implantat.

Dentalni implantat sastoji se od navoja koji se ugrađuje u kost i abutmenta koji podupire vidljivi dio implantata, odnosno, krunicu ili mostove. Dentalni implantati izrađuju se od titanija i njegovih legura, cirkonij-oksidge keramike, kobaltovih legura i tantala.

Dentalni implantati dijele se na

- subperiostalne - metalni okvir implantata leži izravno na kosti ispod periosta, a kolčići se protežu kroz gingivu i učvršćuju protezu.
- transosealne – mogu se koristiti samo u mandibuli, a kolčići se potpuno protežu kroz mandibulu i gingivu kako bi osigurali učvršćenje proteze.
- endosealne - najčešće upotrebljavani implantati, a kirurški se ugrađuju izravno unutar mandibule ili gornje čeljusti i zamjenjuju korijen zuba [8,10,11].

1.2.3. Dentalne proteze

Nedostatak zuba može imati štetan utjecaj na tkiva u području zubi, što može dovesti do deformacija i promjene fizičkog izgleda osobe. Proteze su protetski nadomjestci koji dobro prijanjaju uz zubno meso te imaju izgled i funkciju prirodnih zubi. Također se nazivaju i umjetni zubi. Osnova proteze izrađuje se najčešće od polimetilmetakrilata koji ima malu gustoću i lako se

oblikuje, a kod djelomičnih proteza od kobaltovih legura. Metalni okvir proteza, koji služi za ojačavanje osnove, može biti napravljen od kobaltovih i titanijevih legura.

Najčešće vrste proteza uključuju:

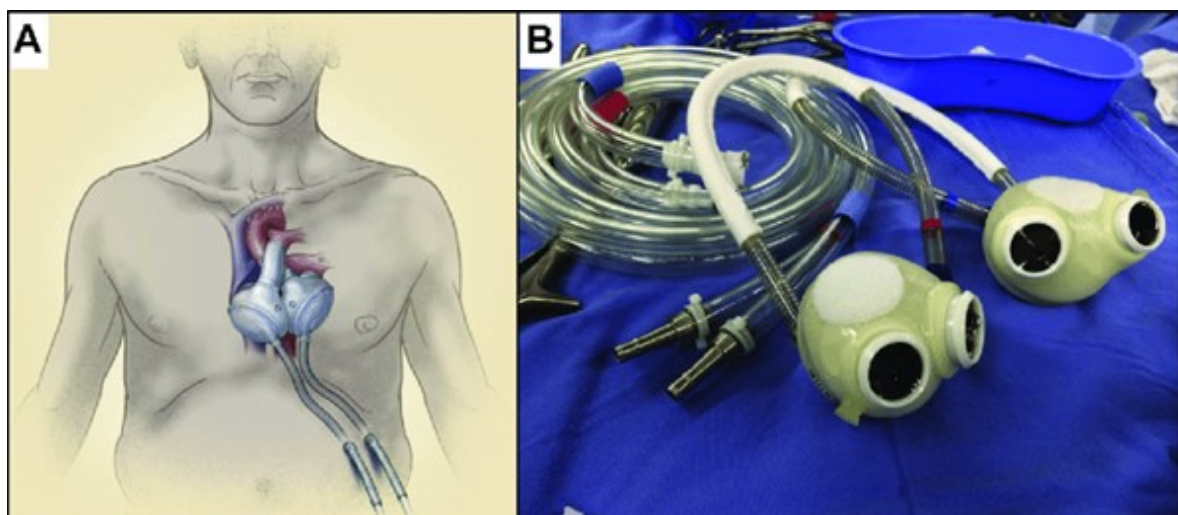
- potpune proteze koje zamjenjuju sve zube i moraju se svakodnevno vaditi radi čišćenja.
- pomične djelomične proteze koje zamjenjuju nekoliko, ali ne sve zube.
- fiksne djelomične proteze koje su kao mostovi učvršćeni na implantate.
- zubne proteze na implantatima [8].

2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA ZA DENTALNU PROTETIKU

Biomaterijali su prirodni ili sintetski materijali koji kroz interakciju sa stanicama, tkivima i organskim sustavima obnavljaju oštećene dijelove tijela. Ovi materijali zamjenjuju dijelove ljudskog tijela i sudjeluju u raznim fiziološkim funkcijama. Njihova svrha je poboljšanje ljudskog zdravlja i kvalitete života. Najvažniji čimbenik po kojem se biomaterijal razlikuje od bilo kojeg drugog materijala je mogućnost bliskog kontakta s različitim tkivima ljudskog organizma bez izazivanja upalnih i toksičnih reakcija.

Biomaterijali svoju primjenu pronalaze u različitim dijelovima ljudskog tijela, pa se tako koriste za izradu umjetnih srčanih zalistaka, umjetnog srca, stentova, proteza ramena, koljena, kukova, za umjetne implantate zglobova, dentalne protetske nadomjeske i sl.

Slika 5 prikazuje anatomska poziciju umjetnog srca (A) i sam izgled umjetnog srca (B).



Slika 5. Anatomsko poziciju umjetnog srca (A) i sam izgled umjetnog srca (B) [12]

Najvažniji zahtjev na svojstva biomaterijala je biokompatibilnost, odnosno, da ne izaziva nuspojave prilikom uporabe. Osim toga, važna su i dobra mehanička svojstva, visoka otpornost na koroziju, izvrsna oseointegracija i otpornost na trošenje, dobra duktilnost te visoka tvrdoća. Budući da zbog napretka na području medicine ljudi žive dulje, očekuje se i da će implantati imati dugi vijek trajanja, odnosno, da neće doći do njihovog propadanja ili sekundarnih operacija. Iako se različiti materijali koriste kao biomaterijali, titanijeve legure pojavljuju se kao prvi izbor u većini primjena [3].

2.1. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost se definira kao sposobnost materijala da se primjenjuje u bliskom kontaktu s organskim tkivom bez izazivanja raznih štetnih učinaka. Očekuje se da su materijali korišteni u implantatima izrazito netoksični, kemijski inertni i ne uzrokuju upalne ili alergijske reakcije ljudskog organizma. Ukoliko metalni materijal nije dovoljno biokompatibilan, može doći odbacivanja i propadanja nadomjeska zbog oslobađanja toksičnih metalnih iona. Biokompatibilni materijal protetskih nadomjestaka ne smije uzrokovati nikakve eriteme, upale, toksične reakcije poput sepse, niti imati mutageno ili kancerogeno djelovanje. Uspjeh biomaterijala većinom ovisi o reakciji ljudskog organizma na strano tijelo, tj. protetski nadomjestak, te se na taj način ocjenjuje biokompatibilnost pojedinog materijala. Prilikom izloženosti implantata organskim tkivima i tjelesnim tekućinama, dolazi do različitih reakcija između tijela domaćina i materijala protetskog nadomjeska, pa tako upravo te reakcije određuju prihvatljivost materijala od strane ljudskog organizma.

Biomaterijali se dijele u tri skupine prema razini njihove biokompatibilnosti:

- biotolerantni: organizam prihvaća biomaterijal, ali je implantat okružen fibroznom kapsulom
- bioinertni: ne dolazi do negativne reakcije tkiva na materijal
- bioaktivni: stvara se koštano tkivo na površini implantata te je omogućeno formiranje čvrstih veza između kosti i implantata.

Podjela biomaterijala prema razini njihove biokompatibilnosti prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Podjela biomaterijala prema razini njihove biokompatibilnosti [13]

Materijali	Metali i legure	Keramika	Polimeri
Biotolerantni	zlat Co-Cr legure niobij tantal nehrđajući čelici		polietilen poliamid polimetilmetakrilat politetrafluoretilen poliuretan
Bioinertni	komercijalno čisti titanij titanijeve legure	aluminij oksidna cirkonij oksidna	
Bioaktivni		hidroksiapatit kalcijev fosfat biostaklo	

Problemi vezani uz biokompatibilnost su:

- tromboza, koja uključuje zgrušavanje krvi i prijanjanje krvnih pločica na površinu biomaterijala, i
- inkapsulacija fibroznog tkiva zbog implantiranih biomaterijala za zamjenu mekog tkiva.

Biokompatibilnost znatno ovisi o korozijskoj postojanosti biomaterijala. Što više protetski nadomjestak korodira veća je stopa otpuštanja otrovnih metalnih iona u tijelu.

Ljudsko tijelo sastoji se od značajnog broja prirodnih elemenata.

Tablica 2 prikazuje popis elemenata koji se nalaze u ljudskom tijelu.

Oko 96 % kemijskog sastava tijela čine kisik, vodik, ugljik i dušik, koji su gradivni elementi vode i proteina. Dodatnih ~ 4 % tjelesne mase dolazi u obliku koštanih minerala i krvi, koja se sastoji od kalcija, fosfora, magnezija, i izvanstaničnih tekućina koje sadrže natrij, klor i kalij.

Tablica 2. Elementi koji postoje u ljudskom tijelu [3]

Maseni udio / %											
O	C	H	N	Ca	P	K	S	Na	Cl	Mg	Ostatak
65,0	18,5	9,5	3,3	1,5	1,0	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	<0,01

Biokompatibilnost titanija kao legirnog elementa: titanij ne postoji u ljudskom tijelu, nema poznatu biološku ulogu u organizmu i nije toksičan čak ni u velikim dozama. Tijelo dobro prihvaća protetske nadomjestke izrađene od titanija i oni općenito dobro integriraju s kostima domaćina. In vitro ispitivanja pokazala su da titanij može inhibirati osteogenu diferencijaciju mezenhimalnih matičnih stanica i time izazvati genetske promjene u vezivnom tkivu.

Biokompatibilnost titanijevih legura: u usporedbi s kobaltovim legurama i nehrđajućim čelikom, titanijeve legure su se pokazale superiornijima u pogledu biokompatibilnosti zbog svoje izvrsne otpornosti na koroziju [3,14].

2.2. Mehanička svojstva

Biomaterijal odabran za određenu primjenu mora imati sposobnost podnošenja opterećenja, pa time mora imati dobru žilavost. Za određenu funkciju ili primjenu, mehanička svojstva određuju vrstu biomaterijala koji treba odabrati. Visoka vlačna i tlačna čvrstoća, tvrdoća, modul elastičnosti, odlična otpornost na koroziju i visoka dinamička izdržljivost primjer su svojstava od temeljne

važnosti za biomaterijale. Duktilnost dentalnih implantata mora biti minimalno 8 %, a neophodna je za samo oblikovanje implantata.

Važno je da biomaterijali u implantatima koji se ugrađuju na kosti imaju iznos Youngovog modula elastičnosti približno jednak modulu elastičnosti kostiju, kako bi se osigurala ravnomjernija raspodjela naprezanja u implantatu. Modul elastičnosti kosti kreće se u rasponu od 4 GPa do 30 GPa, ovisno o vrsti kosti i smjeru mjerenja. Kod biomaterijala koji imaju veću krutost od kosti može doći do povećanja naprezanja u implantatu, što dovodi do resorpcije kosti oko implantata, smrti koštanih stanica i labavljenja implantata [3,13].

2.3. Otpornost na koroziju

Korodirani protetski nadomjesci u ljudskom tijelu dovode do oslobađanja štetnih i toksičnih metalnih iona kao što su željezo, bakar, krom, nikal, kobalt i titanij. Višak željeza u organizmu može uzrokovati trovanje željezom. Višak bakra u organizmu povezan je s Wilsonovom bolešću, a višak kroma s rakom pluća. Toksični učinci prekomjernih razina kobalta uključuju perifernu neuropatiju, gubitak sluha i vida, kognitivni pad, kardiomiopatiju, hipotireozu, slabost, umor i policitemiju. Prihvatljiva stopa korozije metalnih protetskih nadomjestaka iznosi oko $2,5 \times 10^{-4}$ mm/godišnje.

Korozija dentalnih protetskih nadomjestaka može dovesti do povećanja hrapavosti površine, smanjenja čvrstoće nadomjeska, oslobađanja metalnih iona, te toksičnih reakcija. Titanij i njegove legure su biokompatibilni zahvaljujući pasivnom površinskom sloju titanijeva oksida. Na koroziju endosealnih dentalnih implantata izrazito utječu pH vrijednost lokalnih tjelesnih tekućina, temperatura, plak i svojstva hrane.

Jamičasta korozija najčešća je vrsta korozije koja se javlja kod dentalnih nadomjestaka zbog razaranja pasivnog sloja oksida djelovanjem tjelesnih tekućina. Korozivni faktori kojima su dentalni protetski nadomjesci izloženi u uporabi su alkalno okruženje, prisutnost klora, fluora, bakterija te žvačne sile. Prilikom različitih inflamacija, veća je vjerojatnost da će doći do korozije protetskih nadomjestaka jer upalne reakcije smanjuju pH vrijednosti sline, čime fiziološko okruženje usne šupljine postaje izrazito kiselo. Slina pH vrijednosti 7,0 obično ukazuje na zdravo stanje zuba i parodontnog tkiva. Pri ovoj pH vrijednosti, mala je vjerojatnost pojave karijesa i kamenca. Slina pH vrijednosti ispod 7,0 obično ukazuje na acidozu (abnormalnu kiselost krvi). Usna šupljina je tada osjetljivija na karijes, halitozu i parodontitis. Kronična acidoza može biti uzročnik raznih drugih bolesti, poput zatajenja bubrega, koje zahvaćaju cijelo tijelo [3,13,15–20].

2.4. Otpornost na trošenje

Važno je da biomaterijal ima visoku otpornost na trošenje, kako bi se spriječilo oslobađanje čestica trošenja protetskog nadomjeska u okolno tkivo, jer time može doći do oslobađanja štetnih enzima, upala, osteolize, infekcije, boli i resorpcije kosti. Čestice u rasponu od 0,24 μm do 7,2 μm smatraju se izrazito reaktivnim.

Trošenje dentalnih nadomjestaka povezano je s procesima atricije (kontakt zub-zub), erozije (disolucija tkiva djelovanjem kiselih supstancija), abrazije (interakcija između zuba i drugih materijala) te s procesom umora materijala.

Otpušteni ioni titanija potiču izlučivanje interleukina od strane makrofaga što rezultira povećanom resorpcijom kostiju. Ioni nikla, kobalta i kroma veoma su karcinogeni, dok su ioni vanadija dokazano citotoksični. Smatra se da je izlaganje organizma ionima aluminija povezano s Alzheimerovom bolesti. Osim toga, razne respiratorne i kardiovaskularne bolesti povezane su s česticama trošenja protetskih [3,19].

2.5. Oseointegracija

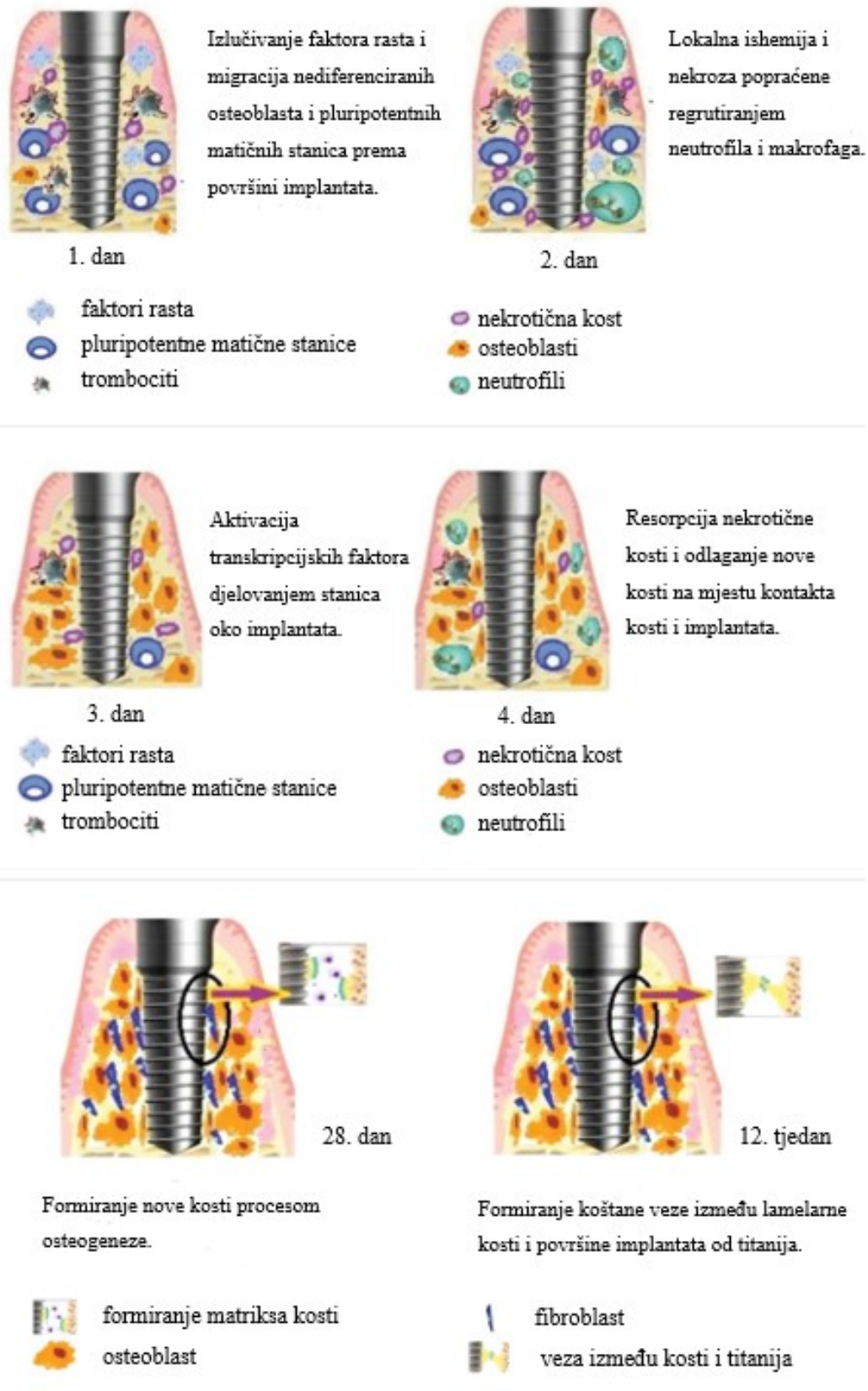
Oseointegracija je formiranje izravne veze između kosti i površine implantata. Prilikom procesa oseointegracije dolazi do stvaranja koštanog tkiva oko implantata bez razvoja fibroznog tkiva na mjestu gdje se kost i implantat spajaju.

Kada se titanij izloži zraku, na njegovoj se površini stvara tanki sloj titanijeva oksida, koji štiti reaktivnu površinu titanija od oksidacije, a istovremeno poboljšava otpornost na trošenje. Međutim, ovaj sloj također utječe na biomineralizaciju na način da omogućuje ionima Ca^{2+} i PO_4^{3-} da se adsorbiraju na površini titanija.

Oseointegracija se odvija u tri faze:

1. faza ugradnje implantata u kost stvaranjem fibrozne kosti,
2. faza prilagodbe koštane mase (lamelarna i pločasta kost) na opterećenje
3. faza prilagodbe koštane strukture (remodeliranje kosti) na opterećenje.

Na slici 6 prikazane su etape procesa oseointegracije.



Slika 6. Etape procesa oseintegracije [21]

Dva sata nakon ugradnje implantata između kosti i samog navoja implantata dolazi do procesa zgrušavanja krvi u koji su uključene razne krvne stanice poput neutrofila, eritrocita i monocita.

U četvrtom danu nakon ugradnje, formirani ugrušak se transformira u granulacijsko tkivo, koje se sastoji od novonastalih krvnih stanica, mezenhimskih stanica i dijelova matriksa.

Tokom narednih šest tjedana, površina implantata postupno prelazi u kost, pri čemu je važna osteogeneza - proces stvaranja i formiranja kosti.

U prvoj fazi oseintegracije, koja počinje tjedan dana nakon zacjeljivanja, uspostavlja se veza između implantata i fibrozne kosti.

U četvrtom tjednu, odvija se proces resorpcije kosti, pri čemu važnu ulogu imaju osteoklasti, dok se istovremeno formira nova kost, pri čemu su bitni osteoblasti.

Nakon 12. tjedna, formira se koštana veza između implantata i novonastale mineralizirane kosti.

Uspješnost oseintegracije ovisi o odnosu različitih faktora kao što su biokompatibilnost materijala implantata, makro- i mikroskopska topografija površine implantata, konstrukcija implantata, morfologija kosti, primijenjena kirurška tehnika, stabilnost zdravlja tijekom faze ozdravljenja, te uvjeti opterećenja. Najveći izazov za liječnike u postizanju uspješne oseintegracije predstavlja istovremeno kontroliranje svih ovih faktora [3,21,22].

2.6. Hrapavost površine

Primarni cilj tretiranja površine dentalnih protetskih nadomjestaka je poboljšanje stanične aktivnosti i prijanjanja kosti. Reakcija tkiva na nadomjestak značajno ovisi o teksturi same površine nadomjeska.

U usporedbi s glatkim površinama nadomjestaka, grublje površine ostvaruju bolju vezu s kostima, proces oseintegracije je učinkovitiji te omogućuju bolji rast tkiva. Nedostatci povećane hrapavosti površine dentalnih protetskih nadomjestaka su mogućnost bržeg i lakšeg nakupljanja bakterija na površini nadomjeska, značajnije otpuštanje metalnih iona, potreba primjene većih sila pri uklanjanju nadomjeska, loš estetski izgled, veća mogućnost loma nadomjeska, veća osjetljivost nadomjeska na plak, a posljedično tome kod nekih pacijenata može lako doći do upale u području nadomjeska. S druge strane, glatke površine rezultiraju duljim vijekom trajanja protetike, većom otpornosti na koroziju i trošenje. Hrapavost površine nadomjestaka iznad $R_a=0,2 \mu\text{m}$ za posljedicu ima povećano nakupljanje plaka, a time je i veći rizik od pojave karijesa i paradentoze. Hrapavost površine dentalnih protetskih nadomjestaka kreće se u rasponu $R_a= 0,2-2,0 \mu\text{m}$.

Metode modificiranja površine dentalnih protetskih nadomjestaka:

- Mehaničke metode – radi se o postupcima pri kojima se poliranje odvija uporabom mehaničkih sila te alata i abraziva; brušenje, pjeskarenje, strojno i ručno poliranje općenito rezultiraju grubim ili glatkim površinama, što može poboljšati prijanjanje, proliferaciju i diferencijaciju stanica.
- Kemijske metode – podrazumijevaju uklanjanje nepravilnosti s površine selektivnim otapanjem površine djelovanjem kemijskih reagensa; kemijsko poliranje uporabom raznih kiselina i lužina, anodizacija i kemijsko taloženje iz parne faze su kemijske metode modifikacije površine koje se koriste za promjenu hrapavosti i sastava površine dentalnih nadomjestaka i za povećanje njihove površinske energije, koja omogućuje bolju adsorpciju proteina.
- Fizikalne metode – plazma naštrcavanje, ionska implantacija i sačmarenje neke su od fizikalnih metoda koje se koriste za modificiranje površine dentalnih nadomjestaka.

Najčešće metode koje se koriste za promjenu hrapavosti površine dentalnih protetskih nadomjestaka su pjeskarenje, nagrivanje kiselinom, anodizacija, plazma naštrcavanje i laserska ablacija [13,14,23–27].

3. POSTUPCI OBRADJE POVRŠINE DENTALNE PROTETIKE

3.1. Pjeskarenje

Najčešći postupak koji se koristi za promjenu hrapavosti površine dentalnih protetskih nadomjestaka je pjeskarenje, postupak koji uključuje nanošenje tvrdih keramičkih čestica na površinu dentalnog nadomjeska pomoću komprimiranog zraka. Abrazivne čestice sudaraju se s površinom i stvaraju udubine na površini nadomjeska. Materijali abrazivnih čestica, koje se koriste u procesu pjeskarenja, su aluminijev oksid, titanijev dioksid, silicijev dioksid, hidroksiapatit i kalcijev fosfat. Postupak pjeskarenja uzrokuje stvaranje površinskog sloja sa zaostalim naprezanjima, što povećava dinamičku izdržljivost materijala. Vrijednosti zaostalih naprezanja ovise o tvrdoći i raspodjeli veličine čestica. Na površini nastaju dislokacije i granice zrna, čime se povećava površinska energija materijala. Smatra se da postupak pjeskarenja potiče proces oseointegracije i poboljšava hidrofilna svojstva površine nadomjestaka, za bolju interakciju površine s tjelesnim tekućinama, a time i bolju adsorpciju osteoblasta. Međutim, ovaj postupak može rezultirati i mikrobnom kontaminacijom, odnosno, propadanjem nadomjeska. Abrazivne čestice zaostale u dentalnim nadomjescima mogu lako izazvati upalne reakcije i ugroziti oseointegraciju [14,28,29].

3.2. Nagrizanje kiselinom

Postupak nagrizanja površine dentalnih protetskih nadomjestaka kiselinom sastoji se od stvaranja udubina koje promiču oseointegraciju jer su ispunjene koštanim tkivom. Na postupak utječe nekoliko parametara, kao što su hrapavost površine, vrsta i koncentracija kiseline, temperatura i vrijeme. Najčešće se koriste smjesa dušične i fluorovodične kiseline ili klorovodične i sumporne kiseline. Ovim postupkom može se dobiti hrapavost površine u iznosu od 0,5 μm do 3 μm R_a . Nagrizanje protetskih nadomjestaka može se provesti prije anodizacije (ili drugih procesa), a time se osigurava homogena površina nadomjeska. Prednosti ovog postupka su: niža površinska energija i smanjena mogućnost kontaminacije jer se na površini ne nakupljaju čestice, olakšana retencija osteoblasta i mogućnost njihove migracije prema površini implantata, bolja oseointegracija i poboljšana retencija osteogenih stanica (sudjeluju u stvaranju koštanog tkiva). Osim toga, ovim se postupkom vrijeme cijeljenja mandibule i maksile smanjuje sa 6 mjeseci na 6 do 8 tjedana [14,30,31].

3.3. Anodizacija

Anodizacija je elektrokemijska metoda koja se koristi za oksidaciju površine dentalnih protetskih nadomjestaka, a poboljšava biokompatibilnost, otpornost na koroziju, stvaranje krvnih ugrušaka, adheziju stanica i proliferaciju osteoblasta, te je jednostavna i ekonomski isplativa. Tijekom ovog postupka, protetski nadomjestak se uranja u kiselinu, npr. sumporna, fosforna i dušična, te uz primjenu istosmjernje električne struje, dolazi do zadebljanja zaštitnog površinskog oksidnog sloja metala. Postupak anodizacije povećava hrapavost površine dentalnom nadomjeska stvaranjem debelog oksidnog sloja (1500 nm) kojeg karakteriziraju nanopore [26,32,33].

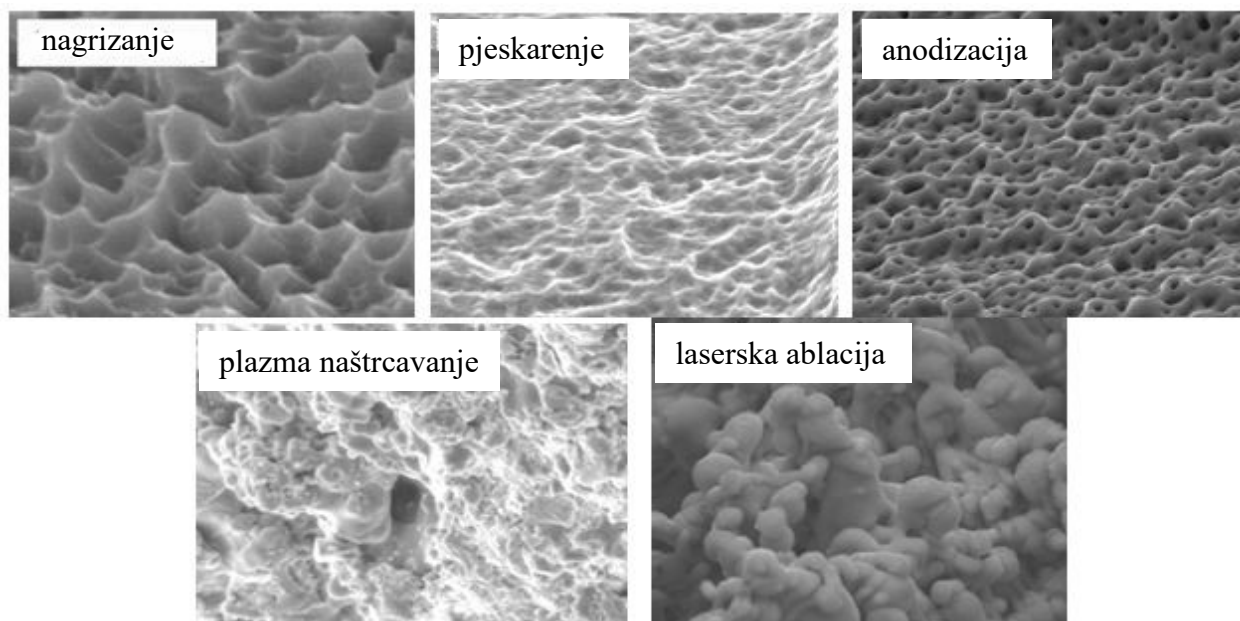
3.4. Plazma naštrecavanje

Postupak plazma naštrecavanja uključuje ubrizgavanje praškastih čestica bioaktivnog materijala, obično titanija ili hidroksiapatita, u mlaz vruće plazme pri čemu dolazi do otapanja čestica i njihovog raspršivanja na hladnu površinu dentalnih implantata velikom brzinom (3000 m/s), gdje se hlade i skrućuju. Na taj način raspršene čestice formiraju prevlaku debljine od otprilike 30 µm. Ovaj postupak također poboljšava biokompatibilnost materijala, apsorpciju proteina i antibakterijska svojstva. Nema promjene strukture i mehaničkih svojstava materijala dentalnih implantata jer se materijal ne zagrijava. Nedostatci postupka su: visoka cijena opreme, razlike u kvaliteti, debljini i sastavu sloja, koje mogu dovesti do različitih komplikacija opasnih po zdravlje i uzrokovati propadanje implantata, te mogućnost odvajanja sloja s površine implantata, što može ugroziti proces oseointegracije [25,33].

3.5. Laserska ablacija

Postupak laserske ablacije obuhvaća usmjeravanje laserske zrake visoke gustoće energije na površinu implantata, pri čemu dolazi do zagrijavanja i isparavanja površinskog sloja implantata. Na površini se formiraju mikropore, a hrapavost površine se reducira. Prednosti postupka su povećanje korozijske postojanosti, poboljšanje procesa oseointegracije, brže vrijeme cijeljenja kosti i veća tvrdoća [25].

Na slici 7 prikazana je morfologija površine dentalnog implantata od titanija, nakon obrade različitim postupcima modificiranja površine.



Slika 7. Morfologija površine dentalnog implantata od titanija nakon nagrizanja, pjeskarenja, anodizacije, plazma naštrcavanja i laserske ablacije [29]

3.6. Elektropoliranje

Elektropoliranje je elektrokemijski postupak modificiranja površine metalnih materijala. Postupak započinje uranjanjem metalnog materijala u kiseli elektrolit, a zatim primjenom električne struje metalni materijal postaje anoda, pri čemu dolazi do njezinog nagrizanja, a time i uklanjanjem materijala s površine. Prvo dolazi do nagrizanja lokalno najizbočenijih dijelova površine jer je na tim mjestima veća gustoća električne struje. Količina uklonjenog materijala s metalne površine određena je kemijskim sastavom elektrolita, temperaturom elektrolita (obično od 75 °C do 80 °C), vremenom izloženosti električnoj struji, gustoćom električne struje (razlikuje se ovisno o elektrolitu; tipičan raspon je od 0,15 A/cm² do 0,3 A/cm²) i sastavom metalnog materijala koji se elektropolira. Postupak rezultira glatkom i sjajnom površinom te se reducira hrapavosti površine. Elektropoliranje se može smatrati obrnutim postupkom galvanizacije. Umjesto nanošenja tankog sloja metalnih iona, dolazi do otapanja sloja metalnih iona i njihove difuzije u otopini elektrolita. Prednosti ovog postupka su povećanje otpornosti na koroziju i trošenje, dulji vijek trajanja dijelova te je pogodan postupak za kompleksne i krhke dijelove. Osim toga, u usporedbi s kemijskim poliranjem, elektropoliranje je ekološki prihvatljiviji postupak jer zahtjeva manje agresivne otopine, te je uklanjanje materijala s površine ravnomjernije, dok mehaničko poliranje može uzrokovati zaostala naprezanja, ogrebotine, pukotine i plastičnu deformaciju površine materijala.

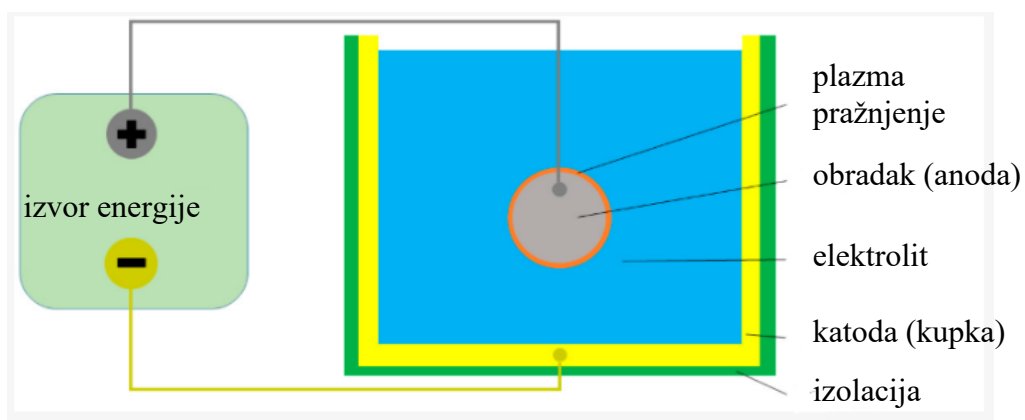
Također, mehaničko i kemijsko poliranje ponekad mogu rezultirati prijanjanjem abrazivnih čestica na poliranu površinu, što negativno utječe na biokompatibilnost i otpornost materijala na koroziju [34,35].

3.6.1. Elektrolitičko-plazma poliranje

Obično se elektropoliranje metalnih materijala provodi u kiselim elektrolitima koji se sastoje od otopina na bazi koncentrirane fluorovodične kiseline (od 20 % do 25 %) s dodatkom sumporne, dušične i perklorne kiseline. Takve otopine izrazito su otrovne i opasne kiseline. Pare ili tekućine mogu izazvati ozbiljno nagrizanje kože, nosa, grla i očiju. Udisanje i izlaganje prskanju može rezultirati smrtnim ishodom. Čak i slabo prskanje tekućine ili izlaganje parama ovih kiselina može uzrokovati ozbiljne i iznimno bolne kemijske opekline. Posljednjih godina razvijeni su elektroliti na bazi otopina fluorida kao što su metanol ili dimetilformamidali, ali su također toksični.

S ciljem smanjenja onečišćenja okoliša i povećanja sigurnosti za zdravlje ljudi, razvijen je postupak elektrolitičkog-plazma poliranja kao alternativa postojećim metodama elektropoliranja. Elektrolitičko-plazma poliranje temelji se na elektrolizi, ali, za razliku od elektropoliranja, odvija se u neotrovnim vodenim otopinama soli primjenom visokog napona. Materijal koji se polira spojen je na pozitivni pol izvora struje kao anoda. Primjenom napona od 220 V do 450 V stvara se plazma pražnjenje, koje djeluje na površinu obratka i stvara visoku temperaturu i tlak, a time uzrokuje različite kemijske reakcije. Djelovanjem visoke temperature i tlaka dolazi do disocijacije elektrolita na reaktivne metalne ione. Metalni ioni zatim reagiraju s površinom obratka, pri čemu dolazi do uklanjanja površinskih nepravilnosti, oksidnih slojeva i drugih površinskih nedostataka, a time i do postupnog zaglađivanja površine.

Na slici 8 prikazan je postupak elektrolitičkog-plazma poliranja.



Slika 8. Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja [36]

Elektrolitičko-plazma poliranje ima niz značajnih prednosti u usporedbi s mehaničkim i elektrokemijskim poliranjem:

- visoka ekološka prihvatljivost zbog upotrebe elektrolita na bazi vodenih otopina soli
- obrada dijelova i proizvoda složenih geometrija
- dobivanje zrcalne površine s vrijednošću parametra hrapavosti R_a do 0,01 μm
- eliminacija zaostalih naprezanja
- poboljšanje fizičkih, mehaničkih i kemijskih svojstava površine
- kratkotrajnost postupka poliranja, visoka produktivnost
- obrada materijala visoke tvrdoće i viskoznosti.

Međutim, široka primjena ovog postupka ograničena je činjenicom da je na industrijskoj razini ovaj postupak razvijen tek za nekoliko materijala - niskougljične i nehrđajuće čelike, aluminijske legure, broncu i mjed. Za metale poput titanija, ova metoda razrađena je samo u laboratorijskim uvjetima i ne koristi se u praksi. Također, primjenjiv je samo na električno vodljivim materijalima i nije prikladan za poliranje vrlo grubih površina, budući da može doći do zaobljenja rubova dijelova [36–40].

4. METALNI MATERIJALI ZA DENTALNU PROTETIKU

4.1. Kobalt-krom legure

Kobalt-krom legure koriste se u stomatologiji za zubne mostove, krunice i implantate zbog njihove odlične biokompatibilnosti, visoke čvrstoće, dinamičke izdržljivosti i tvrdoće te izvrsne otpornosti na koroziju. Biokompatibilnost je najvažnije svojstvo ovih dentalnih legura, koje proizlazi iz stvaranja tvrdog, pasivnog, oksidnog sloja (Cr_2O_3) na površini legure. Time se sprječava daljnja korozija legure i oslobađanje metalnih iona u usnu šupljinu, koji mogu uzrokovati trovanje organizma, alergije, metalozu ili karcinome.

Kobalt posjeduje kubičnu plošno centriranu (FCC) rešetku, koja je postojana do temperature tališta od $1495\text{ }^\circ\text{C}$, te se transformira u heksagonsku (HCP) rešetku na temperaturama nižim od $417\text{ }^\circ\text{C}$. Co-Cr legure sadrže od 22 % do 28 % kroma, koji stvara pasivni oksidni sloj na površini, a time povećava otpornost legure na koroziju. Prisutnost kroma u strukturi omogućuje formiranje karbida koji doprinose povećanju tvrdoće i otpornosti na trošenje. Dodatkom legirnih elemenata molibdena i volframa povećava se čvrstoća i otpornost na koroziju, dok je ugljik odgovoran za povećanje tvrdoće. Co-Cr legure koje se koriste za izradu dentalnih protetskih nadomjestaka su lijevana CoCrMo-legura (ASTM F75) i lijevana i vruće kovana CoCrMo-legura (ASTM F799).

Lijevana CoCrMo-legura (ASTM F75) ima odličnu otpornost na koroziju, pogotovo u kloridnom okruženju, ali, ovisno o uvjetima lijevanja legure, odljevci mogu imati grubozrnatu mikrostrukturu, mikrostrukturne defekte i nejednolike segregacije, što može nepovoljno utjecati na mehanička svojstva legure, odnosno, smanjiti vlačnu čvrstoću i dinamičku izdržljivost te dovesti do loma implantata uslijed umora materijala.

Lijevana i vruće kovana CoCrMo-legura (ASTM F799) po sastavu je slična leguri oznake ASTM F75, ali se nakon lijevanja obrađuje vrućim kovanjem na otprilike $800\text{ }^\circ\text{C}$. Ova legura odlikuje se sitnozrnatom mikrostrukturom, a time i dvostruko većom granicom razvlačenja, vlačnom čvrstoćom i dinamičkom izdržljivošću nego lijevana legura oznake ASTM F75.

U tablici 3 prikazana je usporedba mehaničkih svojstava kobalt-krom legura oznake ASTM F75 i ASTM F799.

Međutim, Co-Cr legure imaju visoku temperaturu tališta, što otežava njihovo oblikovanje za specifične primjene u stomatologiji. Njihova visoka tvrdoća i hrapavost površine te niska duktilnost otežavaju provedbu postupaka naknadnih obrada i poliranja. Osim toga, nedostaci su i visoka gustoća, visoki modul elastičnosti te visoka cijena legura i postupaka izrade [41,42].

Tablica 3. Usporedba mehaničkih svojstava kobalt-krom legura oznake ASTM F75 i ASTM F799 [41]

Svojstvo	ASTM F75	ASTM F799
E / GPa	210	210
R_e / MPa	450	896-1200
R_m / MPa	655	951-1220

4.2. Titanij i njegove legure

Titanij, kao polimorfan metal, posjeduje dvije alotropske modifikacije kristalne rešetke - α -titanij, alotropska modifikacija opisana heksagonalnom gusto slaganom (HCP) kristalnom rešetkom na sobnoj temperaturi, i β -titanij, koja nastaje transformacijom HCP rešetke u kubičnu prostorno centriranu (BCC) kristalnu rešetku na temperaturi od 885 °C te se kao takva zadržava do temperature tališta.

Podjela titanijevih legura temelji se na prisutnosti α - i β -faze u mikrostrukturi pri sobnoj temperaturi, pa tako postoje α -legure (i približno α -legure), β - i ($\alpha+\beta$)-legure. Dodavanjem legirnih elemenata može se promijeniti sadržaj α - i β -faze i temperatura α/β prekrystalizacije. Pod nazivom α -stabilizatori podrazumijevamo elemente koji povisuju temperaturu α/β prekrystalizacije i stabiliziraju α -fazu, a to su Al, O, N i C. Elementi koji djeluju kao β -stabilizatori snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije i stabiliziraju β -fazu na nižim temperaturama. Dvije su vrste β -stabilizatora - β -izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta), koje odlikuje visoka topljivost u titaniju, i β -eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu), koji tvore intermetalne spojeve. Elementi koji ne utječu na temperaturu α/β -prekrystalizacije su kositar i cirkonij. Međutim, bitni su kao legirni elementi jer povećavaju čvrstoću.

U stomatologiji se α -legure ne koriste zbog niske duktilnosti i čvrstoće.

Komercijalno čisti titanij i titanijeva ($\alpha+\beta$)-legura Ti6Al4V4 su dva najčešće korištena biomaterijala za izradu dentalne protetike. Oba materijala imaju izvrsnu otpornost na koroziju, budući da se na njihovoj površini stvara pasivni sloj titanijeva okida (TiO_2), odličnu sposobnost oseointegracije te pospješuju stvaranje koštanog tkiva oko implantata. Deblji i grublji površinski oksidni sloj potiče proces oseointegracije. Osim toga, odlikuje ih i visoka čvrstoća, dinamička izdržljivost, relativno niska gustoća i modul elastičnosti niži od modula elastičnosti nehrđajućeg čelika ili kobalt-krom legura. Titanij karakterizira odlična biokompatibilnost – rijetki su slučajevi

alergijskih reakcija na titanij te se za njih smatra da su zapravo reakcija na nečistoće u samom titaniju.

Komercijalno čisti titanij (engl. *commercially pure titanium*, cp Ti) klasificira se u četiri razreda koji se razlikuju po udjelu kisika. Povećanjem sadržaja kisika, rastu vlačna čvrstoća, granica razvlačenja i dinamička izdržljivost, a smanjuje se duktilnost.

U tablici 4 prikazana su svojstva komercijalno čistog titanija i titanijeve legure Ti6Al4V.

Tablica 4. Svojstva komercijalno čistog titanija i titanijeve legure Ti6Al4V [43]

	E / GPa	R_m / MPa	ρ / g/cm ³
cp Ti razred I	102	170	4,5
cp Ti razred II	102	275	4,5
cp Ti razred III	102	380	4,5
cp Ti razred IV	104	483	4,5
Ti6Al4V	113	795	4,4

Nedostatci titanija i njegovih legura su mala otpornost na trošenje i površina koja je osjetljiva na zarezne i ogrebotine, što može rezultirati umorom površine, pa implantati moraju imati visoku kvalitetu površine.

Problem vezan uz primjenu Ti6Al4V legure u dugotrajnim implantatima je prisutnost elemenata poput vanadija, koji je toksičan i u elementarnom stanju i kao oksid. Legure Ti6Al7Nb i Ti5Al2.5Fe koriste se u dentalnoj implantologiji kao zamjena za leguru Ti6Al4V zbog otrovnog vanadija. Osim toga, u dentalnoj implantologiji koristi se i titanijeva legura Ti6Al4V ELI (engl. *Extra Low Interstitials*) koja ima manji sadržaj kisika i željeza od legure Ti6Al4V, a time i veću duktilnost i savojnu čvrstoću [41,43–46].

4.3. Tantal

Tantal je rijetki metal plavo-sivog sjaja koji se koristi za izradu dentalnih i ortopedskih implantata. Tantal ima izvrsnu otpornost na koroziju, čime je reducirana rizik pojave lokalne upale uzrokovane produktima korozije. Pri izlaganju kisiku, na površini čistog tantala spontano se stvara stabilan sloj oksida, Ta₂O₅, koji nije vodljiv i otporan je na većinu jakih kiselina i lužina. Oksidni sloj na površini tantala poboljšava prijanjanje stanica utječući na hidrofobnost i elektrostatske interakcije površine.

Nedostatak ovog metala je visoki modul elastičnosti (186 GPa) koji, zbog toga što je veći od modula elastičnosti kosti (12-18 GPa), dovodi do gubitka koštanog tkiva oko implantata te labavljenja i propadanja implantata. Osim visokog modula elastičnosti, problem su i kompleksnost postupaka izrade te visoka cijena tantala.

Smatra se da tantal poboljšava bioaktivnost materijala, potiče rast kostiju i ima zadovoljavajuću biokompatibilnost. Tantal je također biološki inertan, ali prilikom mehaničkog trošenja implantata, na površini dolazi do formiranja čestica trošenja, koje dalje odlaze u tjelesne tekućine. Koncentracija čestica trošenja do 12,5 g/mL može potaknuti proliferaciju osteoblasta, dok pri koncentracijama većim od 25 g/mL, čestice trošenja počinju uništavati zdrave stanice.

Visoki modul elastičnosti, mala poroznost i visoka cijena tantala ograničavaju njegovu biomedicinsku primjenu. Razvojem poroznog materijala od tantala nadvladani su ovi nedostaci. Porozni tantal je kemijski i električki neutralan implantacijski materijal s poroznom površinom. Odlikuju ga visoka čvrstoća, odlična otpornost na koroziju, hidrofilnost, izvrsna biokompatibilnost i sposobnost oseointegracije zbog porozne strukture. Općenito, tantal je biološki inertan, odnosno, ne stimulira rast kostiju. Međutim, porozni tantal ima odličnu sposobnost osteointegracije i osteokonduktivnosti. Omogućuje osteoblastima proliferaciju i diferencijaciju te pospješuje rast kostiju, tetiva i ligamenti [47].

4.4. Legure zlata

Zlato, legure na bazi zlata i drugi plemeniti metali često se koriste za izradu zubnih krunica, mostova, inlaya i onlaya. Legure na bazi zlata izrazito su biokompatibilne, imaju odličnu otpornost na koroziju i trošenje, visoku duktilnost te dobru livljivost i oblikovljivost.

Postoje četiri tipa legura na bazi zlata koji se koriste u stomatologiji:

Legure zlata tipa I - relativno su mekane i ne koriste se u primjenama gdje su izložene značajnim žvačnim silama.

Legure zlata tipa II - najčešće su korištene za izradu inlaya, imaju bolja mehanička svojstva u usporedbi s legurama zlata tipa 1, ali manju duktilnost.

Legure zlata tipa III – tvrde legure koje se koriste u područjima visokih napreznja, najčešće za izradu krunica i inlaya. Povećanjem sadržaja platine i/ili paladija, dolazi do povećanja temperature tališta legure, što je korisno pri izradi komponenti za zubne mostove koji se spajaju lemljenjem.

Legure zlata tipa IV - koriste se u područjima visokih napreznja i za izradu dijelova djelomičnih proteza.

Kemijski sastav ovih legura prikazan je u tablici 5, dok tablica 6 prikazuje njihova mehanička svojstva [48,49].

Tablica 5. Kemijski sastav legura zlata [49]

Legura zlata	Au / %	Ag / %	Cu / %	Pt/Pd / %	Zn / %
Tip I	85	11	3	-	1
Tip II	75	12	10	2	1
Tip III	70	14	10	5	1
Tip IV	65	9	15	10	1

Tablica 6. Mehanička svojstva legura zlata [49]

Legura zlata	Tip I	Tip II	Tip III	Tip IV
Tvrdoća HV	50-90	90-120	120-160	150-230
E / GPa	80	80	85	95
R_m / MPa	250	340	360	500
A / %	35	25	20	15
T_t / °C	950-1100	920-980	900-1000	87-950

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada je utvrđivanje kako različiti parametri elektrolitičkog-plazma poliranja utječu na stanje površine titanija. Prvo je potrebno izraditi ispitne uzorke postupkom aditivne proizvodnje, odnosno selektivnim laserskim taljenjem, od praha titanijeve legure, a zatim definirati parametre poliranja i provesti sam postupak elektrolitičkog-plazma poliranja. Naposljetku, na ispitnim uzorcima provedena je analiza hrapavosti površine.

5.1. Ispitni uzorci

Za potrebe postupka elektrolitičkog-plazma poliranja izrađeni su ispitni uzorci dimenzija 10 x 15 x 1,5 mm postupkom selektivnog laserskog taljenja, korištenjem praha titanijeve legure Ti6Al4V ELI. Veličina čestica praha iznosila je 15-45 μm , a ukupno je izrađeno osam ispitnih uzoraka na stroju za selektivno lasersko taljenje naziva HBD-1000.

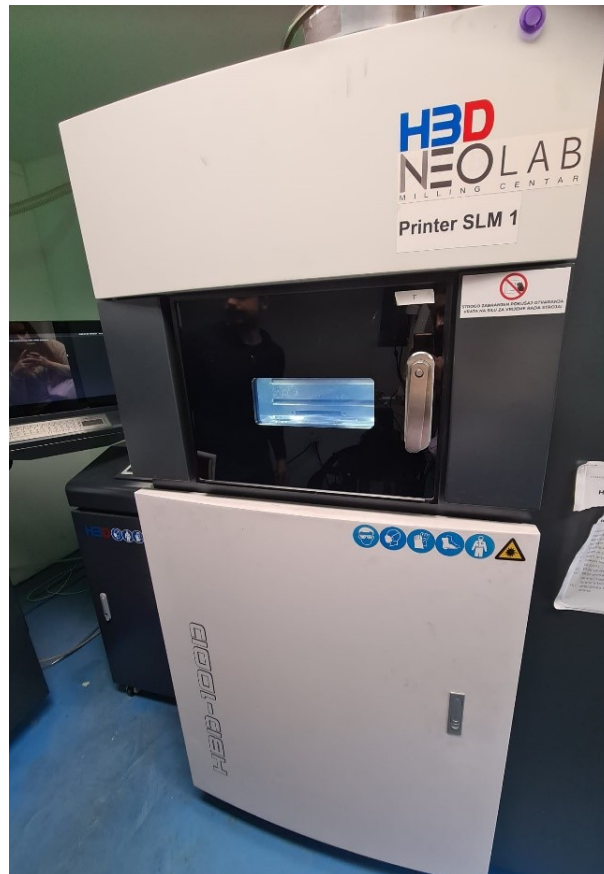
U tablici 7 navedene su karakteristike ovog stroja, dok je sam stroj prikazan na slici 9.

Ispitni uzorci imaju oblik kvadra, a dvije rupe promjera 8 mm na površini uzorka služe za lakše rukovanje uzorkom. Uzorci prije provođenja postupka elektrolitičkog-plazma poliranja nisu bili podvrgnuti drugim postupcima obrade površine.

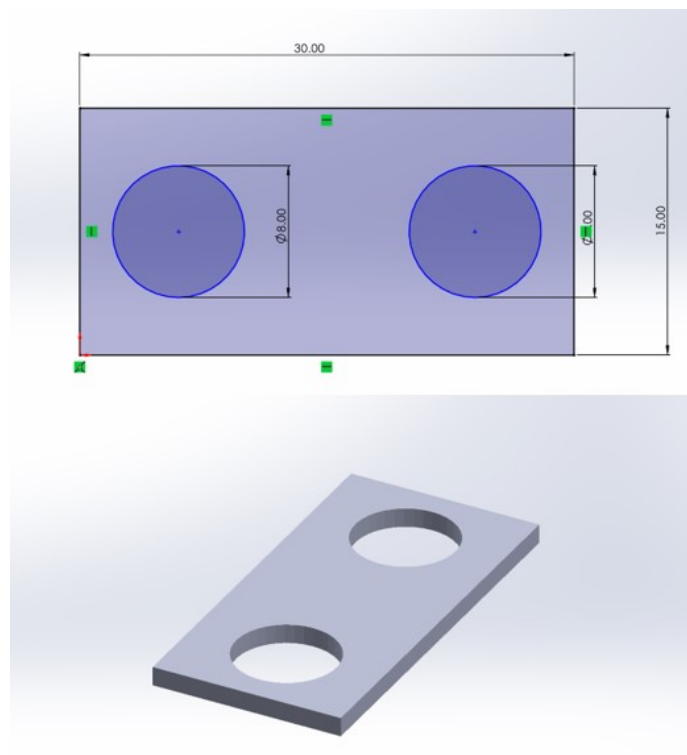
CAD model prema kojem su ispitni uzorci izrađeni prikazan je na slici 10, dok slika 11 prikazuje 3D isprintane ispitne uzorke.

Tablica 7. Karakteristike stroja za selektivno lasersko taljenje naziva HBD-1000

Dimenzije dijelova	600x600x1000 mm
Snaga lasera	500W ^{x4} /1000W ^{x4}
Brzina skeniranja	≤ 10000 mm/s
Debljina sloja	30-120 μm
Relativna gustoća	približno 100 %
Preciznost	0,05-0,20 mm
Metalni prah	nehrđajući čelik, Co-Cr legure, Ti legure, Ni legure, Al legure, alatni čelik, tantal, volfram



Slika 9. Stroj za selektivno lasersko taljenje naziva HBD-1000



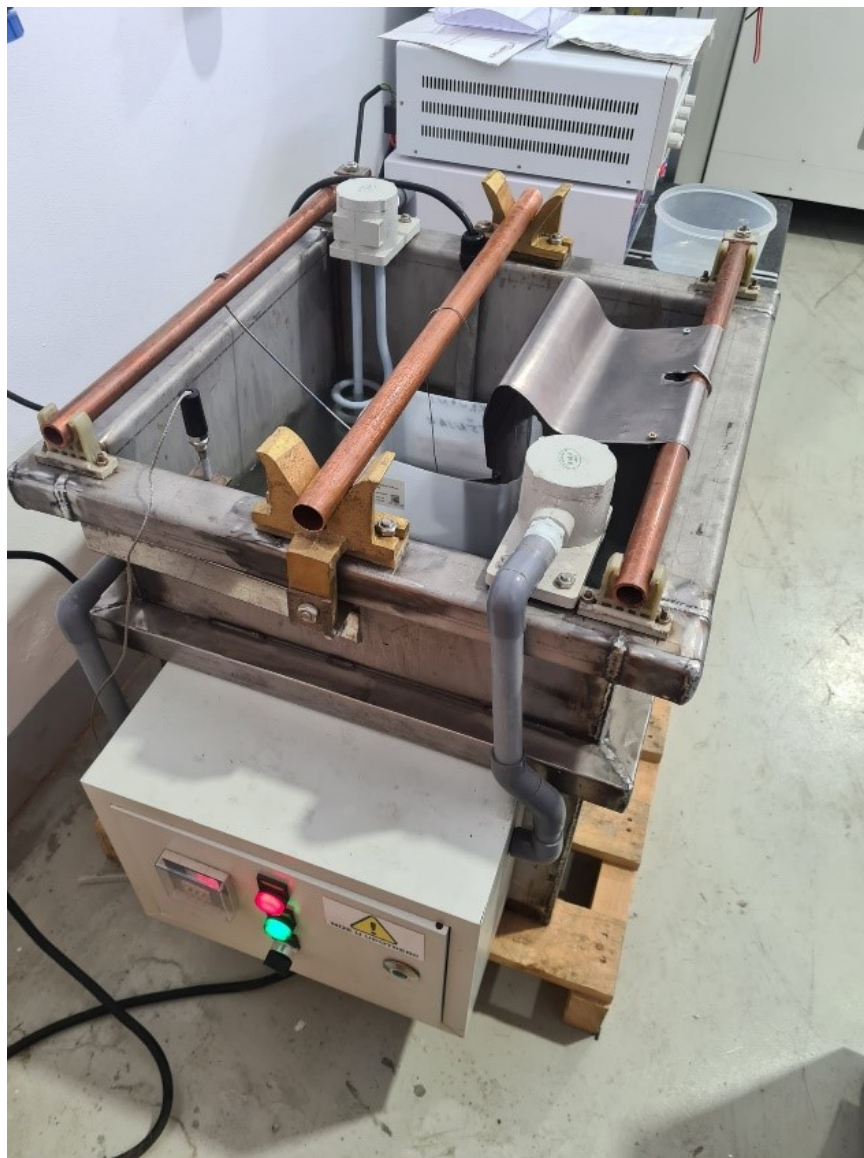
Slika 10. CAD model ispitnih uzoraka



Slika 11. 3D isprintani ispitni uzorci

5.2. Elektrolitičko-plazma poliranje

Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja proveden je na uređaju koji se sastoji od kupke (katoda), dva grijača, mjerača temperature, ultrazvuka i izvora električne struje, slike 12 i 13. Uređaj je prvotno trebalo samostalno sastaviti, a zatim i pustiti u rad. Svrha ultrazvuka je miješanje elektrolita u koji je uzorak uronjen, kako bi se spriječilo nekontrolirano stvaranje sloja titanijeva oksida, koji nije električno vodljiv i otežava postupak elektrolitičkog-plazma poliranja.



Slika 12. Uređaj za provedbu postupka elektrolitičkog-plazma poliranja



Slika 13. Dijelovi uređaja za provedbu postupka elektrolitičkog-plazma poliranja – izvor električne struje i ultrazvuk

Elektrolit je 4 %-tna vodena otopina soli amonijeva fluorida i u nju je uronjeno šest uzoraka, dok je za preostala dva uzorka korištena 6 %-tna vodena otopina soli amonijeva fluorida. Temperatura elektrolita održavana je konstantnom na 79 °C. Amonijev fluorid stabilan je do temperature od 100 °C. Nakon te temperature dolazi do njegove sublimacije, pri čemu ova sol prelazi u otrovne plinove, amonijak i fluorovodik, koji su opasni za ljude i okoliš. Zbog toga je prilikom provođenja postupka elektrolitičkog-plazma poliranja potrebno nositi osobnu zaštitnu opremu (rukavice, masku, kutu, naočale).

Struja je istosmjerna i njena jakost se kreće u rasponu od 0,50 A do 0,70 A, ovisno o primijenjenom naponu. Napon i vrijeme trajanja postupka varijabilne su veličine procesa.

Na slici 14 prikazana je vrijednost temperature elektrolita izmjerena kontaktnim mjeračem temperature.

Slika 15 prikazuje sol amonijeva fluorida iskorištenu u postupku elektrolitičkog-plazma poliranja. Parametri elektrolitičkog-plazma poliranja definirani su u tablici 8.

Ispitni uzorci polirani su pojedinačno te nisu u potpunosti uronjeni u elektrolit, kako bi se kasnije na svakom uzorku mogla izmjeriti hrapavost površine nakon elektrolitičkog-plazma poliranja i površina koja nije bila podvrgnuta poliranju.

Slika 16 prikazuje postupak elektrolitičkog-plazma poliranja, a slika 17. polirane ispitne uzroke označene prema brojevima u tablici 8.



Slika 14. Vrijednost temperature elektrolita izmjerena kontaktnim mjačem temperature

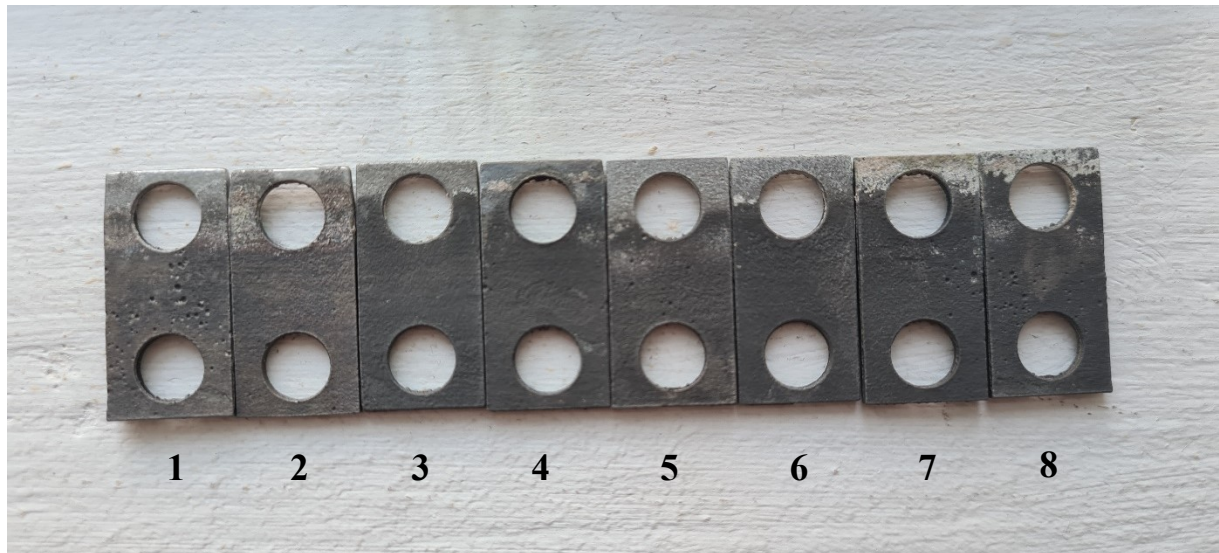


Slika 15. Sol amonijeva fluorida

Tablica 8. Parametri elektrolitičkog-plazma poliranja

Broj uzorka	U / V	t / min	Koncentracija elektrolita
1	300	12	6 %
2	300	22	6 %
3	330	8	4 %
4	330	15	4 %
5	350	8	4 %
6	350	15	4 %
7	370	8	4 %
8	370	15	4 %

**Slika 16. Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja**



Slika 17. Polirani ispitni uzorci

5.3. Analiza hrapavosti površine

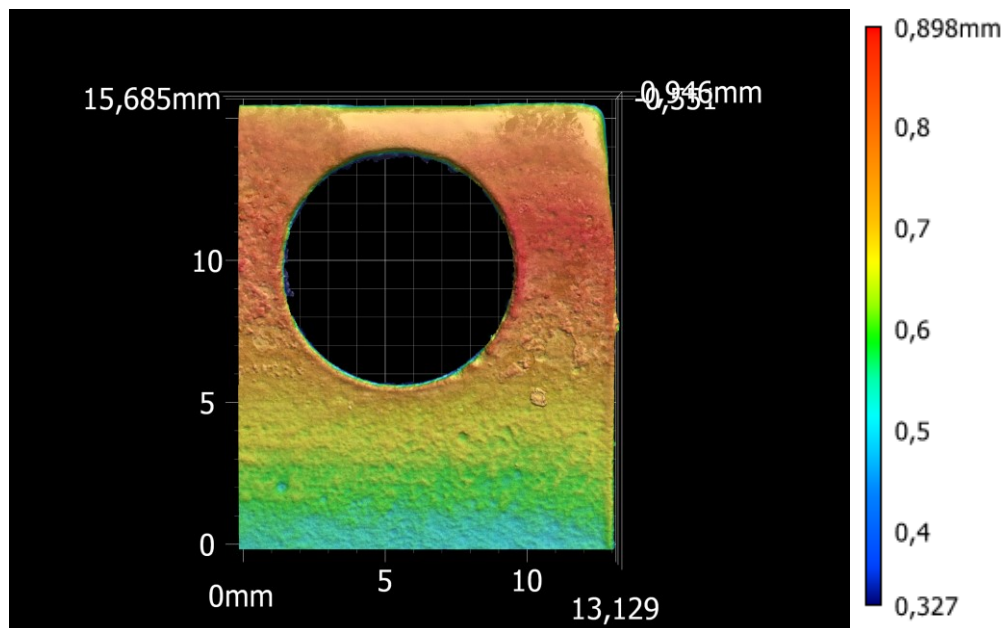
Mjerenje hrapavosti površine ispitnih uzoraka provedeno je na uređaju Keyence VR-6000, slika 18. Radi se o optičkom 3D profilometru kojim se jednostavno i brzo mjeri topografiju površine bez da do dođe do njezinog oštećenja. Karakteriziraju ga visoka preciznost, rezolucija od 0,1 μm , mogućnost mjerenja značajki koje se ne mogu izmjeriti s ticalom, rotacijsko skeniranje koje proširuje mjerne mogućnosti sustava te mogućnost mjerenja debljine stijenki i udubljenja bez rezanja ili uništavanja ispitnog uzorka. Izmjereni parametar hrapavosti površine je R_a , odnosno, srednje aritmetičko odstupanje od profila. Odabrana vrijednost referentne duljine je 5 mm. Hrapavost je mjerena na poliranoj površini kao i na površini koja nije izložena postupku elektrolitičkog-plazma poliranja.

Slika 19 prikazuje skeniranu površinu uzorka 2. Na slici se jasno vidi topografija površine, a skala u različitim bojama služi za uočavanje razlika u visinama.

Rezultati mjerenja hrapavosti površine prikazani su u tablici 9.



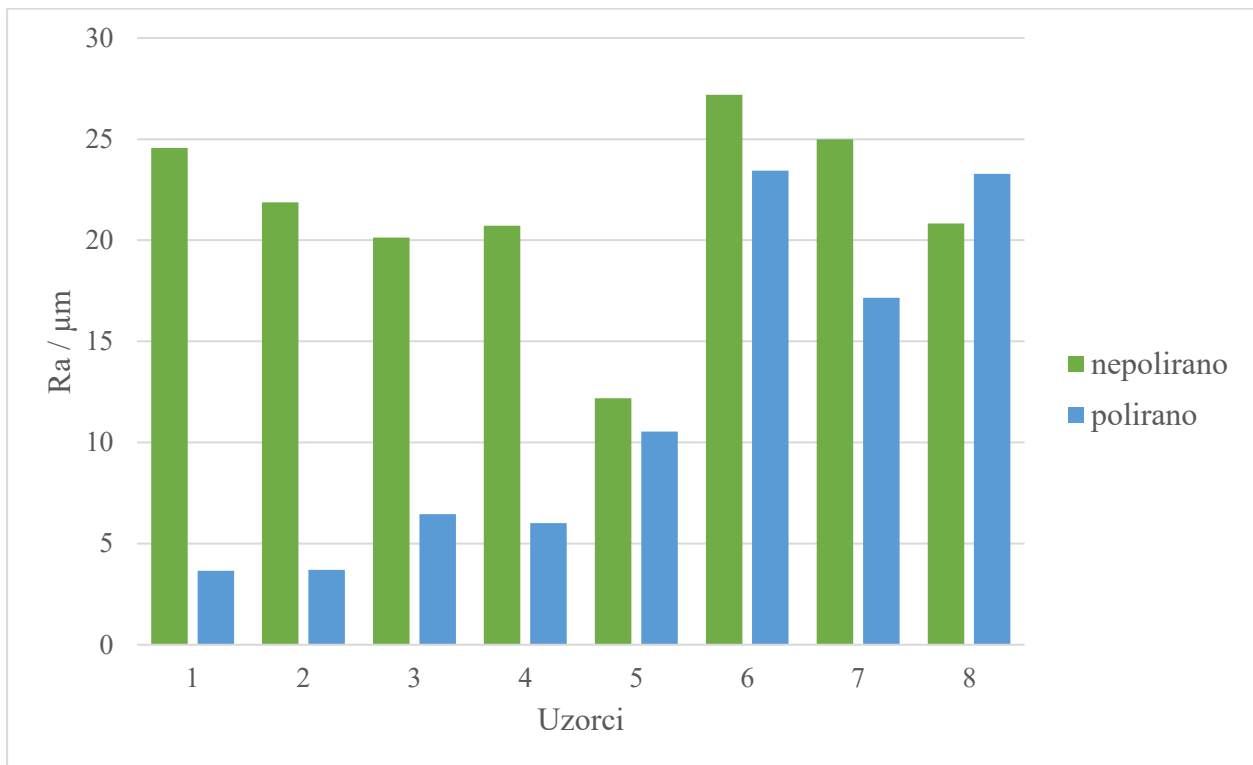
Slika 18. Uređaj za mjerenje hrapavosti površine Keyence VR-6000



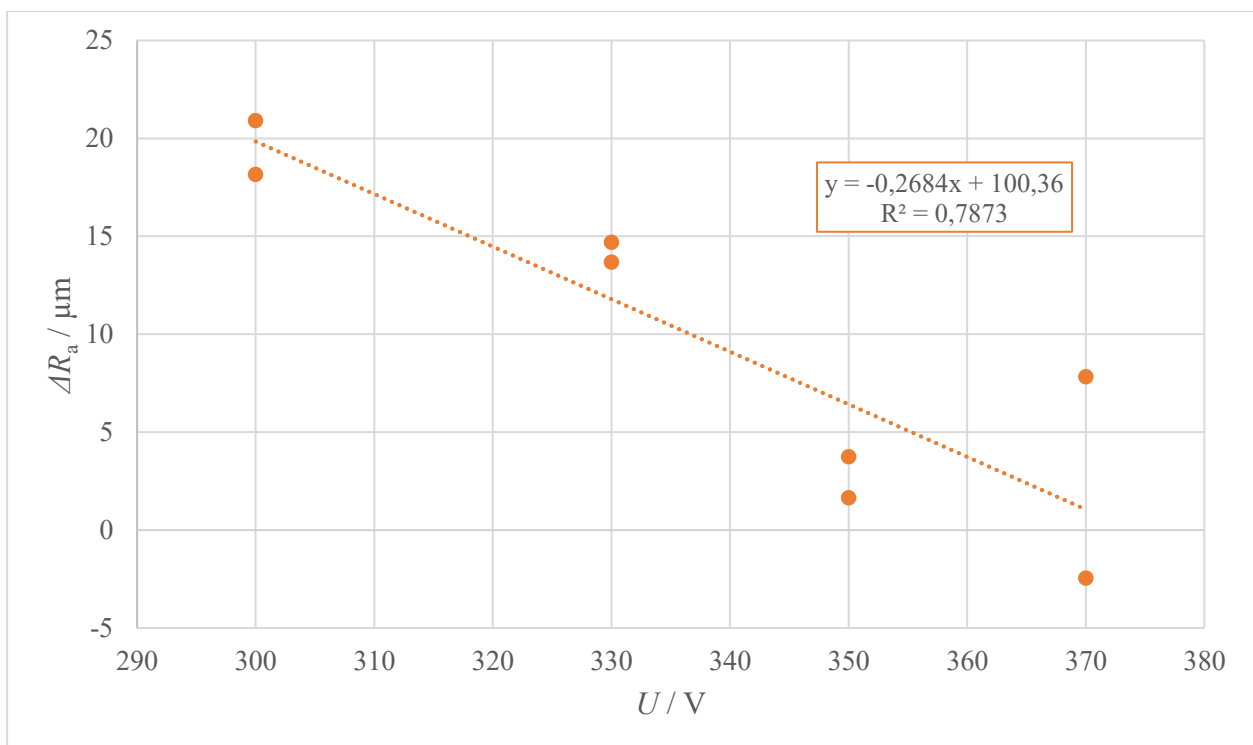
Slika 19. Prikaz skenirane površine ispitnog uzorka 2

Tablica 9. Rezultati mjerenja hrapavosti površine

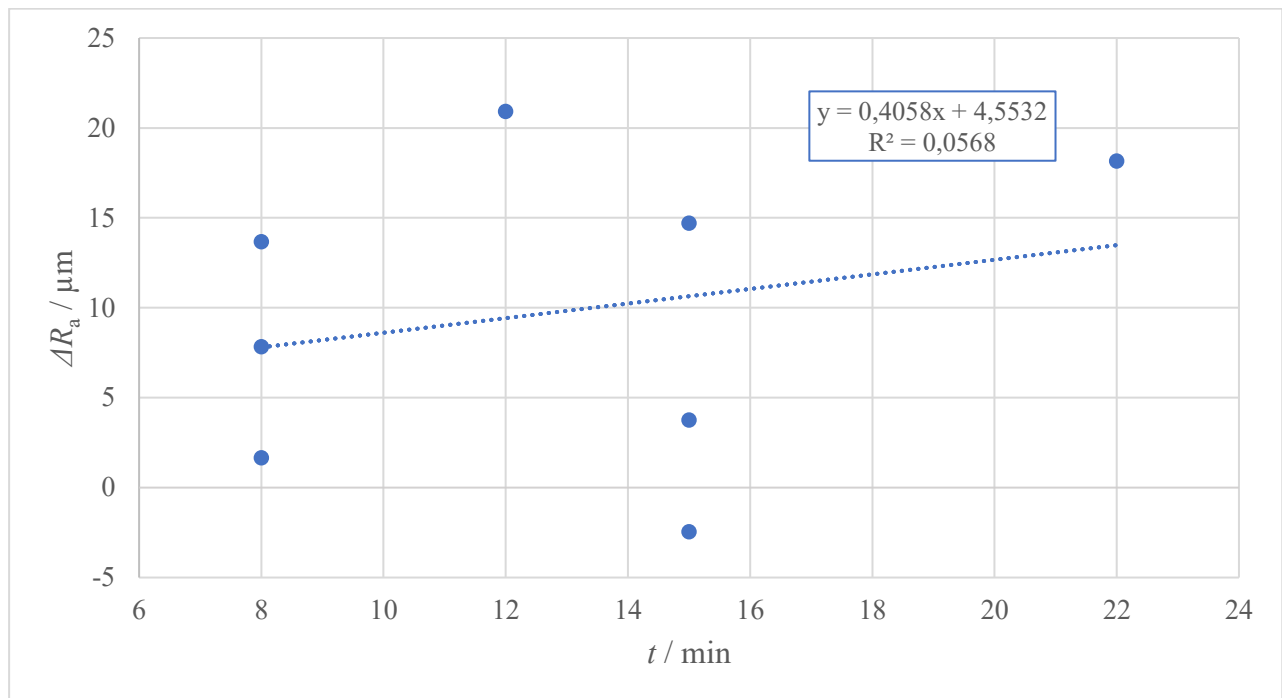
		$R_a / \mu\text{m}$	$\Delta R_a / \mu\text{m}$
Uzorak 1	polirano	3,657	-20,912
	nepolirano	24,569	
Uzorak 2	polirano	3,711	-18,162
	nepolirano	21,873	
Uzorak 3	polirano	6,458	-13,679
	nepolirano	20,137	
Uzorak 4	polirano	6,017	-14,696
	nepolirano	20,713	
Uzorak 5	polirano	10,542	-1,648
	nepolirano	12,190	
Uzorak 6	polirano	23,444	-3,751
	nepolirano	27,195	
Uzorak 7	polirano	17,161	-7,829
	nepolirano	24,990	
Uzorak 8	polirano	23,284	+2,455
	nepolirano	20,829	



Slika 20. Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a uzoraka u poliranom i nepoliranom stanju



Slika 21. Utjecaj primijenjenog napona na promjenu parametra hrapavosti površine R_a



Slika 22. Utjecaj vremena trajanja postupka elektrolitičkog-plazma poliranja na promjenu parametra hrapavosti površine R_a

Slika 20 prikazuje izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja u odnosu na prvobitno stanje površine uzoraka. Prema dijagramu na slici 20 može se primijetiti da je kod skoro svih uzoraka došlo do smanjenja hrapavosti njihove površine nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja. Izuzetak je uzorak 8 kod kojeg je došlo do oštećenja površine zbog neodgovarajućih parametara elektrolitičkog-plazma poliranja, a time i do povećanja hrapavosti.

Najviše se reducirala hrapavost površine uzorka 1, a najmanje uzorka 5, iz čega se može zaključiti da su optimalni parametri postupka elektrolitičkog-plazma poliranja za aditivno proizvedenu titanijevu leguru Ti6Al4V ELI napon od 300 V i vrijeme trajanja postupka od otprilike 12 minuta. Osim toga, kod ovog uzorka korištena je vodena otopina amonijeva fluorida veće koncentracije (6 %), što je također utjecalo na smanjenje hrapavosti površine.

Na slici 21 prikazan je utjecaj primijenjenog napona na promjenu parametra hrapavosti površine R_a . S povećanjem napona smanjuje se razlika između vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a u poliranom i nepoliranom stanju za pojedini uzorak. Radi se linearnoj ovisnosti te je koeficijent linearne korelacije (R) veoma visok.

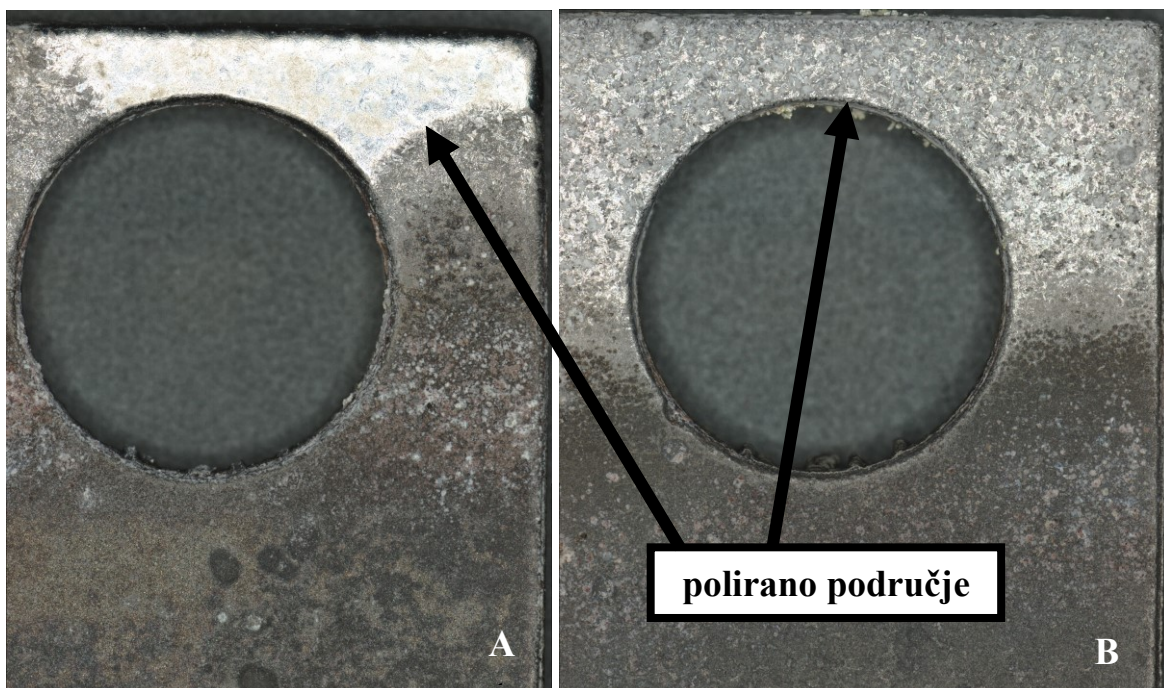
Na slici 22 prikazan je utjecaj vremena trajanja postupka elektrolitičkog-plazma poliranja na promjenu parametra hrapavosti površine R_a . Linearna korelacija između ovih dviju veličina nije

značajna, što znači da vrijeme trajanja postupka nema bitan utjecaj na promjenu hrapavosti površine.

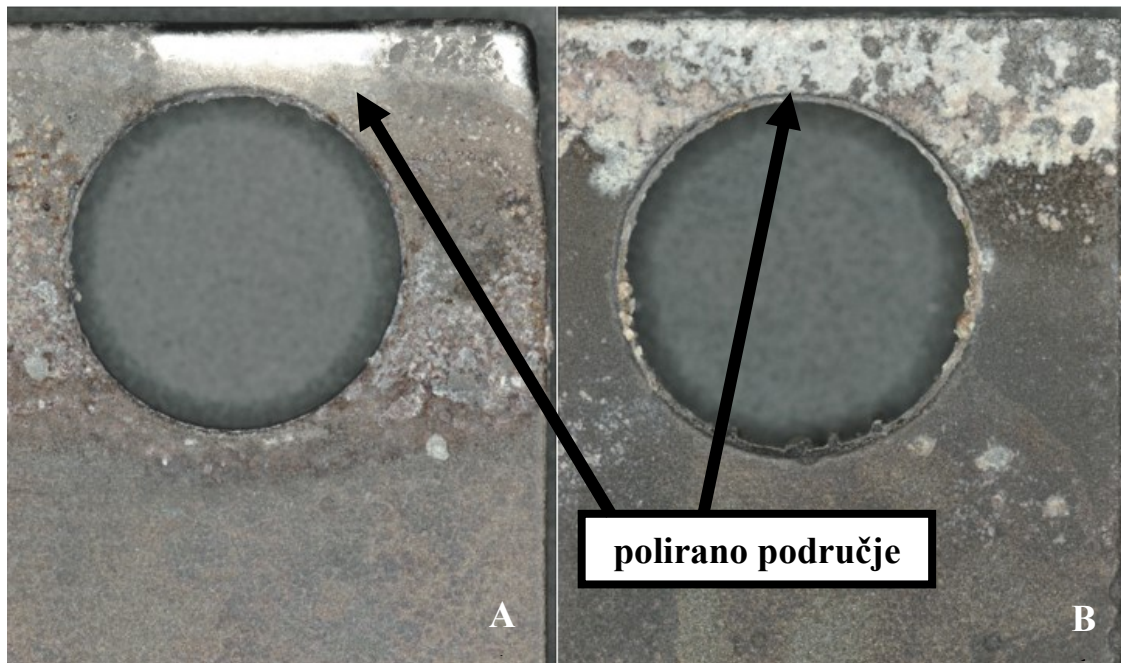
Površine uzoraka 1 i 5 nakon postupka elektrolitičkog-plazma poliranja prikazane su na slici 23. Najmanje vrijednosti parametra hrapavosti površine podvrgnute elektrolitičkom-plazma poliranju zabilježene su kod uzoraka 1 i 2. Razlike između hrapavosti poliranih površina ovih dvaju uzorka nisu značajne, međutim, uzorak 2 i u nepoliranom stanju pokazuje nešto manju vrijednost hrapavosti od uzorka 1. Oba uzorka imaju vidljivo glatku i sjajnu površinu u poliranom stanju.

Slika 24 prikazuje sjajnu i glatku površinu uzorka 2 i oštećenu površinu uzorka 8 nakon postupka elektrolitičkog-plazma poliranja.

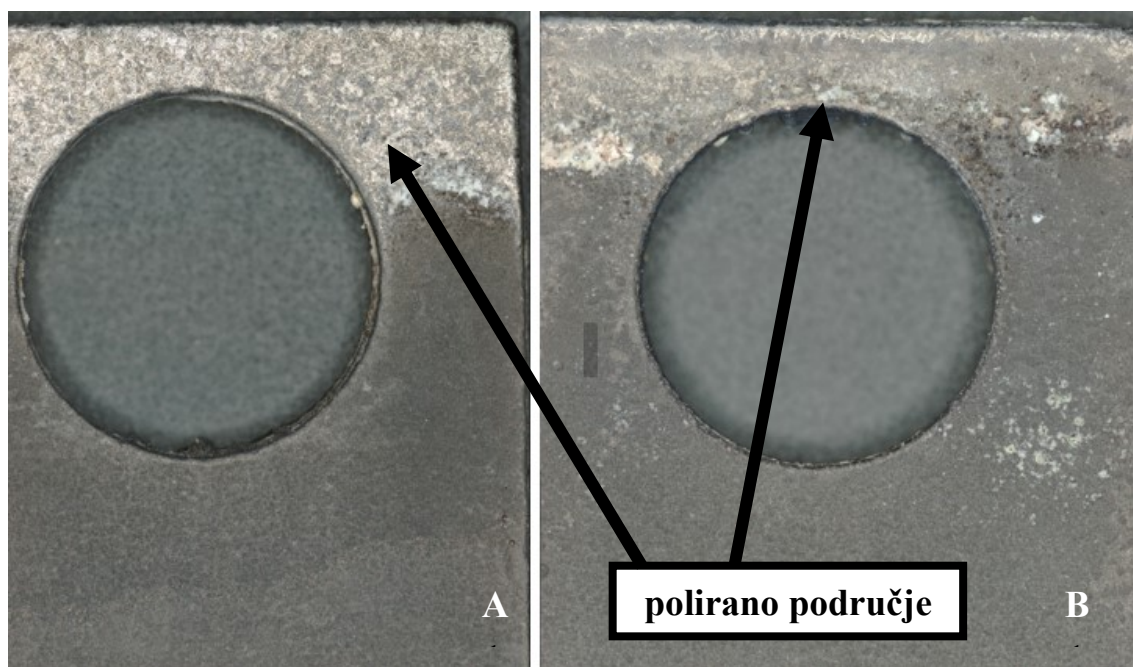
Slike 25 i 26 prikazuju površine preostalih uzoraka (3, 4, 6 i 7) nakon provedbe elektrolitičkog-plazma poliranja.



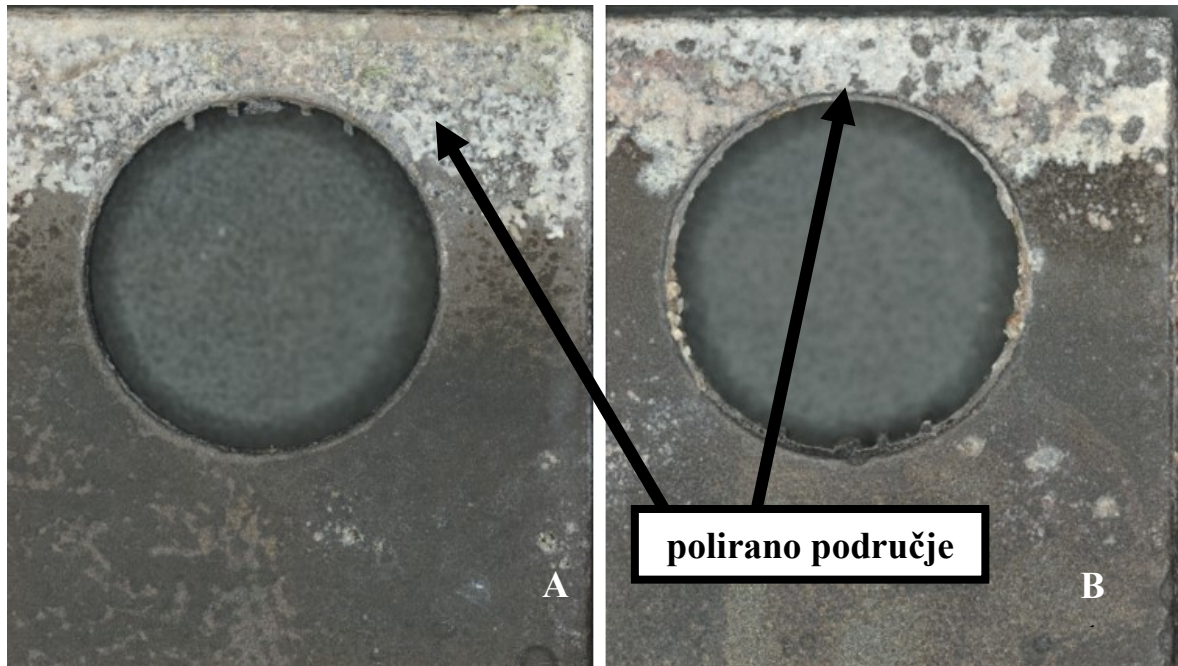
Slika 23. Površine uzoraka 1 (A) i 5 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja



Slika 24. Površine uzoraka 2 (A) i 8 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja

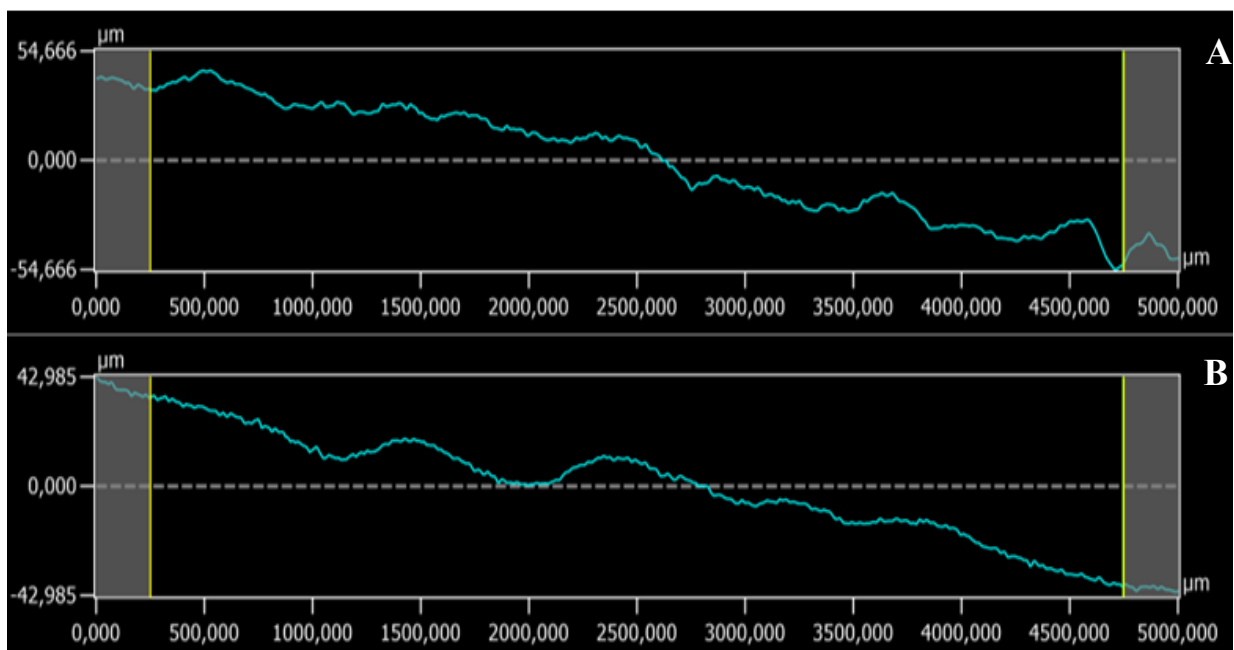


Slika 25. Površine uzoraka 3 (A) i 4 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja

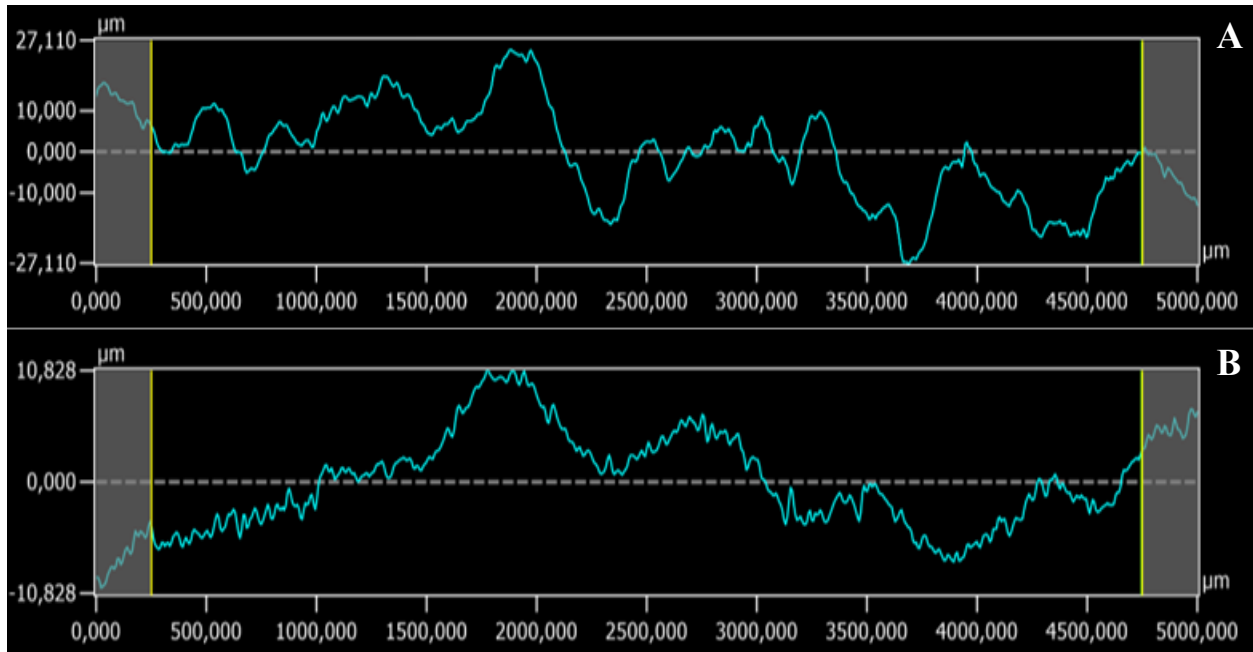


Slika 26. Površine uzoraka 6 (A) i 7 (B) nakon provedenog postupka elektrolitičkog-plazma poliranja

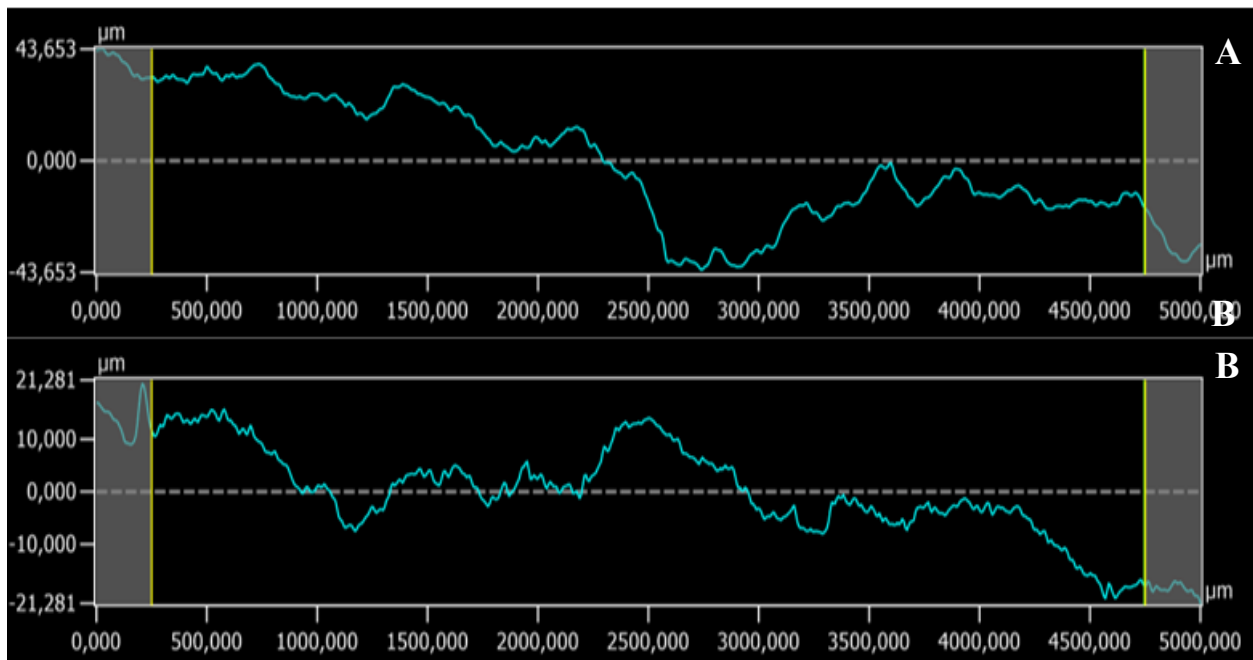
Slike 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 i 34 prikazuju karakteristične profile hrapavosti površine ispitnih uzoraka u nepoliranom i poliranom stanju. Profil hrapavosti je primarni profil filtriran na način da su eliminirane sve valne duljine iznad najviše valne duljine hrapavosti.



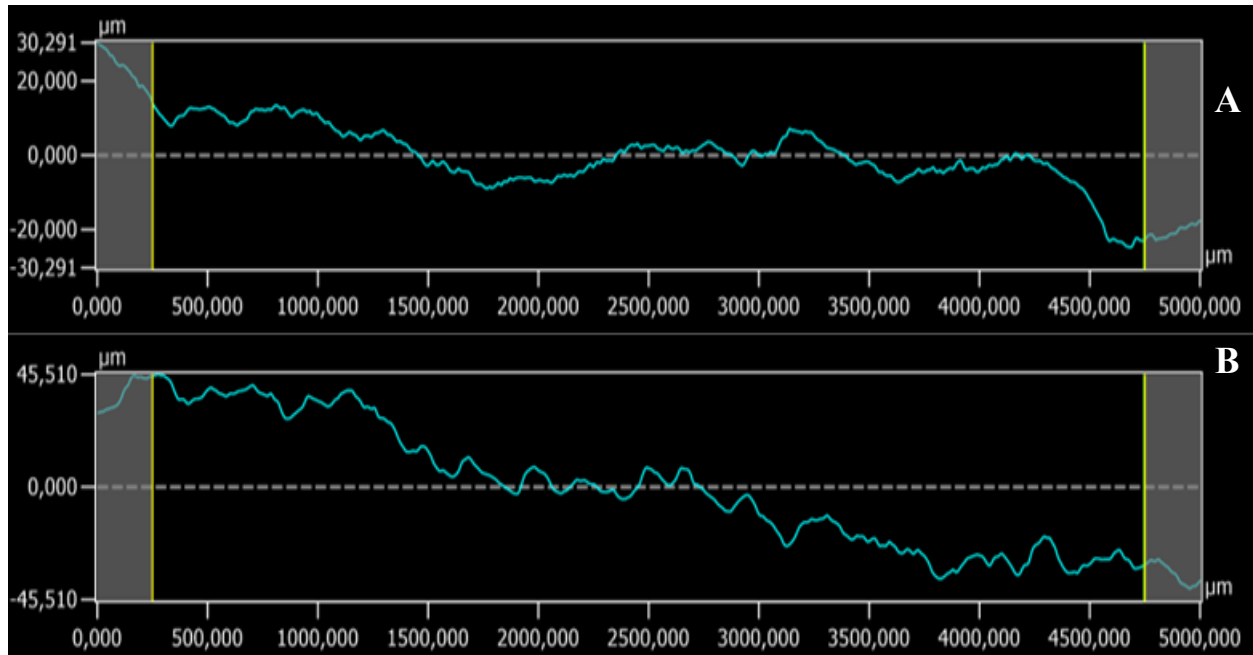
Slika 27. Profil hrapavosti površine uzorka 1 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



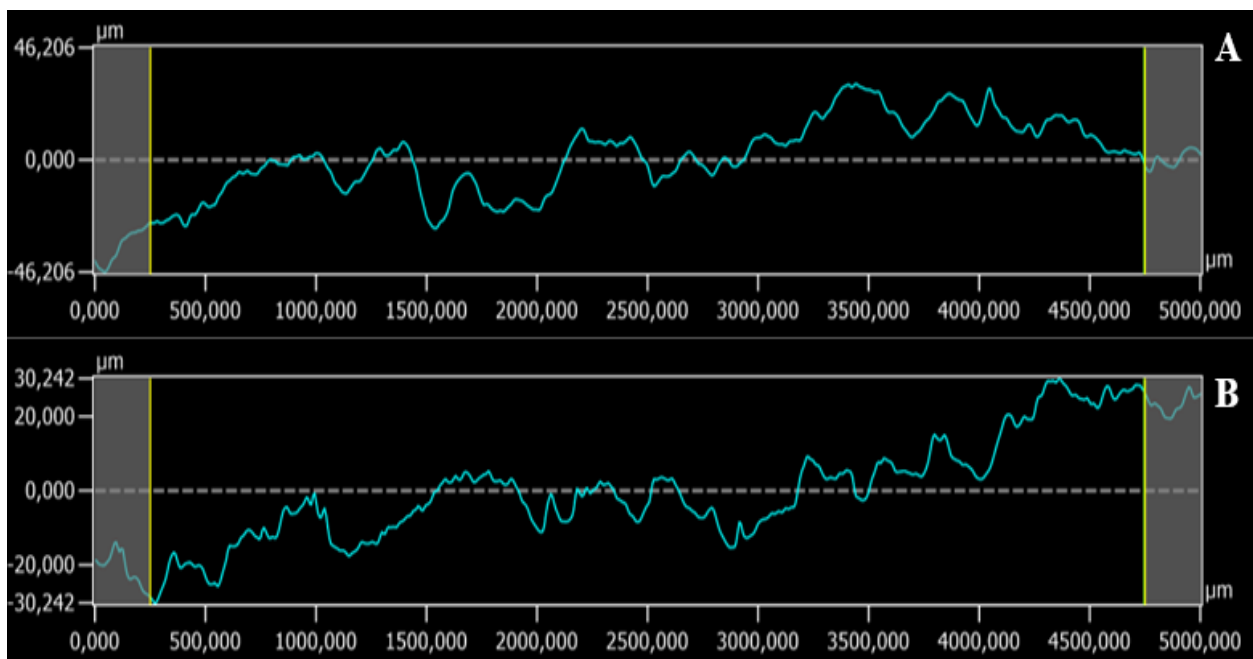
Slika 28. Profil hrapavosti površine uzorka 2 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



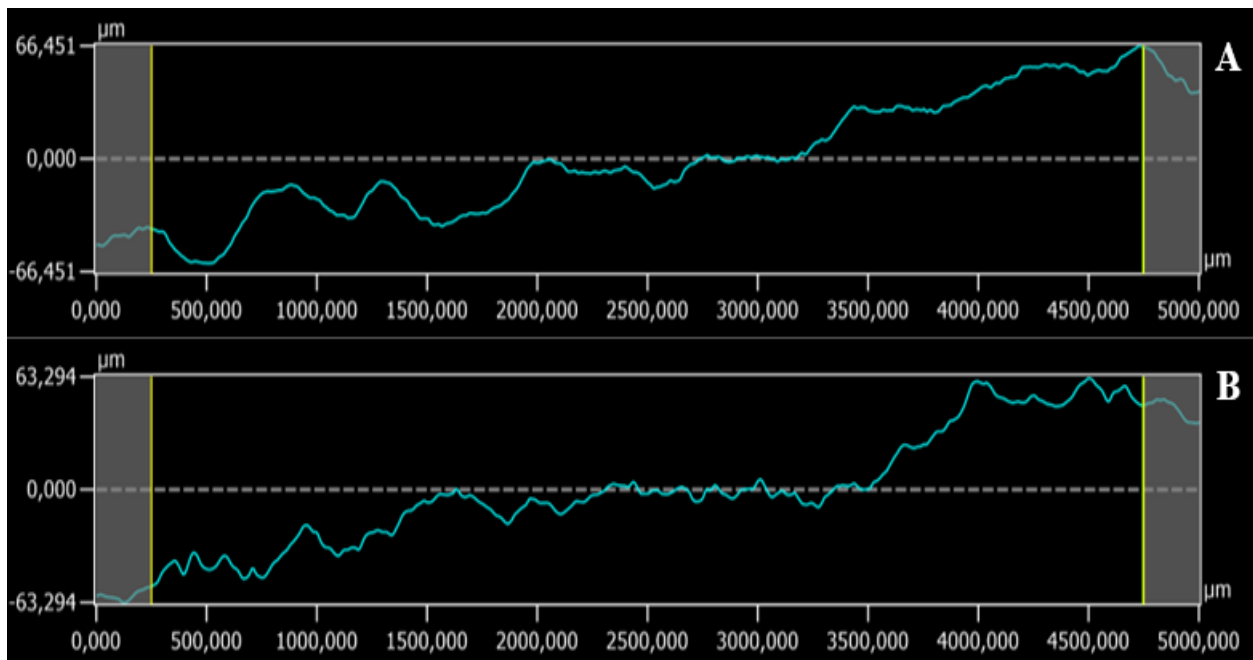
Slika 29. Profil hrapavosti površine uzorka 3 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



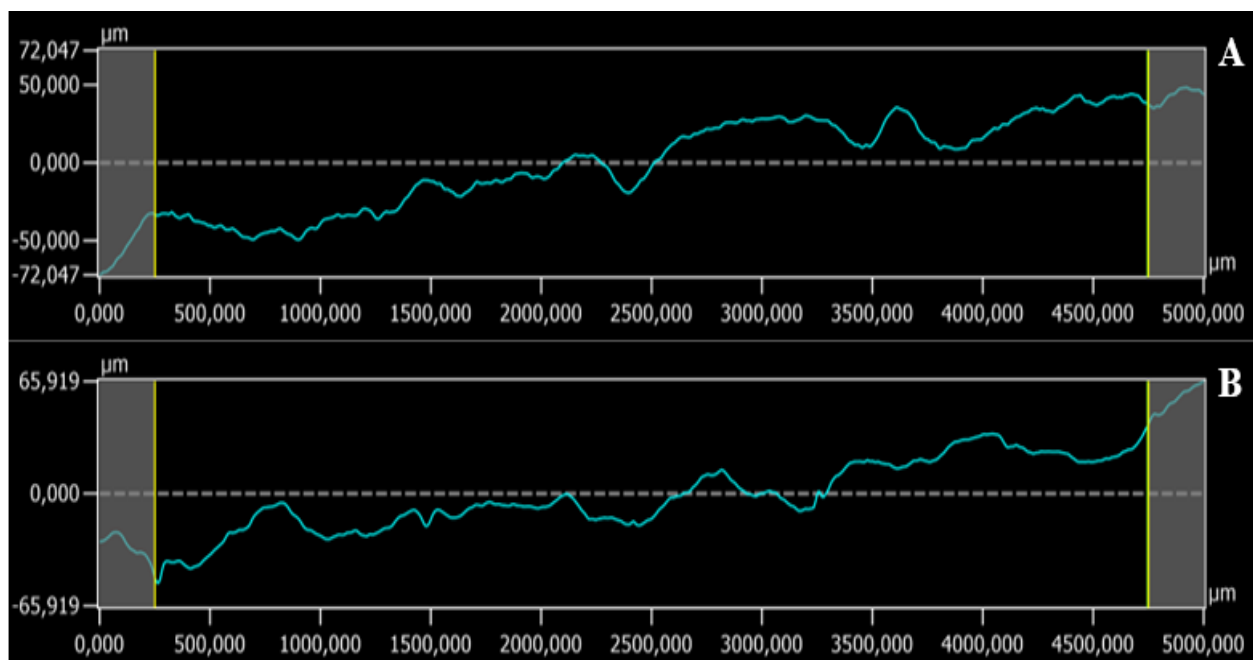
Slika 30. Profil hrapavosti površine uzorka 4 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



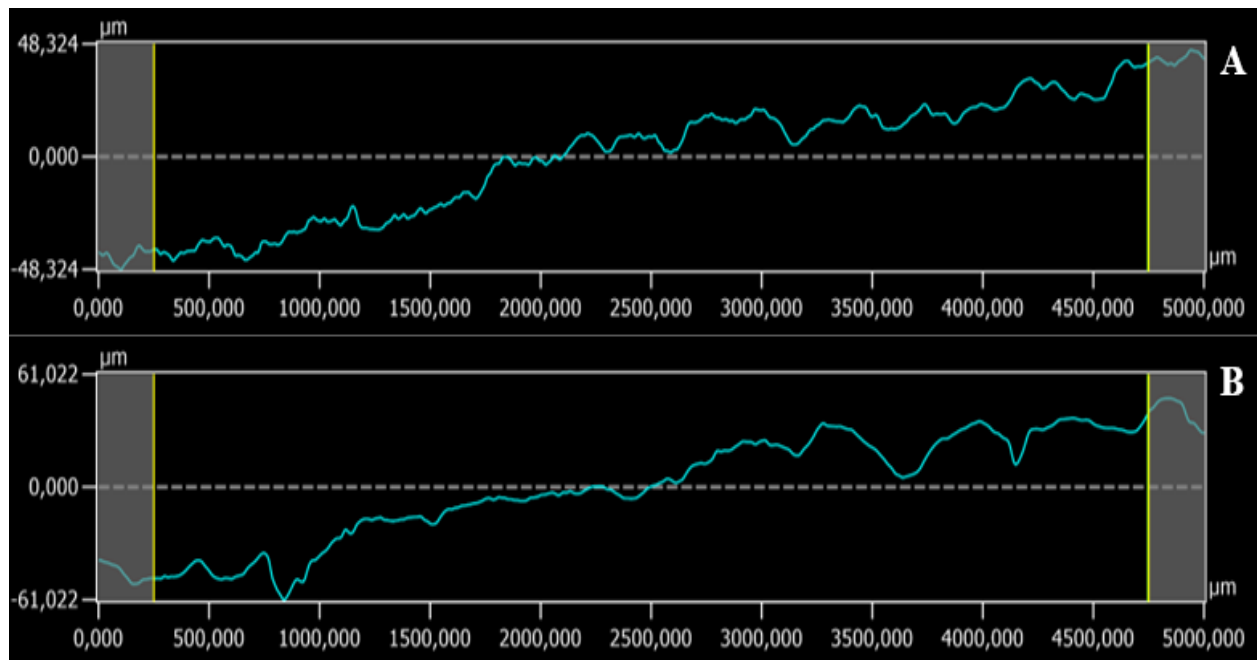
Slika 31. Profil hrapavosti površine uzorka 5 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



Slika 32. Profil hrapavosti površine uzorka 6 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



Slika 33. Profil hrapavosti površine uzorka 7 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju



Slika 34. Profil hrapavosti površine uzorka 8 u nepoliranom (A) i poliranom (B) stanju

5.4. Analiza površine digitalnim mikroskopom

Površine ispitnih uzoraka analizirane su i na digitalnom mikroskopu Olympus DSX100, slika 35. Slika 36 prikazuje nepoliranu površinu uzorka 1, dok slike 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 i 44 prikazuju polirane površine svih ispitnih uzoraka, snimljene pod povećanjem 1:350.

U usporedbi s nepoliranom površinom uzorka, primjećuje se da je kod uzoraka 1 i 2 došlo do zaglađivanja površine, odnosno, prisutno je manje neravnina, ogrebotina i nepravilnosti na površini. Kod uzoraka 3, 4 i 5 vidi se da je na pojedinim mjestima došlo do uklanjanja nepravilnosti na površini, međutim, one su i dalje veoma izražene. Kod površina uzoraka 6, 7 i 8 vidljivo je da površina ostala gruba s puno nepravilnosti, odnosno da je došlo do nagrizanja djelovanjem vodene otopine amonijeva fluorida, ali ne i poliranja.



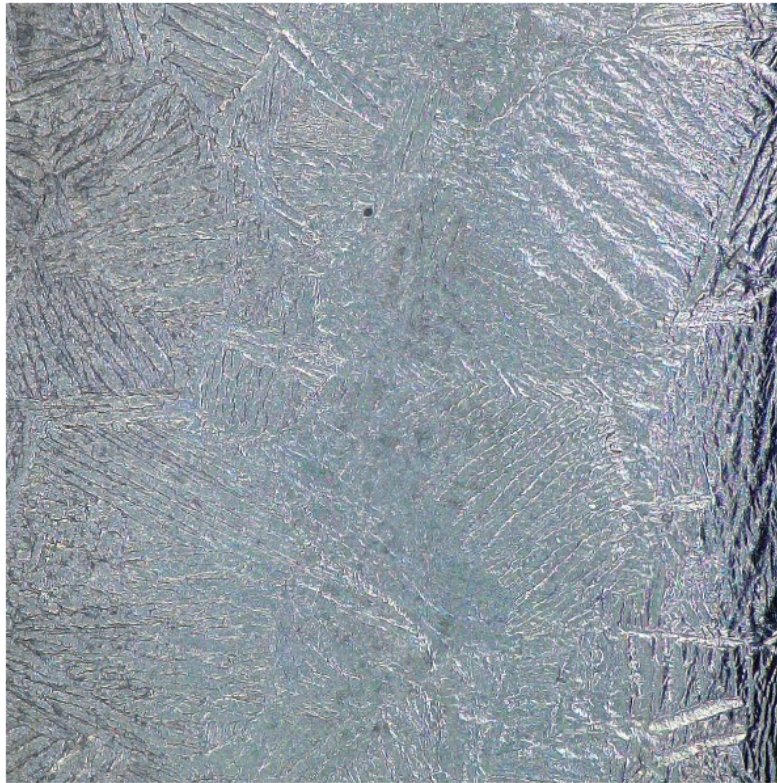
Slika 35. Digitalni mikroskop Olympus DSX100



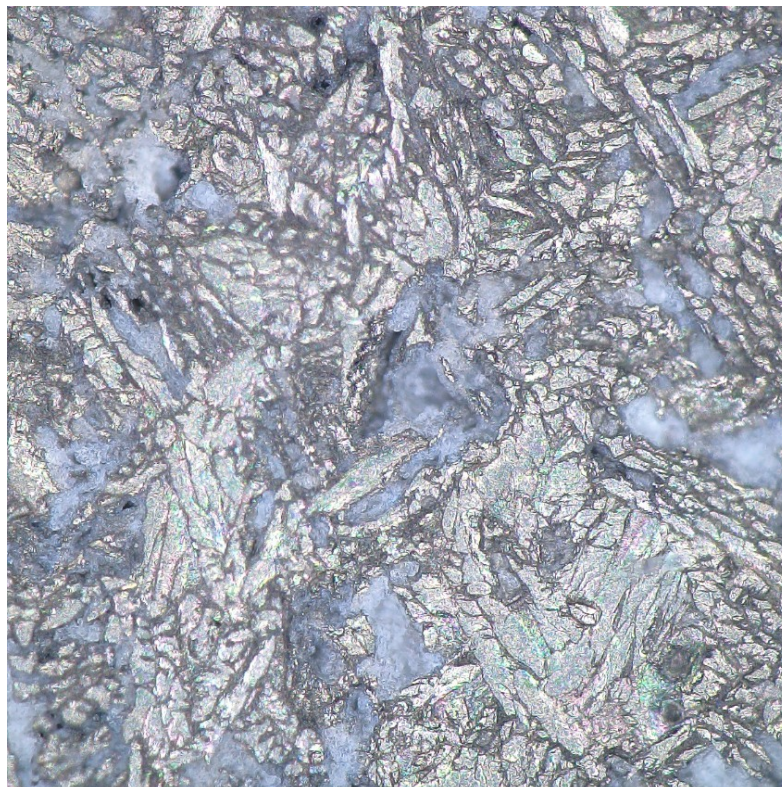
Slika 36. Nepolirana površina uzorka 1 snimljena pod povećanjem 1:350



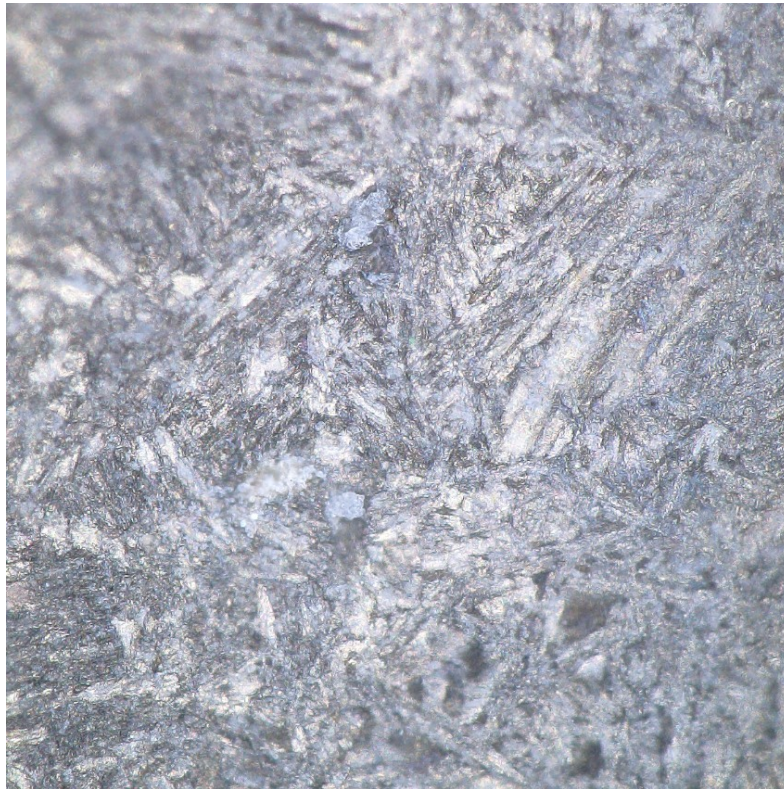
Slika 37. Polirana površina uzorka 1 snimljena pod povećanjem 1:350



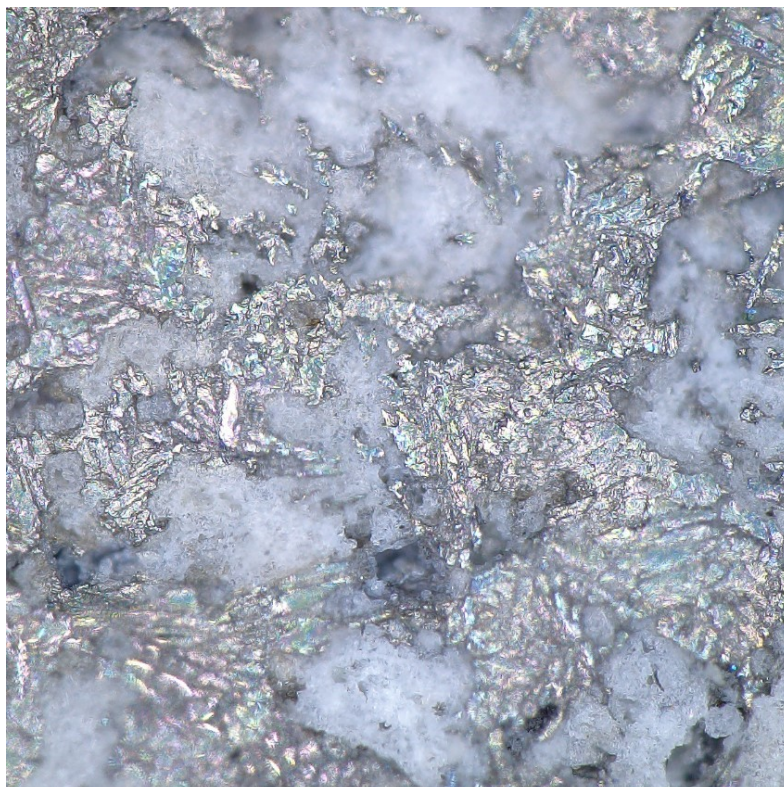
Slika 38. Polirana površina uzorka 2 snimljena pod povećanjem 1:350



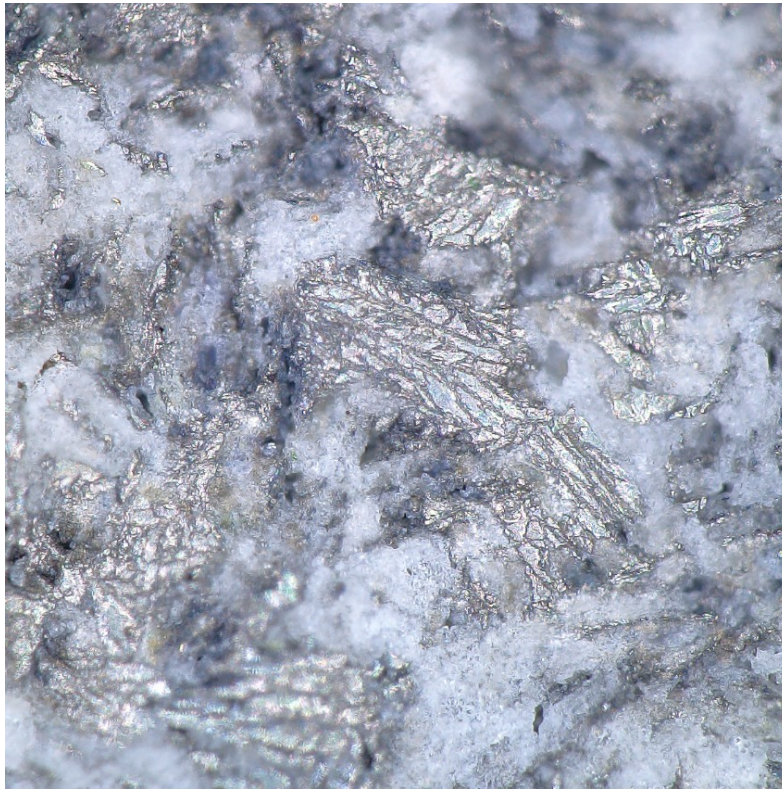
Slika 39. Polirana površina uzorka 3 snimljena pod povećanjem 1:350



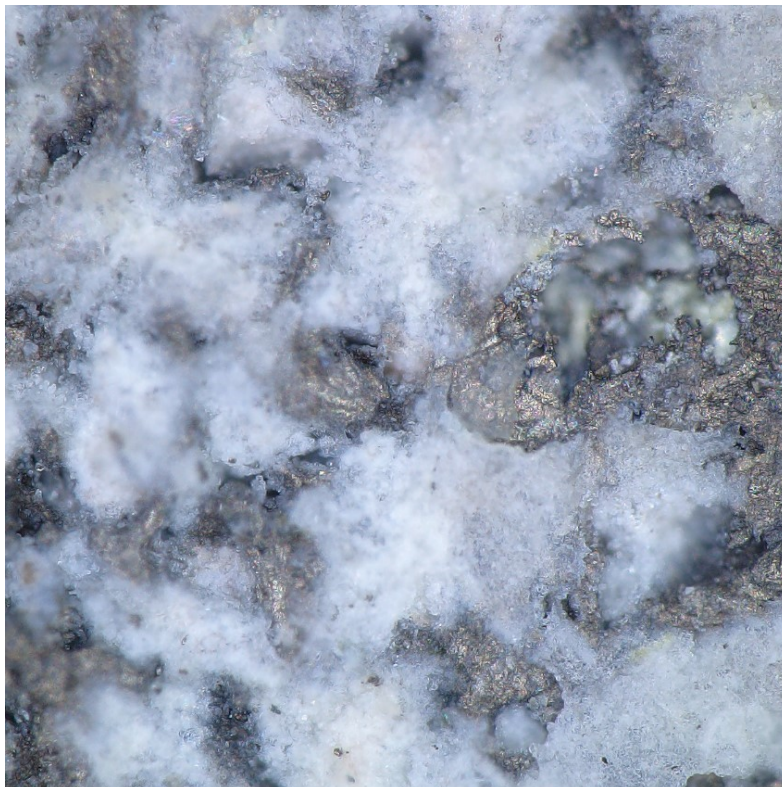
Slika 40. Polirana površina uzorka 4 snimljena pod povećanjem 1:350



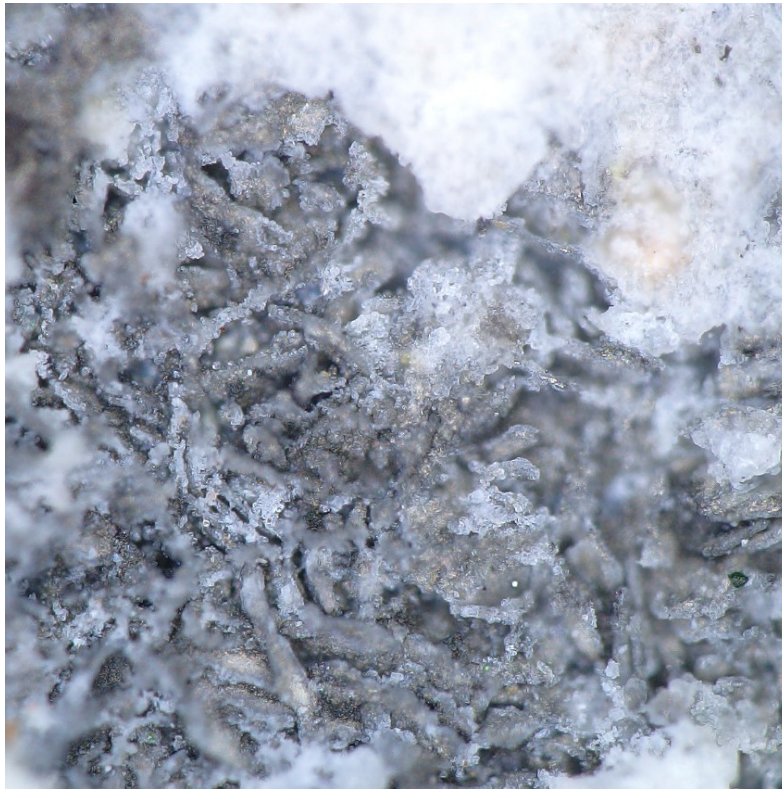
Slika 41. Polirana površina uzorka 5 snimljena pod povećanjem 1:350



Slika 42. Polirana površina uzorka 6 snimljena pod povećanjem 1:350



Slika 43. Polirana površina uzorka 7 snimljena pod povećanjem 1:350



Slika 44. Polirana površina uzorka 8 snimljena pod povećanjem 1:350

6. ZAKLJUČAK

Elektrolitičko-plazma poliranje relativno je novi postupak elektrokemijskog poliranja, koji karakterizira uporaba elektrolita na bazi vode, odnosno, ne zahtijeva upotrebu opasnih kemikalija, što ga čini ekološki prihvatljivim postupkom jer se eliminira štetni utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Također se odlikuje visokom stopom uklanjanja materijala, što rezultira većom produktivnošću, te je primjenjiv na složenim dijelovima i različitim materijalima, kao što su aluminij, nehrđajući čelik i titanij. Elektrolitičko-plazma poliranje omogućuje postizanje visoke kvalitete površine, smanjenjem hrapavosti površine i eliminiranjem neravnina, udubljenja, izbočenja i ostalih površinskih nedostataka, a konačni rezultat je sjajna i glatka površina materijala.

U sklopu eksperimentalnog dijela ovog rada proveden je postupak elektrolitičkog-plazma poliranja na uređaju koji je prvotno trebalo sastaviti i pustiti u rad. Postupak je proveden na aditivno proizvedenim ispitnim uzorcima izrađenim od titanijeve legure Ti6Al4V ELI, koja se često koristi u dentalnoj industriji za izradu protetskih nadomjestaka. Primjenom različitih parametara ovog postupka istražen je njihov utjecaj na stanje površine ispitnih uzoraka. Definirani parametri postupka uključuju napon, vrijeme trajanja postupka, koncentraciju vodene otopine amonijevog fluorida te temperaturu elektrolita. Analizom rezultata mjerenja vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a uzoraka, može se zaključiti da su optimalni parametri elektrolitičkog-plazma poliranja uzoraka od titanijeve legure, pri temperaturi elektrolita od 79 °C, napon od 300 V, vrijeme trajanja postupka od 12 min i koncentracija vodene otopine amonijevog fluorida od 6 %. Osim toga, utvrđeno je da porastom napona dolazi do smanjenja razlike između parametara hrapavosti površine R_a izmjerenih u poliranom i nepoliranom stanju za svaki pojedini uzorak. Ova ovisnost je linearna s visokim koeficijentom linearne korelacije. Vrijeme trajanja postupka nema značajan utjecaj na promjenu hrapavosti površine.

Unatoč postizanju glatke i sjajne površine uzorka pri prethodno spomenutim optimalnim parametrima postupka elektrolitičkog-plazma poliranja, izmjerena vrijednost parametra hrapavosti R_a nije dovoljno niska da bi zadovoljila zahtjeve postavljene na hrapavost površine dentalnih protetskih nadomjestaka.

Postupak elektrolitičkog-plazma poliranja titanijevih legura razrađen je samo u laboratorijskim uvjetima te su potrebna daljnja istraživanja kako bi se mogao primjenjivati i na industrijskoj razini.

LITERATURA

- [1] Silva RCS, Agrelli A, Andrade AN, Mendes-Marques CL, Arruda IRS, Santos LRL, et al. Titanium Dental Implants: An Overview of Applied Nanobiotechnology to Improve Biocompatibility and Prevent Infections. *Materials* [Internet]. 2022 May 1 (pristupljeno: 06/15/2023);15(9). Dostupno na: /pmc/articles/PMC9104688/ doi: 10.3390/MA15093150
- [2] Nedostatak zuba – samo estetski problem ili ozbiljan zdravstveni rizik? [Internet]. (pristupljeno: 06/15/2023). Dostupno na: <https://krenizdravo.dnevnik.hr/zdravlje/nedostatak-zuba-samo-estetski-problem-ili-ozbiljan-zdravstveni-rizik>
- [3] Oudrhiri M, Rherib C, Oulja M, Assermouh A, Mahraoui C, Hafidi NE. Requirements for Selection/Development of a Biomaterial. *Biomed J Sci Tech Res* [Internet]. 2019 Feb 12 (pristupljeno: 05/19/2023);14(3):001–6. Dostupno na: <https://biomedres.us/fulltexts/BJSTR.MS.ID.002554.php> doi: 10.26717/BJSTR.2019.14.002554
- [4] Copy of an Etruscan denture, Europe, 1901-1930 | Science Museum Group Collection [Internet]. (pristupljeno: 05/18/2023). Dostupno na: <https://collection.sciencemuseumgroup.org.uk/objects/co87800/copy-of-an-etruscan-denture-europe-1901-1930-dental-bridge>
- [5] Kapp KA, Talboy GE, Kapp K. CC2017 Poster Competition • John Hunter, the father of scientific surgery 34 John Hunter, the father of scientific surgery. 2017.
- [6] Pasqualini U, Pasqualini ME. THE HISTORY OF IMPLANTOLOGY. 2009 (pristupljeno: 05/18/2023); Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK409631/>
- [7] Abraham CM. Suppl 1: A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments. *Open Dent J* [Internet]. 2014 May 29 (pristupljeno: 05/18/2023);8(1):50. Dostupno na: /pmc/articles/PMC4040928/ doi: 10.2174/1874210601408010050
- [8] 5 Types of Dental Prosthesis Devices [Internet]. (pristupljeno: 05/25/2023). Dostupno na: <https://www.healthline.com/health/dental-prosthesis#implants>
- [9] Dental Crowns: Purpose, Procedure, Complications, Care [Internet]. (pristupljeno: 05/25/2023). Dostupno na: <https://www.webmd.com/oral-health/guide/dental-crowns>

- [10] Gupta R, Gupta N, Kurt K, Weber D. Dental Implants. Bioceramics Calcium Phosphate [Internet]. 2022 Aug 8 (pristupljeno: 05/25/2023);115–30. Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK470448/> doi: 10.1201/9781351070133
- [11] Dental and Orofacial Implants. Craig's Restorative Dental Materials. 2012 Jan 1;355–67. doi: 10.1016/B978-0-323-08108-5.10015-5
- [12] Noly PE, Ben Ali W, Lamarche Y, Carrier M. Status, Indications, and Use of Cardiac Replacement Therapy in the Era of Multimodal Mechanical Approaches to Circulatory Support: A Scoping Review. Canadian Journal of Cardiology [Internet]. 2020 Feb 1 (pristupljeno: 05/19/2023);36(2):261–9. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/337650102_Status_Indications_and_Use_of_Cardiac_Replacement_Therapy_in_the_Era_of_Multimodal_Mechanical_Approaches_to_Circulatory_Support_A_Scoping_Review doi: 10.1016/J.CJCA.2019.11.027
- [13] Saini M, Singh Y, Arora P, Arora V, Jain K. Implant biomaterials: A comprehensive review. World Journal of Clinical Cases : WJCC [Internet]. 2015 Jan 1 (pristupljeno: 05/20/2023);3(1):52. Dostupno na: [/pmc/articles/PMC4295219/](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4295219/) doi: 10.12998/WJCC.V3.I1.52
- [14] Barfeie A, Wilson J, Rees J. Implant surface characteristics and their effect on osseointegration. British Dental Journal 2015 218:5 [Internet]. 2015 Mar 13 (pristupljeno: 05/22/2023);218(5):E9–E9. Dostupno na: <https://www.nature.com/articles/sj.bdj.2015.171> doi: 10.1038/sj.bdj.2015.171
- [15] Sukumaran B, Khan N, Barakat MM, Ann Abraham R, Chandrasekharan Nair K, Mathiazhagan A. European Journal of Molecular & Clinical Medicine Effects of dental implant corrosion-A Review.
- [16] Baliga S, Muglikar S, Kale R. Salivary pH: A diagnostic biomarker. J Indian Soc Periodontol [Internet]. 2013 Jul (pristupljeno: 05/19/2023);17(4):461. Dostupno na: [/pmc/articles/PMC3800408/](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3800408/) doi: 10.4103/0972-124X.118317
- [17] What are Trace Elements? Osamu WADA. Journal of the Japan Medical Association. 2004;47(8):607–12.
- [18] 9.1: Metal Deficiency and Disease - Chemistry LibreTexts [Internet]. (pristupljeno: 05/19/2023). Dostupno na: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book3A_Bioinorganic_Chemistry_\(Bertini_et_al.\)/09%3A_Metals_in_Medicine/9.01%3A_Metal_Deficiency_and_Disease](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book3A_Bioinorganic_Chemistry_(Bertini_et_al.)/09%3A_Metals_in_Medicine/9.01%3A_Metal_Deficiency_and_Disease)

- [19] Markhoff J, Grabow N. Wear and corrosion in medical applications. *Current Directions in Biomedical Engineering* [Internet]. 2020 Sep 1 (pristupljeno: 05/20/2023);6(3):434–7. Dostupno na: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/cdbme-2020-3112/html> doi: 10.1515/CDBME-2020-3112/MACHINEREADABLECITATION/RIS
- [20] Venkatraman V, Wong MK, Shalita C, Parente B, Lad SP. Cobalt-Induced Toxicity and Spasticity Secondary to Hip Arthroplasty: Case Report and Review of the Literature. *Cureus* [Internet]. 2020 Dec 30 (pristupljeno: 05/21/2023);12(12). Dostupno na: [/pmc/articles/PMC7842236/](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7842236/) doi: 10.7759/CUREUS.12368
- [21] Pandey C, Rokaya D, Bhattarai BP. Contemporary Concepts in Osseointegration of Dental Implants: A Review. *Biomed Res Int*. 2022;2022. doi: 10.1155/2022/6170452
- [22] Menđušić Ivić M. Utjecaj sistemskih bolesti na oseintegraciju dentalnih implantata. 2021 Dec 29 (pristupljeno: 05/21/2023); Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:838297>
- [23] Petrak A. Utjecaj parametara laserskog graviranja na promjenu hrapavosti površine Ti-legura. 2019 Jul 11 (pristupljeno: 05/22/2023); Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:594878>
- [24] Ozdemir Z, Ozdemir A, Basim GB. Application of chemical mechanical polishing process on titanium based implants. 2016 (pristupljeno: 05/22/2023); Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.002> doi: 10.1016/j.msec.2016.06.002
- [25] Accioni F, Vázquez J, Merinero M, Begines B, Alcudia A. Latest Trends in Surface Modification for Dental Implantology: Innovative Developments and Analytical Applications. *Pharmaceutics* [Internet]. 2022 Feb 1 (pristupljeno: 05/22/2023);14(2). Dostupno na: [/pmc/articles/PMC8876580/](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8876580/) doi: 10.3390/PHARMACEUTICS14020455
- [26] Alla RK, Ginjupalli K, Upadhya N, Mohammed S, sekar R, Ravi R. Surface Roughness of Implants: A Review. *Trends Biomater Artif Organs*. 2011 May 29;25:112–8.
- [27] Principle And Classification of Chemical Polishing – Henrong CNC Machining [Internet]. (pristupljeno: 06/15/2023). Dostupno na: <https://www.henrongcncmachining.com/principle-and-classification-of-chemical-polishing/>
- [28] Yurttutan ME, Keskin A. Evaluation of the effects of different sand particles that used in dental implant roughened for osseointegration. *BMC Oral Health* [Internet]. 2018 Mar 20 (pristupljeno: 05/22/2023);18(1):1–8. Dostupno na: <https://bmcoralhealth.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12903-018-0509-3> doi: 10.1186/S12903-018-0509-3/TABLES/7

- [29] Elias CN, Elias CN. Factors Affecting the Success of Dental Implants. *Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice* [Internet]. 2011 Aug 29 (pristupljeno: 05/23/2023); Dostupno na: <https://www.intechopen.com/chapters/18426> doi: 10.5772/18746
- [30] Diab Al-Radha DrAS. The influence of different acids etch on dental implants titanium surface. *IOSR Journal of Dental and Medical Sciences* [Internet]. 2016 Aug (pristupljeno: 05/23/2023);15(08):87–91. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/308038407_The_influence_of_different_acids_etch_on_dental_implants_titanium_surface doi: 10.9790/0853-1508098791
- [31] Sadati Tilebon SM, Emamian SA, Ramezanzpour H, Yousefi H, Özcan M, Naghib SM, et al. Intelligent modeling and optimization of titanium surface etching for dental implant application. *Scientific Reports* 2022 12:1 [Internet]. 2022 May 3 (pristupljeno: 05/23/2023);12(1):1–16. Dostupno na: <https://www.nature.com/articles/s41598-022-11254-0> doi: 10.1038/s41598-022-11254-0
- [32] Traini T, Murmura G, Sinjari B, Perfetti G, Scarano A, D'Arcangelo C, et al. The Surface Anodization of Titanium Dental Implants Improves Blood Clot Formation Followed by Osseointegration. *Coatings* 2018, Vol 8, Page 252 [Internet]. 2018 Jul 20 (pristupljeno: 05/23/2023);8(7):252. Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2079-6412/8/7/252/htm> doi: 10.3390/COATINGS8070252
- [33] Ereš M. Materijali i površine dentalnih implantata. 2015 Sep 30 (pristupljeno: 05/23/2023); Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:215915>
- [34] What is Electropolishing? How Does Electropolishing Work? [Internet]. (pristupljeno: 05/25/2023). Dostupno na: <https://www.besttechnologyinc.com/electropolishing-equipment/how-does-electropolishing-work/>
- [35] Prihandana GS, Sriani T, Jamaludin MF, Yusof F, Arifvianto B, Mahardika M. Parameters Optimization for Electropolishing Titanium by Using Taguchi-Based Pareto ANOVA. *Metals* 2023, Vol 13, Page 392 [Internet]. 2023 Feb 14 (pristupljeno: 05/25/2023);13(2):392. Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/2/392/htm> doi: 10.3390/MET13020392
- [36] Danilov I, Hackert-Oschätzchen M, Zinecker M, Meichsner G, Edelmann J, Schubert A. Process Understanding of Plasma Electrolytic Polishing through Multiphysics Simulation and Inline Metrology. *Micromachines* 2019, Vol 10, Page 214 [Internet]. 2019 Mar 26 (pristupljeno: 05/25/2023);10(3):214. Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2072-666X/10/3/214/htm> doi: 10.3390/MI10030214

- [37] Zatkalíková V, Podhorský Š, Štrbák M, Liptáková T, Markovičová L, Kuchariková L. Plasma Electrolytic Polishing—An Ecological Way for Increased Corrosion Resistance in Austenitic Stainless Steels. *Materials* 2022, Vol 15, Page 4223 [Internet]. 2022 Jun 14 (pristupljeno: 05/25/2023);15(12):4223. Dostupno na: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/12/4223/htm> doi: 10.3390/MA15124223
- [38] Aliakseyeu YuG, Korolyov AYu, Niss VS, Parshuto AE, Budnitskiy AS. ELECTROLYTE-PLASMA POLISHING OF TITANIUM AND NIOBIUM ALLOYS. *Science & Technique* [Internet]. 2018 May 31 (pristupljeno: 05/25/2023);17(3):211–9. Dostupno na: <https://sat.bntu.by/jour/article/view/1680> doi: 10.21122/2227-1031-2018-17-3-211-219
- [39] Hydrofluoric Acid and Hydrogen Fluoride - Radiological and Environmental Management - Purdue University [Internet]. (pristupljeno: 05/25/2023). Dostupno na: <https://www.purdue.edu/ehrs/rem/laboratory/HazMat/Chemical%20Materials/hf.html>
- [40] Nestler K, Böttger-Hiller F, Adamitzki W, Glowa G, Zeidler H, Schubert A. Plasma Electrolytic Polishing – An Overview of Applied Technologies and Current Challenges to Extend the Polishable Material Range. *Procedia CIRP*. 2016 Jan 1;42:503–7. doi: 10.1016/J.PROCIR.2016.02.240
- [41] Tanzi MC, Farè S, Candiani G. Biomaterials and Applications. *Foundations of Biomaterials Engineering* [Internet]. 2019 Jan 1 (pristupljeno: 05/26/2023);199–287. Dostupno na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010341000049> doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00004-9
- [42] Majerič D, Lazić V, Majerič P, Marković A, Rudolf R. Investigation of CoCr Dental Alloy: Example from a Casting Workflow Standpoint. *Crystals* (Basel). 2021 Jul 22;11(8):849. doi: 10.3390/cryst11080849
- [43] Nicholson JW. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review. *Prosthesis* 2020, Vol 2, Pages 100-116 [Internet]. 2020 Jun 15 (pristupljeno: 05/30/2023);2(2):100–16. Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2673-1592/2/2/11/htm> doi: 10.3390/PROSTHESIS2020011
- [44] Crean SJ, Campbell S, Crean J, Ahmed W. Titanium allergy: fact or fiction? <http://dx.doi.org/10.1308/204268514X13859766312593> [Internet]. 2015 May 15 (pristupljeno: 05/30/2023);5(1):18–25. Dostupno na: <https://publishing.rcseng.ac.uk/doi/10.1308/204268514X13859766312593> doi: 10.1308/204268514X13859766312593

- [45] Osman RB, Swain M V. A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia. *Materials* [Internet]. 2015 (pristupljeno: 05/30/2023);8(3):932. Dostupno na: [/pmc/articles/PMC5455450/](https://pubs.rsc.org/en/articleabstract/C5MA00093G) doi: 10.3390/MA8030932
- [46] Ćorić D. Posebni metalni materijali - III Dio. 2017 (pristupljeno: 12/22/2021); Dostupno na: <https://www.bib.irb.hr/878161>
- [47] Wang X, Ning B, Pei X. Tantalum and its derivatives in orthopedic and dental implants: Osteogenesis and antibacterial properties. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2021 Dec;208:112055. doi: 10.1016/j.colsurfb.2021.112055
- [48] Knosp H, Holliday RJ, Corti CW. Gold in dentistry: Alloys, uses and performance. *Gold Bull* [Internet]. 2003;36(3):93–102. Dostupno na: <https://doi.org/10.1007/BF03215496> doi: 10.1007/BF03215496
- [49] 7 Gold and Alloys of Noble Metals | Pocket Dentistry [Internet]. (pristupljeno: 05/28/2023). Dostupno na: <https://pocketdentistry.com/7-gold-and-alloys-of-noble-metals/>