



Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Andrea Labetić

**USPOREDBA MORFOLOGIJE,
STRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA
RAZLIČITE VIŠESLOJNE CIRKONIJ-
OKSIDNE KERAMIKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Andrea Labetić

**USPOREDBA MORFOLOGIJE,
STRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA
RAZLIČITE VIŠESLOJNE CIRKONIJ-
OKSIDNE KERAMIKE**

DOKTORSKI RAD

Mentor(i):

prof. dr. sc. Marko Jakovac

dr. sc. Mark Žic

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu

School of Dental Medicine

Andrea Labetić

**COMPARISON OF THE MORPHOLOGY,
STRUCTURE, AND MECHANICAL
PROPERTIES OF DIFFERENT
MULTILAYERD ZIRCONIA DENTAL
CERAMICS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor(es):

prof. dr. sc. Marko Jakovac

dr. sc. Mark Žić

Zagreb, 2026.

Rad je ostvaren na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u suradnji s Institutom Ruđer Bošković.

Mentor: prof. dr. sc. Marko Jakovac, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet, Hrvatska.

Komentor: dr. sc. Mark Žic, Institut Ruđer Bošković, Zagreb.

Lektor hrvatskog jezika: Sanja Vlahović, mag. philol. croat.

Lektor engleskog jezika: Mislav Grujić, mag. philol. angl.

Sastav Povjerenstva za ocjenu doktorskog rada:

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

Sastav Povjerenstva za obranu doktorskog rada:

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

Datum obrane rada: _____

Rad sadrži: 108 stranica

6 tablica

40 slika

CD

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

Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Marku Jakovcu, na pozitivnom stavu i podršci u izradi ove disertacije. Njegova stručnost, korisni savjeti i stalna podrška bili su ključni u svim fazama istraživanja i pisanja. Hvala na razumijevanju i svim nesebičnim savjetima.

Hvala komentoru, dr.sc. Marku Žicu na motivaciji i smjernicama koje su značajno doprinijele kvaliteti i jasnoći završnog teksta.

Hvala Draganu Stolici za tehničku podršku i izradu keramičkih uzoraka potrebnih za provedbu istraživanja.

Hvala Željku Skoki, Teodoru Klaseru i Mariji Mirosavljević na pruženoj tehničkoj pomoći tijekom snimanja uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i rendgenske difrakcije (XRD), što je značajno doprinijelo kvaliteti provedenog istraživanja.

Hvala Doni i Graciji na nesebičnoj pomoći, razumijevanju i podršci tijekom pisanja ovog rada.

Hvala Bepu i Tei koji su uvijek tu za mene.

Hvala mom Vici na podršci, ohrabrenju i ljubavi, koji su mi bili oslonac u najzahtjevnijim trenucima doktorskog puta.

Ovaj doktorski rad posvećujem svojim roditeljima i mojoj Taliji.

Papi, koji bezuvjetno vjeruje u mene i mami koja me naučila da uvijek idem korak dalje.

Sažetak

USPOREDBA MORFOLOGIJE, STRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA RAZLIČITE VIŠESLOJNE CIRKONIJ-OKSIDNE KERAMIKE

Cilj ovog istraživanja bio je procijeniti savojnu čvrstoću i mikrotvrdoću različitih višeslojnih cirkonij-oksidskih materijala u odnosu na kontrolnu skupinu. Uzorci u obliku štapića izglodani su od svih slojeva višeslojne cirkonij-oksidske TZP keramike od tri različita proizvođača, ZirCAD Prime (I), CERCON ht ML (S) i Katana ZIRCONIA YML (K). Kontrolnu skupinu činili su uzorci izglodani iz diska ZirCad LT (IK) (3Y TZP). Uzorci su označeni brojevima 1-3, gdje 1 označava incizalni sloj, 2 prijelazni sloj, a 3 cervikalni sloj. Ispitivanje savojne čvrstoće provelo se u tri točke (tzv. trotočkasti test) na dijelu uzorku. Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu mikrostrukture odabrali su se uzorci od sva tri proizvođača nakon loma. Rendgenskom difrakcijom (XRD) i Rietveldovom metodom ispitala se struktura materijala, a za ispitivanje strukture površine uzorci su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Mikrotvrdoća ZrO_2 od svakog proizvođača odredila se na tvrdomjeru metodom po Vickersu, pod opterećenjem od 1,96 N (HV 0,2). Jednosmjerna ANOVA analiza potvrdila je statistički značajan utjecaj vrste materijala na savojnu čvrstoću ($p < 0,001$), pri čemu je Tukeyjev HSD test pokazao da materijal I ima značajno veću čvrstoću na dijelu uzoraka u odnosu na materijale S i K. SEM analiza otkrila je homogenu morfologiju zrna kod uzoraka I2 i S2, sličnu cervikalnim slojevima I3 i S3, dok su uzorci K2 i K3 pokazali izraženije varijacije u veličini zrna. PXRD analiza potvrdila je da incizalni slojevi s višim udjelom Y^{3+} iona sadrže dominantno 5Y-TZP fazu, dok su cervikalni slojevi sastavljeni od 3Y-TZP. Uzorci s većim udjelom kubne faze pokazali su manju savojnu čvrstoću, dok je najveća zabilježena kod uzorka I3 s najvišim udjelom tetragonske faze. U statističkim usporedbama među materijalima, rezultati su varirali ovisno o ispitivanom sloju. Za incizalni sloj, IK je pokazao značajno veću mikrotvrdoću u odnosu na I i K ($p = 0,048$ i $0,025$). U prijelaznom sloju (3Y/5Y), S je imao značajno veću mikrotvrdoću u usporedbi s I i K ($p = 0,020$ i $0,019$).

Ključne riječi: višeslojna cirkonij-oksidska keramika; savojna čvrstoća; mikrotvrdoća; ZirCad Prime; Cercon ht ML; Katana ZIRCONIA YML.

Summary

COMPARISON OF THE MORPHOLOGY, STRUCTURE, AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT MULTILAYERED ZIRCONIA DENTAL CERAMICS

Aim: The objective of this study was to evaluate the flexural strength and microhardness of different multilayered zirconia materials.

Materials and methods: Rectangular specimens were milled from all layers of multilayered (3Y/5Y) zirconia TZP ceramics from three different manufacturers, ZirCAD Prime (I), Cercon ht ML (S), and KATANA Zirconia YML (K). The control group consisted of samples prepared from a ZirCAD LT disc (3Y-TZP) (IK). The samples were indexed by 1–3, where 1 denotes the incisal layer, 2 the transition layer, and 3 the cervical layer. Flexural strength was determined using a three-point bending test (three-point flexural strength test) on a subset of the samples. Representative cracked samples of each type of material were selected for quantitative and qualitative analysis of the microstructure. X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement was used to assess crystal structure and scanning electron microscopy (SEM) imaging was used to visualise the microstructure of each material. The microhardness of ZrO_2 from each manufacturer was determined using a Vickers hardness tester under a load of 1.96 N (HV 0.2).

Results: A one-way ANOVA analysis confirmed a statistically significant effect of material type on flexural strength ($p < 0.001$), with Tukey's HSD test showing that material I had significantly higher strength compared to materials S and K. An SEM analysis revealed a homogeneous grain morphology in samples I2 and S2, similar to the dentin layers I3 and S3, whereas samples K2 and K3 exhibited greater grain size variation. A PXRD analysis confirmed that the incisal layers with a higher Y^{3+} content predominantly contained the 5Y-TZP phase, while the cervical layers consisted of 3Y-TZP. Samples with a higher cubic phase content showed lower flexural strength, whereas the highest strength was recorded for sample I3, which had the greatest proportion of the tetragonal phase, highlighting the correlation between Y^{3+} distribution, phase composition, and mechanical properties. In the statistical comparisons among the materials, the results varied depending on the tested layer. For the incisal layer, IK exhibited significantly higher microhardness than both I and K ($p = 0.048$ and 0.025 , respectively). In the transition layer (3Y/5Y), S showed significantly higher microhardness than I and K ($p = 0.020$ and 0.019 , respectively).

Conclusion: The obtained results indicate that microstructural characteristics and surface phase transformations significantly affect the mechanical properties of multilayered Y-TZP materials.

Key words: Multilayered zirconia; flexural strength; microhardness; ZirCAD Prime; Cercon ht ML; KATANA Zirconia YML.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1 Osnovne značajke cirkonij-oksidge keramike.....	3
1.2 Razvoj i obilježja generacija cirkonijevog oksida u stomatološkoj protetici.....	4
1.3 Višeslojni Y-TZP materijali u dentalnoj primjeni.....	5
1.4 CAD/CAM tehnologije i mehaničkih ispitivanja.....	6
1.5 Mehanička svojstva višeslojne ZrO ₂ keramike i važnost eksperimentalne karakterizacije	8
1.6 Uloga poliranja i površinske obrade u transformacijskom ponašanju ZrO ₂ keramike...	10
2. CILJ I HIPOTEZA ISTRAŽIVANJA	11
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	13
3.1 Ispitivanje savojne čvrstoće, modula elasatičnosti i modula rezilijencije.....	17
3.2 Mikrotvrdoća	21
3.3 Ispitivanje strukture površine	26
3.4 Ispitivanje strukture materijala	27
3.5 Statistički postupci	28
4. REZULTATI	29
4.1 Mehanička svojstva: savojna čvrstoća, modul elastičnosti i modul rezilijencije dentalnih materijala Y-TZP materijala: SEM i PXRD	30
4.1.1 Savojna čvrstoća.....	30
4.1.2 Modul elastičnosti	31
4.1.3 Modul rezilijencije	32
4.1.4 SEM analiza	33
4.1.5 PXRD analiza	40
4.2 Mikrotvrdoća dentalnih Y-TZP materijala: SEM i PXRD analize	41
4.2.1 SEM analiza uzoraka nakon testiranja mikrotvrdoće.....	43
4.2.2 PXRD analiza nakon testiranja mikrotvrdoće	59

4.2.3 Korelacija makromehaničkih i mikromehaničkih svojstava u različitim slojevima materijala	65
5. RASPRAVA.....	71
6. ZAKLJUČCI	81
7. LITERATURA	84
8. ŽIVOTOPIS.....	94

POPIS SKRAĆENICA

ZrO₂ cirkonijev oksid

Y₂O₃ itrijev oksid

CAD/CAM (engl. computer-aided design / computer-aided manufacturing)

I ZirCAD Prime; Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein)

S CERCON ht ML; Dentsply Sirona (Charlotte, North Carolina, United States)

K Katana ZIRCONIA YML; Kuraray Noritake (Tokyo, Japan)

IK ZirCad LT; Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein)

SEM pretražni elektronski mikroskop Axia Chemi (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)

PXRD rendgenskom difrakcijom praha (engl. Powder X-ray Diffraction,)

SF savojna čvrstoća

FM modul elastičnosti

RM modul rezilijencije

5Y-TZP incizalni sloj

3Y/5Y-TZP prijelazni sloj

3Y-TZP cervikalni sloj

m-ZrO₂ monoklinska faza cirkonijeva oksida

t-ZrO₂ tetragonska faza cirkonijeva oksida

c-ZrO₂ kubna faza cirkonijeva oksida

ANOVA analiza varijance (eng. *analysis of variance*)

Cirkonij-oksida keramika primjenjuje se u fiksnoj protetici duži niz godina kao jedan od glavnih materijala pri izradi fiksnoprotetskih radova. Njezina upotreba postaje sve zastupljenija kroz godine zbog sve većih estetskih zahtjeva pacijenata. Karakteriziraju je izrazita tvrdoća (HV 1200), lomna žilavost (9-10 MPa) te savojna čvrstoća (1000-1300 MPa) (1).

Navedena svojstva izravna su posljedica čistoće samog materijala (ZrO_2), industrijskog sinteriranja, točno određene veličine i raspodjele kristala, fino zrnate metastabilne mikrostrukture te vrućeg izostatičkog prešanja.

U modernoj dentalnoj medicini najčešće se upotrebljava polikristalni cirkonijev-oksida ojačan itrijem (Y-TZP). Posjeduje veći udio kubno-tetragonske strukture što mu daje veću stabilnost (2,3).

Unatoč činjenici da je jedan od najčvršćih i najstabilnijih dentalnih materijala, podliježe kliničkom neuspjehu. Razjašnjenje mehanizma loma i deformacije u navedenom materijalu ključno je za produljeni tijek trajanja fiksnoprotetskih nadomjestaka sljedećih generacija (4).

Nadomjesci poput krunica i mostova u osnovi su slojevite strukture cementirane na dentinsku bazu. Podložne su opterećenju i savijanju pri okluzalnom kontaktu. Protokoli ispitivanja trebali bi uključivati osnovne kliničke geometrije i stanja naprezanja (5–7).

Razlikujemo dvije glavne vrste višeslojnih struktura na bazi cirkonijeva oksida: dvoslojne u kojima je cirkonij oksida baza obložena keramikom te jednoslojne u kojima cijeli protetski nadomjestak čini cirkonij-oksida u monolitnom obliku. Dvoslojne strukture osjetljive su na lom zbog otkrhuća površinskog keramičkog sloja te na toplinska naprezanja (4,8,9). Monoliti ne posjeduju navedene probleme, ali im u osnovnom obliku 3Y-TZP nedostaje translucencija (4,10).

Postavlja se pitanje koja je metodologija laboratorijskog ispitivanja najprikladnija za utvrđivanje i kvantificiranje različitih načina loma koji u konačnici ograničavaju vijek trajanja kliničkog cirkonij-oksida. Standardizirana mehanička ispitivanja koja mjere čvrstoću i otpornost nude malo fizičkog uvida u dugoročne performanse materijala (11). Relevantniji, ali i jednostavniji pristup je laboratorijsko ispitivanje, korištenjem komercijalno dostupnih kidalica za ispitivanje svojstava i simuliranje okluzalnih oštećenja (12).

1.1 Osnovne značajke cirkonij-oksidge keramike

Cirkonij-oksidge (ZrO_2) je dobro poznati stabilni materijal s različitim rasponima primjene, od kliničkih i dentalnih materijala do gorivih čelija (13,14). Zbog toga je bio fokus brojnih znanstvenih radova, uključujući in vitro i in vivo ispitivanja (15). ZrO_2 se u prirodnom obliku javlja kao polimorfni materijal u obliku bijeloga praha, a karakterizira ga postojanost u tri alotropske modifikacije: monoklinska faza stabilna je do 1170 °C, nakon čega prelazi u tetragonsku fazu stabilnu do 2370 °C, a potom u kubnu fazu koja postoji do temperature taljenja pri 2680 °C (16–18). Ova fazna ponašanja povezana su s njegovim polimorfnim karakterom, odnosno sposobnošću postojanja u više kristalnih faza (monoklinskoj, tetragonskoj i kubnoj).

Za stabilizaciju visokotemperaturnih faza pri sobnoj temperaturi koriste se različiti dodaci metalnih oksida. Najvažniji među njima je itrijev oksidge (Y_2O_3), čiji dodatak u koncentraciji od 3–5 mol% omogućuje postojanje metastabilne tetragonske faze na sobnoj temperaturi (19). Tako nastaje itrijem stabilizirani tetragonski cirkonijev oksidge (Y-TZP), danas najčešće korišten u dentalnoj protetici (4,20–22). Y-TZP keramika, stabilizirana najčešće s 3 mol% Y_2O_3 , pokazuje izvrsna mehanička svojstva poput visoke čvrstoće, tvrdoće i lomne žilavosti (22). Njegova lomna čvrstoća prelazi 800 MPa, što ga čini čvršćim od mnogih drugih keramičkih materijala (23). Stabilnost faze i mehanička svojstva ovise i o veličini kristalnih zrna: prevelika zrna dovode do spontane transformacije u monoklinsku fazu, dok premala zrna sprječavaju transformaciju i smanjuju otpornost na lom (13).

Jedan od ključnih mehanizama kojim Y-TZP postiže otpornost na širenje pukotina je tzv. transformacijsko učvršćenje (20,24). Kada se na površinu materijala primijeni mehanički stres, dolazi do lokalne transformacije tetragonske u monoklinsku fazu. Taj prijelaz prati povećanje volumena od 3–4 %, što stvara tlačna naprezanja u području vrha pukotine i dovodi do njenog zatvaranja te inhibicije daljnjeg širenja (17,20,23). Na taj način mehanička svojstva materijala izravno ovise o spomenutoj tetragonalno-monoklinskoj transformaciji (19).

Važno je naglasiti da se ovaj fenomen može dogoditi samo jedanput. Ako do transformacije dođe prije cementiranja rada u ustima, ZrO_2 se više ne može transformirati, što dovodi do stvaranja novih pukotina i potencijalnog pucanja cijeloga rada (4,20,21). Oprez je potreban prilikom završnih prilagodbi restauracija jer dodatna obrada može potaknuti pojavu novih pukotina i time narušiti mehanička svojstva.

1.2 Razvoj i obilježja generacija cirkonijevog oksida u stomatološkoj protetici

Cirkonijev oksid (ZrO_2) u posljednjih je dvadesetak godina doživio značajan razvoj u dentalnoj protetici, što je rezultiralo pojavom nekoliko generacija materijala s različitim mehaničkim i optičkim svojstvima (3,25).

Prva generacija cirkonij-oksida predstavljena je u obliku 3Y-TZP keramike. Karakterizirala ju je vrlo visoka savojna čvrstoća (900 do 1200 MPa) i dobra lomna žilavost, što ju je činilo pogodnom za izradu opsežnih mostova i suprastruktura na implantatima. Zbog relativno niske translucencije i većeg udjela aluminijevog oksida estetski učinak bio je ograničen, pa su se restauracije najčešće koristile kao jezgre koje su zahtijevale dodatno oblaganje keramikom (4,21).

Druga generacija cirkonij-oksida razvijena je s ciljem poboljšanja optičkih svojstava. Smanjenjem udjela aluminijevog oksida i optimizacijom veličine zrna postignuta je veća translucencija uz održavanje relativno visoke čvrstoće od približno 800 do 1100 MPa. Ovi materijali omogućili su izradu monolitnih restauracija u stražnjem području gdje su estetski zahtjevi manji, ali je opterećenje značajno. Unatoč poboljšanoj translucenciji, estetski rezultat i dalje nije bio usporediv s litij-disilikatnom keramikom (26)

Treća generacija cirkonij-oksida donosi važnu promjenu u mikrostrukturi materijala. Povećanjem udjela itrija na 4–5 mol% stvoren je materijal s većim udjelom kubne faze, poznat kao 4Y-TZP i 5Y-TZP. Ovi materijali pokazali su znatno bolju translucenciju i time postali prikladni za monolitne restauracije u frontalnoj regiji, gdje su estetski zahtjevi najveći. Povećani udio kubne faze doveo je do smanjene transformacijske žilavosti što se odrazilo na smanjenje savojne čvrstoće na vrijednosti od 600 do 800 MPa. Stoga se ova generacija preporučuje prvenstveno za pojedinačne krunice i mostove manjeg raspona, dok za opsežnije konstrukcije u stražnjoj regiji ostaje manje pogodna (4,27,28).

Najnoviji razvoj doveo je do pojave četvrte generacije cirkonij-oksidnih materijala, koja uključuje višeslojne blokove s gradijentom translucencije i boje. Višeslojni cirkonij-oksidni materijali, kao što su ZirCAD Prime; Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein), Cercon ht ML; Dentsply Sirona (Charlotte, North Carolina, United States), and KATANA Zirconia YML; Kuraray Noritake (Tokyo, Japan), predstavljaju najnoviju generaciju visokoučinkovitih dentalnih materijala koji kombiniraju poboljšana mehanička svojstva s unaprijeđenim estetskim karakteristikama. U tim materijalima cervikalni slojevi sadrže veću čvrstoću zahvaljujući

većem udjelu tetragonalne faze, dok incizalni slojevi, obogaćeni kubnom fazom, osiguravaju bolja estetska svojstva. Na taj način postiže se kombinacija mehaničke otpornosti i prirodnog izgleda što omogućuje univerzalnu primjenu u svim regijama zubnog luka. Višeslojna cirkonij-oksidsna keramika predstavlja kompromis između svojstava ranijih generacija i suvremenih estetskih zahtjeva, čime se značajno proširuju mogućnosti njene kliničke primjene (29,30).

1.3 Višeslojni Y-TZP materijali u dentalnoj primjeni

Razvoj višeslojnih Y-TZP sustava predstavlja važan iskorak u dentalnoj protetici jer omogućuje istodobno unapređenje estetskih i mehaničkih svojstava keramičkih restauracija. U jednom disku kombiniraju se slojevi s različitim koncentracijama itrija (3Y, 4Y i 5Y-TZP), čime se postiže prijelaz iz čvrste i mehanički otpornije baze prema estetski translucijentnijem vrhu s ciljem imitacije prirodne morfologije zuba (4,31,32). Takva gradijentna struktura omogućuje ravnotežu funkcijskih i estetskih zahtjeva: slojevi s nižim udjelom Y_2O_3 (3 mol%) bogati tetragonalnom fazom osiguravaju visoku čvrstoću i lomnu žilavost, dok slojevi s višim udjelom Y_2O_3 (4–5 mol%) sadrže više kubne faze što povećava translucenciju, ali kompromitira mehaničku otpornost (33–35). Uobičajeno je da cervikalne zone diskova sadrže 3Y-TZP radi bolje otpornosti na pucanje, dok su incizalne ili okluzalne zone obogaćene 5Y-TZP-om radi postizanja superiorne estetike (14,33–35). Istraživanja potvrđuju da raspodjela slojeva i prijelazi između zona izravno utječu na savojnu čvrstoću, lomnu žilavost te otpornost na starenje i fazne transformacije, što je ključno za pouzdanost ovih materijala u dugotrajnoj kliničkoj primjeni (36,37). Güntekin i sur. (2025) pokazali su da različiti sinterizacijski protokoli (konvencionalni i high-speed) mogu značajno utjecati na savojnu čvrstoću i translucenciju višeslojnih Y-TZP materijala, pri čemu ubrzana sinterizacija može povećati čvrstoću (do ~840 MPa), ali uz promjene u optičkoj stabilnosti (38).

Zbog navedenih karakteristika višeslojni Y-TZP sustavi sve se češće koriste u izradi monolitnih restauracija u prednjem i stražnjem segmentu čeljusti, uključujući krunice, mostove i suprastrukture na implantatima (38,39). Povećanje translucencije često dovodi do smanjenja mehaničke stabilnosti, što naglašava potrebu za dodatnim istraživanjima njihove strukturne pouzdanosti u različitim kliničkim uvjetima (40–42).

Važno je napomenuti da povećanje udjela itrija u Y-TZP keramici rezultira većim udjelom kubne faze koja ne sudjeluje u transformacijskom učvršćenju, ali povećava translucenciju

materijala. Stoga se s povećanjem estetskih svojstava često kompromitira mehanička otpornost, što je ključno u višeslojnim sustavima gdje različiti slojevi sadrže različite udjele Y_2O_3 (4,32).

Većina testiranja još uvijek ocjenjuje pojedinačne slojeve zasebno, dok su integrirana mehanička svojstva cijelih višeslojnih sustava rijetko proučavana, iako su ona ključna za predviđanje kliničke dugotrajnosti protetskih nadomjestaka (24,32,34,42,43).

1.4 CAD/CAM tehnologije i mehaničkih ispitivanja

Razvoj CAD/CAM tehnologije (engl. computer-aided design / computer-aided manufacturing) značajno je unaprijedio primjenu keramičkih materijala u dentalnoj protetici, omogućavajući veću preciznost izrade, skraćeno vrijeme obrade i veću standardizaciju kvalitete nadomjestaka. CAD/CAM sustavi zauzimaju središnje mjesto jer omogućuju potpunu digitalizaciju radnog tijeka – od intraoralnog skeniranja do konačne izrade restauracije. Primjena ovih sustava dovela je do većeg stupnja preciznosti, standardizacije i učinkovitosti u odnosu na konvencionalne metode, uz mogućnost izrade restauracija u kraćem vremenskom okviru i s unaprijeđenim estetskim i funkcijskim svojstvima (2,3).

CAD/CAM sustavi obično se dijele na zatvorene i otvorene. Zatvoreni sustavi integriraju sve komponente – od skenera, preko CAD softvera, do CAM uređaja – unutar jednog proizvođačkog ekosustava. Njihova glavna prednost sastoji se u jednostavnosti uporabe i pouzdanoj kompatibilnosti, dok je najveće ograničenje smanjen izbor materijala i ovisnost o specifičnom proizvođaču (44). Otvoreni sustavi omogućuju interoperabilnost različitih uređaja i softvera putem standardiziranih formata datoteka (npr. STL, PLY). Time se korisnicima nudi fleksibilnost u odabiru materijala i opreme, ali i potencijalni izazovi u osiguravanju kompatibilnosti i tehničke podrške (45).

Unatoč razlikama istraživanja potvrđuju da oba tipa sustava postižu klinički prihvatljive rezultate u pogledu marginalnog i unutarnjeg dosjeda restauracija. Studije provedene na novijim generacijama intraoralnih skenera i proizvodnih jedinica pokazuju da su razlike između otvorenih i zatvorenih sustava u većini slučajeva minimalne te da oba pristupa mogu osigurati kvalitetne i dugotrajne protetske nadomjestke (46–48).

Višeslojna Y-TZP keramika je najčešće izrađena u obliku CAD/CAM diskova u predsinteriranom stanju, što omogućuje jednostavniju obradu i smanjenje vremena proizvodnje. Takvi diskovi zahtijevaju preciznu kontrolu procesa sinteriranja jer smanjenje volumena (20–

25 %) tijekom sinteriranja može utjecati na točnost i stabilnost konačnog nadomjestka (24,39,49).

Korištenje predsinteriranih diskova višeslojne Y-TZP keramike omogućuje jednostavniju obradu, dok se sinteriranjem nakon obrade postižu željena mehanička svojstva i estetska svojstva restauracije (36–38).

Upravo zbog različitih svojstava koja se javljaju tijekom obrade i sinteriranja, mehanička ispitivanja imaju ključnu ulogu u procjeni prikladnosti materijala za kliničku primjenu. Parametri poput savojne čvrstoće, lomne žilavosti, mikrotvrdoće i otpornosti na trošenje pružaju uvid u dugoročnu stabilnost i otpornost materijala u oralnim uvjetima (17,34,40,50,51).

Za razliku od monolitnih materijala, višeslojna Y-TZP keramika zahtijeva dodatno razumijevanje raspodjele naprezanja između slojeva, jer se mehanička svojstva mogu razlikovati ovisno o položaju pojedinog sloja (npr. 3Y sloj ima veću čvrstoću, dok 5Y sloj ima veću translucenciju, ali nižu otpornost na pucanje) (31,52).

Standardizirani testovi poput ispitivanja savojne čvrstoće u tri točke (tzv. trotočkasti test) ili dvoosnog savijanja i ispitivanja mikrotvrdoće po Vickersu ključni su alati za karakterizaciju materijala. Ispitivanje mikrotvrdoće po Vickersu omogućuje analizu lokalnih varijacija u mikrotvrdoći između slojeva te ujedno može ukazivati na mikrostrukturne promjene izazvane obradom, primjerice poliranjem ili pjeskarenjem (53).

Uz to analiza putem rendgenske difrakcije praha (PXRD) koristi se za određivanje faznog sastava nakon obrade. Transformacija iz tetragonske u monoklinsku fazu, izazvana mehaničkim stresom tijekom CAD/CAM obrade ili završne prilagodbe, može negativno utjecati na otpornost na pucanje i dugoročnu stabilnost materijala (17).

Kombinacija CAD/CAM tehnologije i rigorozna mehanička ispitivanja omogućuju razvoj predvidivih i klinički pouzdanih dentalnih nadomjestaka izrađenih od višeslojne Y-TZP keramike.

1.5 Mehanička svojstva višeslojne ZrO₂ keramike i važnost eksperimentalne karakterizacije

Mehanička svojstva keramičkih materijala ključna su za njihovu kliničku primjenu, osobito u područjima gdje su izloženi visokim okluzalnim silama. Višeslojni Y-TZP materijali predstavljaju poseban izazov zbog gradijenta svojstava unutar jednog diska, koji može utjecati na ponašanje materijala pod opterećenjem (32,34,50).

Većina dostupnih istraživanja koncentrira se na mjerenje savojne čvrstoće pojedinih slojeva (npr. 3Y, 4Y i 5Y slojevi), dok se integrirani mehanički odgovor cijelog uzorka, koji uključuje složene prijelazne zone, rijetko analizira (42,43). Ovo je problematično jer dentalni nadomjesci u stvarnim uvjetima nisu sastavljeni od homogeno raspoređenih slojeva već od kontinuiranog prijelaza materijala s različitim kristalografskim i mehaničkim svojstvima.

Za potpuno razumijevanje ponašanja višeslojne ZrO₂ keramike u dentalnim primjenama, nužno je koristiti kombinaciju naprednih analitičkih metoda koje omogućuju kvantifikaciju faznog sastava, površinskih karakteristika i mehaničke otpornosti. Među ključnim tehnikama ističu se savojna čvrstoća, PXRD (Powder X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), mikrotvrdoća po Vickersu.

Eksperimentalne metode kao što su test savijanja u tri i četiri točke, kao i dvoosno savijanje, omogućuju kvantificiranje savojne čvrstoće. Test savijanja u tri točke posebno je osjetljiv na rubne nedostatke i zato ga treba pažljivo interpretirati (39,54). S druge strane, mikrotvrdoća po Vickersu predstavlja osnovnu metodu za procjenu otpornosti materijala na trajnu deformaciju. U slučaju Y-TZP keramike, vrijednosti mikrotvrdoće po Vickersu za 4Y i 5Y slojeve dosežu 1223–1326 VHN, dok su vrijednosti za caklinu prirodnih zuba znatno niže (312–306 VHN) (54,55). Prije mjerenja uzorci se moraju precizno polirati, čime se osigurava ravna površina za točno određivanje indentacijske površine. Upravo proces poliranja može inducirati fazne promjene, što dodatno komplicira interpretaciju rezultata (53,56,57).

Zbog osjetljivosti ovih materijala na obradu (brušenje, poliranje, pjeskarenje), mehanička svojstva mogu biti narušena tijekom izrade protetskih nadomjestaka. Primjena PXRD metode omogućuje praćenje faznih promjena, dok SEM analiza nudi uvid u mikrostrukturne promjene uzrokovane obradom ili starenjem materijala (17,51).

PXRD analiza koristi se za identifikaciju i kvantifikaciju različitih kristalnih faza ZrO_2 (monoklinske, tetragonske i kubne). Posebno je korisna za detekciju faznih transformacija uzrokovanih površinskom obradom, kao što su poliranje i pjeskarenje (17). Transformacija tetragonske u monoklinsku fazu često je povezana s transformacijom koja povećava volumen kristalnih zrna za oko 3–5 %, što može dovesti do površinskih naprezanja (41). SEM analiza omogućuje detaljan uvid u morfologiju površine i veličinu kristalnih zrna napoliranih uzoraka, što je od iznimnog značaja jer veličina zrna izravno utječe na stabilnost faze i sklonost transformaciji. Prevelika zrna mogu inducirati spontanu transformaciju u monoklinsku fazu, dok premala zrna mogu inhibirati poželjnu transformaciju i time smanjiti žilavost materijala (24). Kombinirana primjena navedenih metoda omogućuje sveobuhvatan pristup razumijevanju odnosa između mikrostrukture, fazne stabilnosti i mehaničkih karakteristika. Time se može precizno odrediti utjecaj različitih udjela Y^3 , sinteriranja, površinske obrade i višeslojne konstrukcije na konačna svojstva dentalne ZrO_2 keramike (31,32).

1.6 Uloga poliranja i površinske obrade u transformacijskom ponašanju ZrO_2 keramike

Površinska obrada, osobito poliranje, ima ključnu ulogu u određivanju mehaničkog ponašanja i fazne stabilnosti ZrO_2 keramike. Iako je glavni cilj poliranja postići ravnu i glatku površinu pogodnu za daljnja ispitivanja ili kliničku primjenu, taj proces istovremeno inducira mehanička naprezanja na površini materijala što može izazvati transformaciju tetragonske (t) faze u monoklinsku (m) (28,38,58). Ako se takva transformacija dogodi prije cementiranja protetskog rada, cirkonij-oksidi više nemaju mogućnost dodatne transformacije u ustima, čime se smanjuje otpornost na nova naprezanja i povećava rizik od loma restauracije (20).

PXRD analiza je učinkovita metoda za detekciju faznih promjena nastalih tijekom površinske obrade. U većini slučajeva, pojava m- ZrO_2 nakon poliranja potvrđuje da je došlo do lokalne transformacije t- ZrO_2 , osobito kod uzoraka s visokim udjelom 3Y-TZP (17,19). Kod viših koncentracija Y_2O_3 (npr. 5Y-TZP) transformacija je manje izražena zbog većeg udjela kubne faze (c- ZrO_2), koja je stabilna i ne podliježe transformaciji (4,50). Time se uz veći estetski učinak, smanjuje otpornost na lom uslijed manjeg transformacijskog učvršćenja (41).

Osim poliranja, pjeskarenje i brušenje također mogu dovesti do sličnih faznih promjena, posebno kada se koriste abrazivni materijali poput Al_2O_3 čestica. Uz to različiti parametri obrade (snaga, kut, veličina čestica) mogu značajno utjecati na dubinu zahvaćenog sloja i na omjer m/t faze (59). Stoga kontrola i standardizacija postupaka površinske obrade od ključnog su značaja ne samo za osiguranje konzistentne mikrostrukture, već i za produženje kliničke dugovječnosti restauracija od ZrO_2 keramike (40).

Pomoću površinske analize sa SEM i PXRD moguće je precizno odrediti razmjere morfoloških promjena i udio fazne transformacije što doprinosi razumijevanju stvarnih učinaka klinički relevantnih obrada na Y-TZP materijale (37,55).

2. CILJ I HIPOTEZA ISTRAŽIVANJA

Glavni cilj istraživanja bio je ispitati mehanička svojstva materijala (savojnu čvrstoću i mikrotvrdoću) višeslojne cirkonij-oksidge keramike, izrađene primjenom digitalne tehnologije (CAD/CAM), što uključuje glodanje te ispitati strukturu površine navedenog materijala.

Specifični ciljevi:

1. Usporediti vrijednosti savojne čvrstoće višeslojne cirkonij-oksidge keramike tri različita proizvođača u odnosu na kontrolnu skupinu.
2. Usporediti vrijednosti mikrotvrdoće višeslojne cirkonij-oksidge keramike tri različita proizvođača u odnosu na kontrolnu skupinu.
3. Usporediti strukturu površine višeslojne cirkonij-oksidge keramike tri različita proizvođača u odnosu na kontrolnu skupinu.

Prema provedenim istraživanjima i prethodno navedenim ciljevima, postavljene su hipoteze:

Nul-hipoteza istraživanja: Nema razlike u mehaničkim svojstvima i strukturi površine višeslojne cirkonij-oksidge keramike različitih proizvođača.

Alternativna hipoteza istraživanja: Postoji razlika u mehaničkim svojstvima i strukturi površine višeslojne cirkonij-oksidge keramike različitih proizvođača.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Početku istraživanja prethodilo je prihvaćanje plana istraživanja od strane Etičkog odbora Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu 13. prosinca 2023. godine te prihvaćanje izvješća Povjerenstva za ocjenu teme doktorskog rada Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu 5. studenog 2024. godine. Istraživanje je u potpunosti provedeno poštujući načela Helsinške deklaracije.

U ovom istraživanju korištene su tri različite vrste višeslojnih dentalnih materijala na bazi ZrO_2 (Y-TZP) kao ispitivana skupina. Ispitivani materijali predstavljaju višeslojne (3Y/5Y-TZP) keramičke sustave na bazi cirkonij-oksida tri različita proizvođača: ZirCAD Prime (Ivoclar Vivadent AG), CERCON ht ML (Dentsply Sirona) i ZIRCONIA YML (Katana). Kao kontrolna skupina korišteni su uzorci izglodani iz diska ZirCAD LT (Ivoclar Vivadent AG) (Tablica 1).

Tablica 1. Materijali na bazi ZrO_2 korišteni u istraživanju

Materijal	Proizvođač	Ime uzorka	Svojna čvrstoća	LOT broj
ZirCAD Prime	Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein)	I	1200 MPa	Z05RMR
Cercon ht ML	Dentsply Sirona (Charlotte, North Carolina, United States)	S	1200 MPa	0018041712-1057
Katana ZIRCONIA YML	Kuraray Noritake (Tokyo, Japan)	K	1100 MPa	EJHNA
ZirCad LT	Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein)	IK	1200 MPa	ZO63MM

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Uzorci za analizu pripremljeni su od predsinteriranog 3Y-TZP i 3Y/5Y-TZP cirkonijskog oksida boje A2. U CAD programu, koristeći primjerene alate, izrađen je oblik uzorka bloka dimenzija 2 x 2 x 16 mm. Disk predsinterirane višeslojne ZrO₂ keramike postavljen je u glodalicu i iz njega su izglodani uzorci uvećani za vrijednost skupljanja pri sinteriranju (Tablica 2).

Tablica 2. Vrijednosti uzoraka prije i nakon sinteriranja za uzorke I, S, K i K.

	Prije sinteriranja				Poslije sinteriranja		
Ime uzorka	visina (mm)	širina (mm)	duljina (mm)	vrijednost skupljanja pri sinteriranju %	visina (mm)	širina (mm)	duljina (mm)
I	2.57	2.57	20.51	22	2	2	16
S	2.5	2.5	20	20	2	2	16
K	2.5	2.5	20	20	2	2	16
IK	2.8	2.8	2.25	21	2	2	16

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Uzorci su sinterirani prema uputama proizvođača. Od originalnih diskova promjera 98,5 mm i debljine 25 mm za ZirCad Prime i Cercon ht ML te 22 mm za Zirconia YML, izglodano je po 30 uzoraka od svakog proizvođača.

Za svaki materijal, tj. I, S i K, pripremljena je grupa od n = 20 identičnih uzoraka za testiranje savojne čvrstoće i modula elastičnosti i grupa od n= 10 za testiranje mikrotvrdoće. Kontrolnu skupinu činilo je 30 uzoraka izglodanih iz diska ZirCad LT (3Y TZP) promjera 98,5 mm i debljine 20 mm.

Pripremljeni su pravokutni uzorci (štapići) dimenzija $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ iz CAD/CAM diskova svakog materijala korištenjem Programill PM7 (Ivoclar Vivadent AG) glodalice. Štapići su konstruirani s reduciranom debljinom u usporedbi sa standardiziranim ISO uzorcima. Štapići su sinterirani prema uputama proizvođača u peći Programat S1 1600 (Ivoclar Vivadent-Technical). IPS e.max ZirCAD Prime sinteriran je pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min do 900 °C , zatim pri brzini od $3,3\text{ °C/min}$ do 1500 °C , nakon čega je uslijedilo zadržavanje na temperaturi od 1500 °C tijekom 2 sata. Proces hlađenja proveden je pri brzini od 10 °C/min od 1500 °C do 900 °C te $8,3\text{ °C/min}$ od 900 °C do sobne temperature, pri čemu je ukupno trajanje sinteriranja bilo 9 sati i 50 minuta. KATANA Zirconia YML sinterirana je pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min od sobne temperature do 1550 °C , nakon čega je ohlađena do sobne temperature u ukupnom trajanju od 7 sati. Cercon ht ML sinteriran je pri brzini zagrijavanja od 11 °C/min od sobne temperature do 1500 °C , zatim je održavan na temperaturi od 1550 °C tijekom 2 sata, nakon čega je hlađen pri brzini od 11 °C/min od 1500 °C do sobne temperature. ZirCAD LT sinteriran je pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min do 900 °C , nakon čega je uslijedilo zadržavanje na temperaturi od 900 °C tijekom 30 minuta. Potom je temperatura podignuta pri brzini od približno $3,3\text{ °C/min}$ do 1500 °C , nakon čega je uslijedilo zadržavanje na temperaturi od 1500 °C tijekom 2 sata. Proces hlađenja proveden je pri brzini od 10 °C/min od 1500 °C do 900 °C te $8,3\text{ °C/min}$ od 900 °C do sobne temperature. Ukupno trajanje sinteriranja iznosilo je približno 4 sata i 30 minuta. Uzorci pripremljeni za testiranje svojne čvrstoće, modula elastičnosti i modula rezilijencije analizirani su odmah nakon sinteriranja, bez dodatne obrade, dok su uzorci za testiranje mikrtotvrdoće po Vickersu polirani nakon sinteriranja.

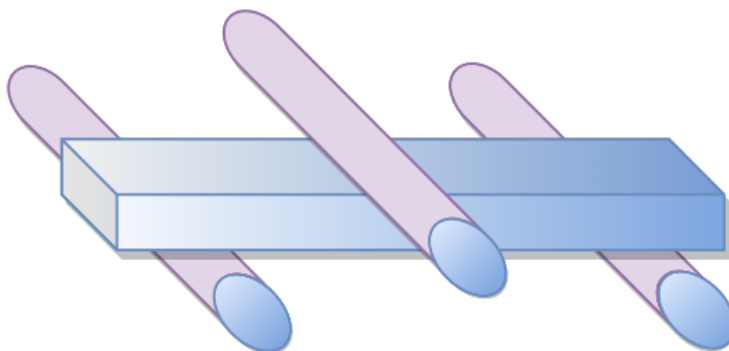
3.1 Ispitivanje savojne čvrstoće, modula elasatičnosti i modula rezilijencije

Za ispitivanje savojne čvrstoće (FS), modula elastičnosti (FM) i modula rezilijencije (MR) koristilo se 20 uzoraka od svakog proizvođača. Ispitivanje savojne čvrstoće, modula elastičnosti i modula rezilijencije pripremljenih štapića provelo se u tri točke (tzv. trotočkasti test) (ISO 6872:2015) na svakom uzorku, uz korištenje kidalice (Inspekt Duo 5kN; Hegewald & Peschke, Nossen, Njemačka) maksimalne sile 5 kN pri brzini pomaka od 0,5 mm/min. Uzorci su opterećeni do loma (Slika 1).



Slika 1. Kidalice Inspekt Duo 5kN; Hegewald & Peschke, Nossen, Njemačka.

Uzorci su pripremljeni tako da su gornja i donja površina bile paralelne kako bi se osigurao ravnomjeran kontakt s dva valjka promjera 5 mm (Slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz ispitivanja savojne čvrstoće u tri točke.

Kako bi se simulirali intraoralni uvjeti, ispitivanje FS, FM i MR provedeno je u destiliranoj vodi pri temperaturi od 37 °C, sukladno preporukama norme ISO 6872 za dentalnu keramiku (Slika 3,4).

Sila tijekom opterećenja bilježena je kao funkcija otklona na središnjem dijelu uzorka. FS i FM izračunati su prema sljedećim formulama:

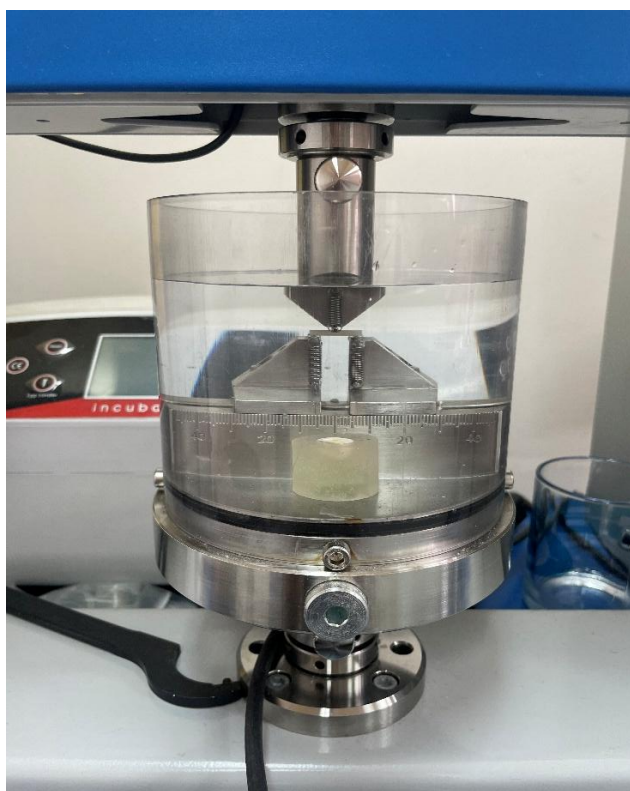
$$FS = \frac{3F_f l}{2bh^2}$$

$$FM = \frac{F_l l^3}{4bh^3 y_l}$$

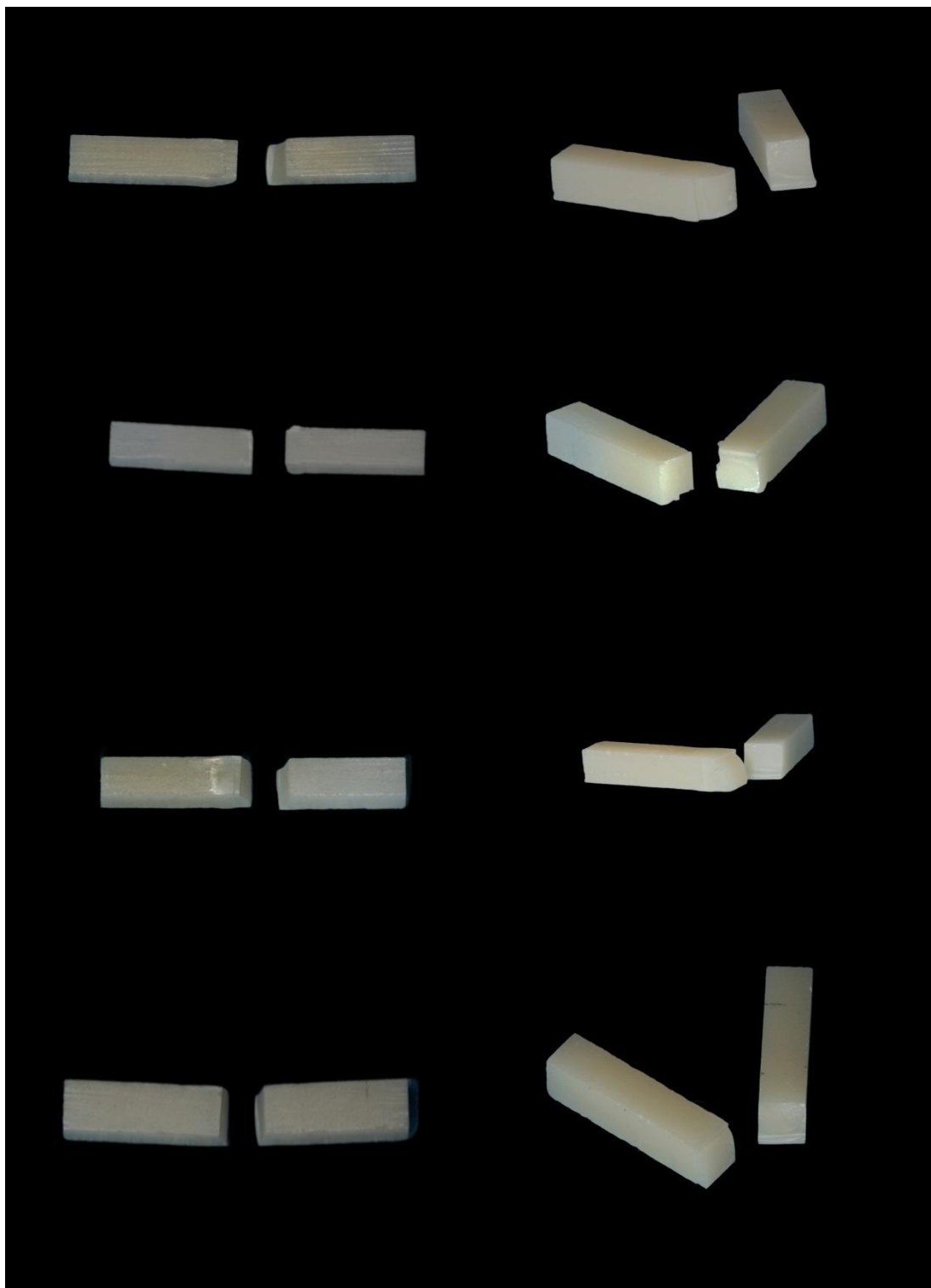
gdje je F_f = sila pri pucanju (N), l = raspon između oslonca (mm), b = širina uzorka (mm), h = visina uzorka (mm), F_l = sila na kraju linearnog dijela dijagrama sila- otkon (N), y_l = otklon na kraju linearnog dijela dijagrama sila-otklon (mm).

Iz vrijednosti FS i FM izračunat je MR prema formuli:

$$MR = \frac{(FS)^2}{2FM}$$



Slika 3. Prikaz testiranja uzorka na kidalici u destiliranoj vodi.

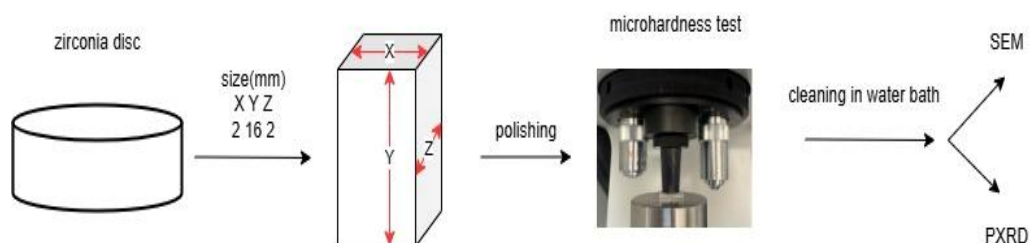


Slika 4. Štapići nakon testiranja savojne čvrstoće. Gledajući od vrha prema dnu: I, S, K, IK.
S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

3.2 Mikrotvrdoća

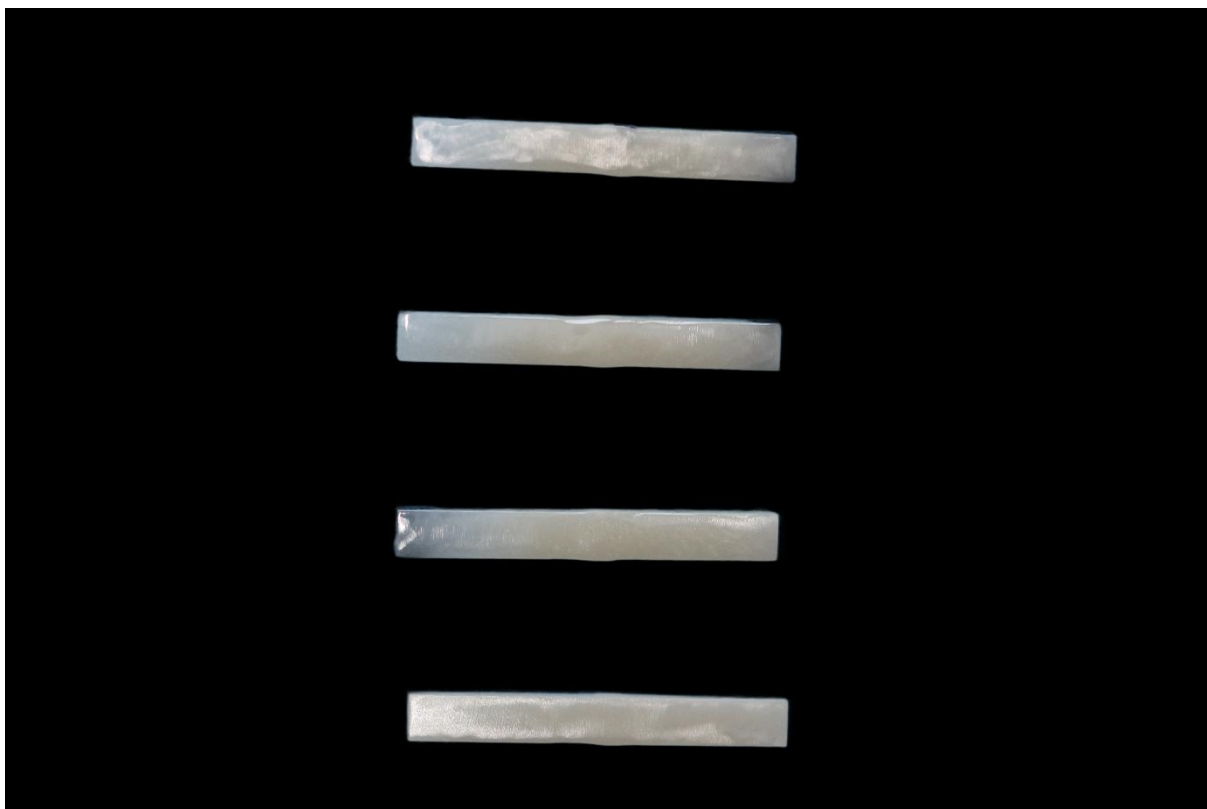
Mikrotvrdoća se odredila na 10 uzoraka ZrO_2 od svakog proizvođača pomoću pet mjerenja na tvrdomjeru (ESI Prüftechnik GmbH, Wendlingen, Njemačka) metodom po Vickersu, pod opterećenjem od 1,96 N (HV 0,2).

Višeslojni uzorci bili su dovoljne veličine za izravnu upotrebu, pa su stavljeni u fazu ispitivanja, a sila je primijenjena izravno na incizalni (5Y-TZP), cervikalni (3Y-TZP) i prijelazni sloj (prijelazni sloj između 3Y-TZP i 5Y-TZP), okomito na duljinu uzorka (Slika 5).



Slika 5. Priprema uzoraka za ispitivanje mikrotvrdoće. Iz cirkonij-oksidge disk izrađeni su uzorci u obliku štapića dimenzija $2 \times 16 \times 2$ mm ($x \times y \times z$), koji su nakon poliranja podvrgnuti ispitivanju mikrotvrdoće. Potom su očišćeni u vodenoj kupelji te analizirani metodama skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i rendgenske difrakcije praha (PXRD).

Za ispitivanje mikrotvrdoće, uzorci u obliku štapića polirani su pomoću keramičkog seta za poliranje Komet 94003, koji uključuje srednje grubi (ružičasti) i fini (sivi) gumeni polirni nastavak. Prema normi ISO 6507-1:2023, samo polirani uzorci ispunjavaju uvjete za ispitivanje. Ovaj postupak poliranja simulirao je rad dentalnog tehničara te završnu obradu koja se obično provodi nakon okluzijske prilagodbe u ordinaciji dentalne medicine. Poliranje je izvedeno ručnim tehničkim mikromotorom (Volvere i7, NSK) pri 10.000 okretaja u minuti. Površina je prvo polirana ružičastim gumenim polirnim nastavkom (94003 M, Komet) tijekom 30 sekundi preko cijele površine, nakon čega je uslijedilo poliranje sivim gumenim nastavkom (94003 F, Komet) (Slika 6).



Slika 6. Polirani uzorci korišteni u testiranju mikrotvrdoće. Gledajući od vrha prema dnu: IK, I, S, K. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Površinska mikrotvrdoća izmjerena je opremom tvrtke ESI Prüftechnik GmbH (Wendlingen, Njemačka) (Slika 7).

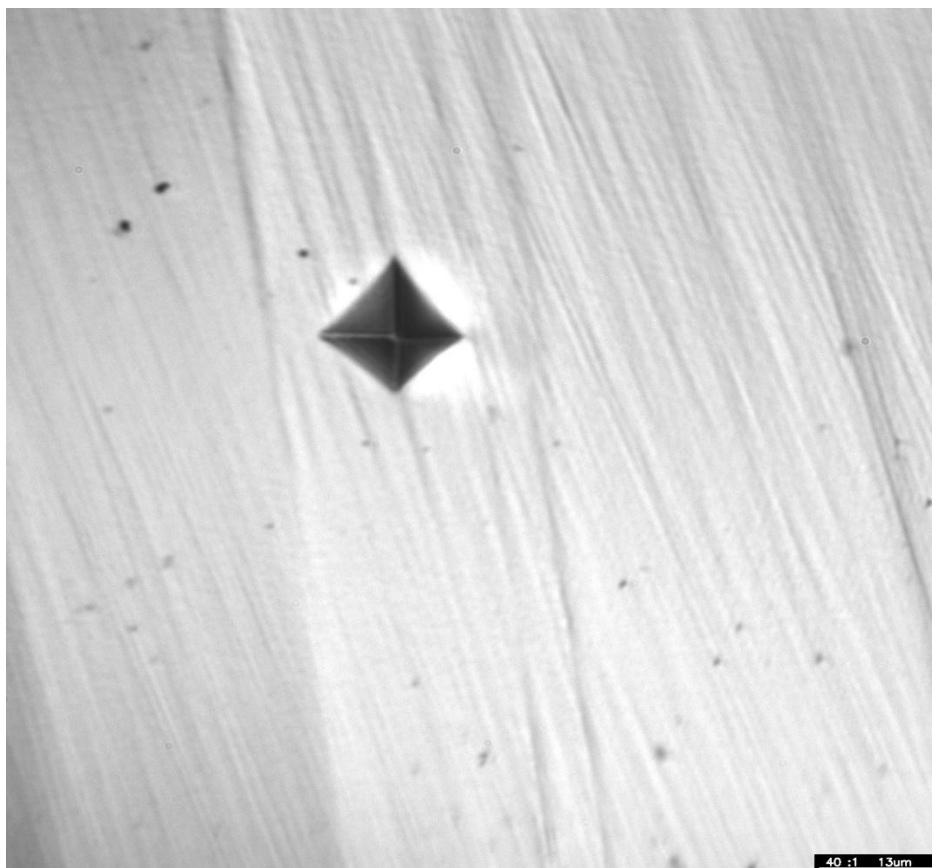


Slika 7. Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće ESI Prüftechnik GmbH (Wendlingen, Njemačka).

Kako bi se kvantificirala površinska mikrotvrdoća svakog uzorka, provedena su mjerenja mikrotvrdoće po Vickersu. Točnije, unutar svake podskupine korišteno je deset uzoraka, a za svaki je uzorak napravljeno pet utiskivanja na incizalnom, prijelaznom i cervikalnom dijelu. Ova udubljenja napravljena su korištenjem standardiziranog Vickersovog utiskivača, primjenom opterećenja od 1,96 Newtona (N) HV 0,2 sa zadržavanjem od 15 sekundi (Slika 8).



Slika 8. Prikaz poliranog uzorka podvrgnutog testiranju na mikrotvrdoću.



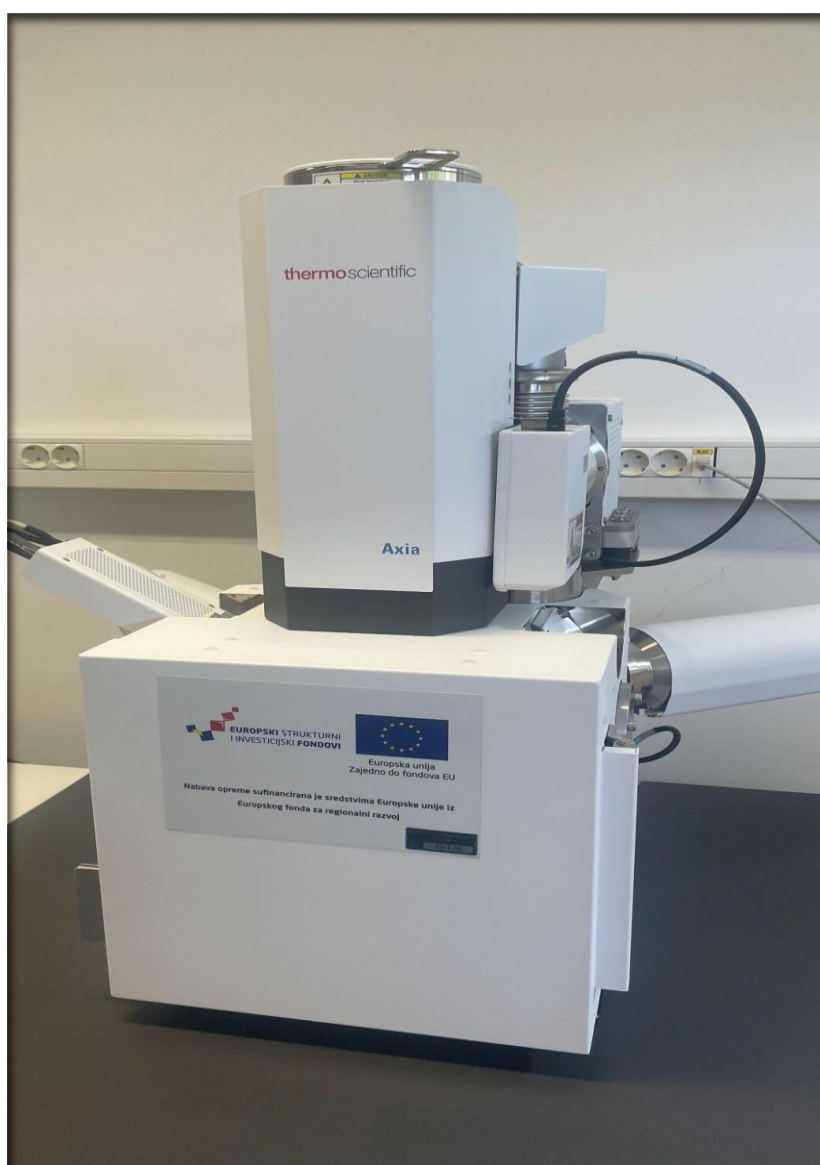
Slika 9. Prikaz obrisa udubljenja poliranog uzorka I na tvrdomjeru ESI Prüftechnik GmbH (Wendlingen, Njemačka). I- ZirCAD Prime.

Nakon ručnog iscrtavanja obrisa udubljenja, mikrotvrdoća je izračunata s pomoću softvera uređaja prema formuli: $VH = 0,1891 \times F/d^2$ pri čemu VH označava Vickersovu tvrdoću (VHN), F predstavlja primijenjeno opterećenje izraženo u njutnima (N), a d srednju duljinu dijagonale udubljenja u milimetrima (mm) (Slika 9). Nakon mjerenja izračunate su srednje vrijednosti tvrdoće za svaki uzorak, a potom i za svaku podskupinu, dajući sveobuhvatnu ocjenu otpornosti materijala na utiskivanje.

3.3 Ispitivanje strukture površine

Za ispitivanje strukture površine i veličine zrna materijala nakon pucanja, uzorci su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom Axia Chemi (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) (Slika 10). Uzorci nakon ispitivanja mikrotvrdoće očišćeni su u parnoj kupelji te analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom.

Pravokutni uzorci s pukotinama i uzorci podvrgnuti testiranju mikrotvrdoće montirani su na metalne nosače i prekriveni tankim vodljivim slojem zlata pomoću Sputter Coater SC7620 uređaja za SEM analizu pri uvećanju od $\times 10.000$ kako bi se procijenile mikrostrukture.



Slika 10. Elektronski mikroskop Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, SAD).

3.4 Ispitivanje strukture materijala

Za ispitivanje strukture materijala i udjela različitih faza ZrO_2 (od ispitivane i kontrolne skupine), uzorci su nakon loma analizirani rendgenskom difrakcijom praha (engl. Powder X-ray Diffraction, PXRD), korištenjem Bruker Discover D8 difraktometra (Karlsruhe, Njemačka) opremljenog LYNXEYE XE-T detektorom (Slika 11). Analizirani su i uzorci koji su bili podvrgnuti testiranju mikrotvrdoće. Mjerenja su provedena u Bragg - Brentano (1D) geometriji primjenom $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($1,54 \text{ \AA}$) u kutnom rasponu 2θ od 10° do 70° , s veličinom koraka od $0,02^\circ$ i s vremenom mjerenja od 27 s/korak. U analizi rezultata rendgenske difrakcije koristila se Rietveldova metoda, a kvantitativna analiza faza svakog materijala provedena je s pomoću softvera HighScore Xpert Plus 3.0 (Malvern Panalytical, Almelo, Nizozemska). Rietveldovo određivanje strukture također se napravilo korištenjem istog softvera. Podaci su prikupljeni na incizalnom, prijelaznom (mjesto loma) i cervikalnom dijelu uzoraka koji su prethodno bili podvrgnuti trotočkastom testu savijanja i uzorcima koji su bili podvrgnuti testiranju mikrotvrdoće.



Slika 11. Bruker Discover D8 difraktometar (Karlsruhe, Njemačka).

3.5 Statistički postupci

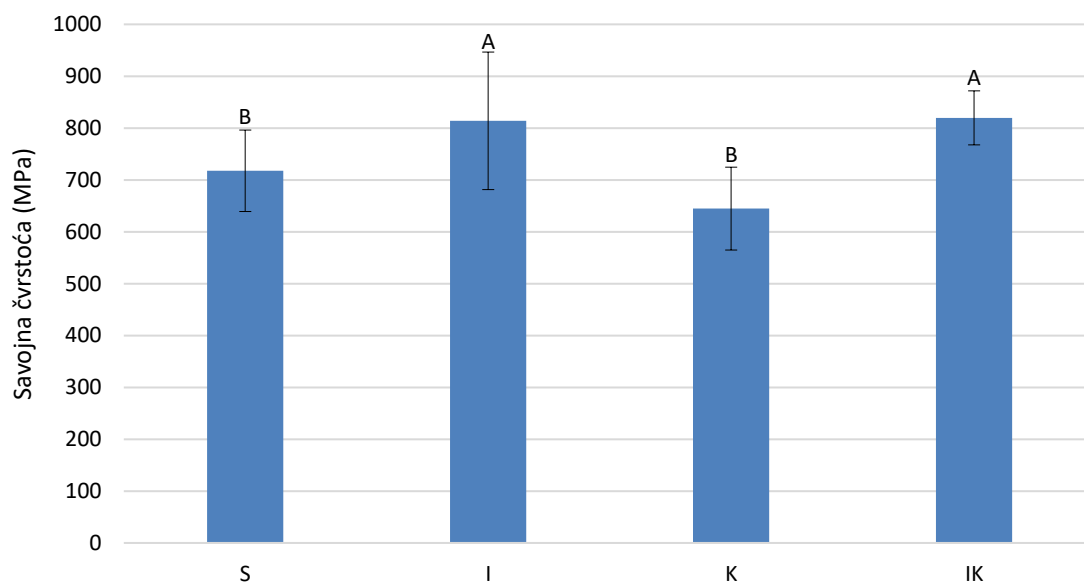
Normalnost distribucije podataka provjerila se pregledom normalnih Q-Q dijagrama i dodatno formalno potvrdila Shapiro-Wilkovim testom. S obzirom na to da su podaci zadovoljavali pretpostavku normalnosti, rezultati su sumarizirani pomoću srednjih vrijednosti i standardnih devijacija, a za usporedbe savojne čvrstoće, modula elastičnosti, modula rezilijencije i mikrotvrdoće između triju materijala i kontrolne skupine primijenjeni su parametrijski statistički testovi. Dodatno je za mikrotvrdoću provedena usporedba između triju slojeva istog materijala (incizalni, prijelazni i cervikalni). Vrijednosti savojne čvrstoće, modula elastičnosti i modula rezilijencije uspoređene su jednosmjernom analizom varijance (ANOVA) uz Tukeyevu prilagodbu za višestruke usporedbe između materijala. Vrijednosti mikrotvrdoće uspoređene su između materijala i slojeva upotrebom dvosmjerne ANOVA-e. Nakon statistički značajnog rezultata dvosmjerne ANOVA-e, razlike na razini pojedinog faktora (materijala i sloja) ispitane su jednosmjernom ANOVA-om uz Tukeyevu prilagodbu za višestruke usporedbe. Sve statističke analize izvršile su se na ukupnoj razini značajnosti od 0,05. Statistička analiza provela se pomoću softverskog paketa SPSS Statistics (verzija 26; IBM, Armonk, NY, SAD).

4. REZULTATI

4.1 Mehanička svojstva: savojna čvrstoća, modul elastičnosti i modul rezilijencije dentalnih materijala Y-TZP materijala: SEM i PXRD

4.1.1 Savojna čvrstoća

Jednosmjerna analiza varijance (ANOVA) pokazala je da vrsta materijala ima statistički značajan utjecaj na savojnu čvrstoću ($p < 0,001$). Tukeyjev HSD post hoc test za usporedbu parova skupina otkrio je da materijal I ima statistički značajno veće vrijednosti savojne čvrstoće u odnosu na materijale S i K (Slika 12). Može se zaključiti da nije utvrđena statistički značajna razlika između materijala S i K. Nadalje, kontrolna skupina (IK) imala je također visoku vrijednost savojne čvrstoće ($819,69 \pm 52,09$ MPa), usporedivu s I.



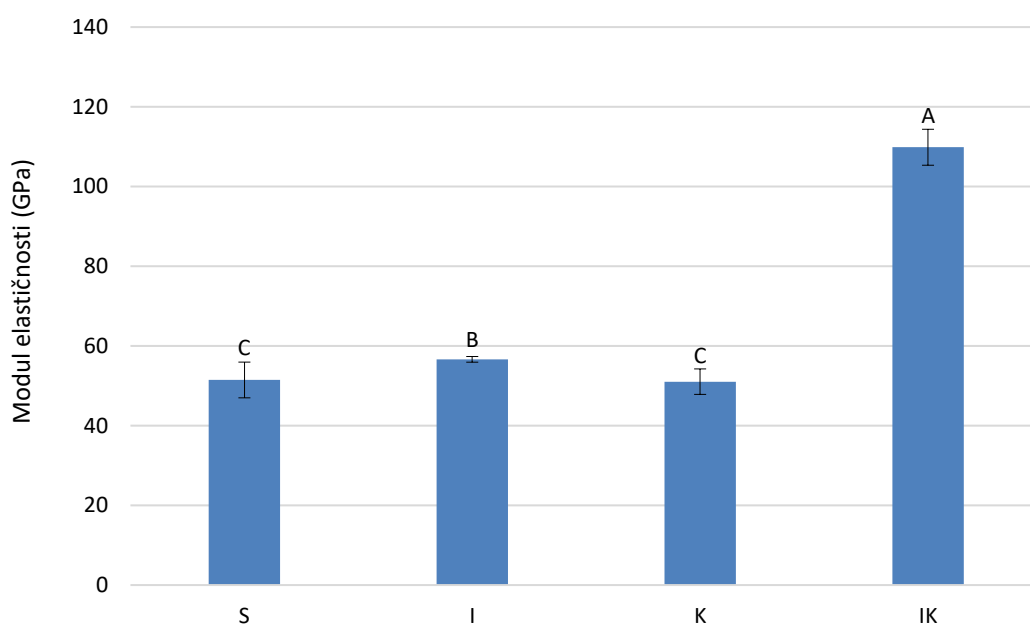
Slika 12. Savojna čvrstoća ispitivanih materijala (Statistički slične vrijednosti ($p > 0,05$) u usporedbi između materijala označene su istim slovima, A= značajna razlika u odnosu na B).

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Vrijednosti savojne čvrstoće za uzorke izrađene od materijala S i K bile su $717,65 \pm 78,52$ MPa i $644,73 \pm 79,88$ MPa, dok je materijal I pokazao najvišu vrijednost $813,96 \pm 132,59$ MPa. Najveća standardna devijacija zabilježena je kod uzoraka materijala I ($\pm 132,59$ MPa), što se može pripisati većoj varijabilnosti unutar uzorka uslijed izrazito visoke savojne čvrstoće.

4.1.2 Modul elastičnosti

Analiziran je i modul elastičnosti koji definira otpornost materijala na deformaciju pod djelovanjem vanjske sile. Jednosmjerna ANOVA pokazala je statistički značajne razlike između materijala I, S i K ($p < 0,001$), kao što je prikazano na slici 13. Tukeyjev HSD post hoc test (proveden na skupinama od po 20 uzoraka) pokazao je da su uzorci materijala S i K imali značajno niži modul elastičnosti u odnosu na uzorak I ($p < 0,001$).



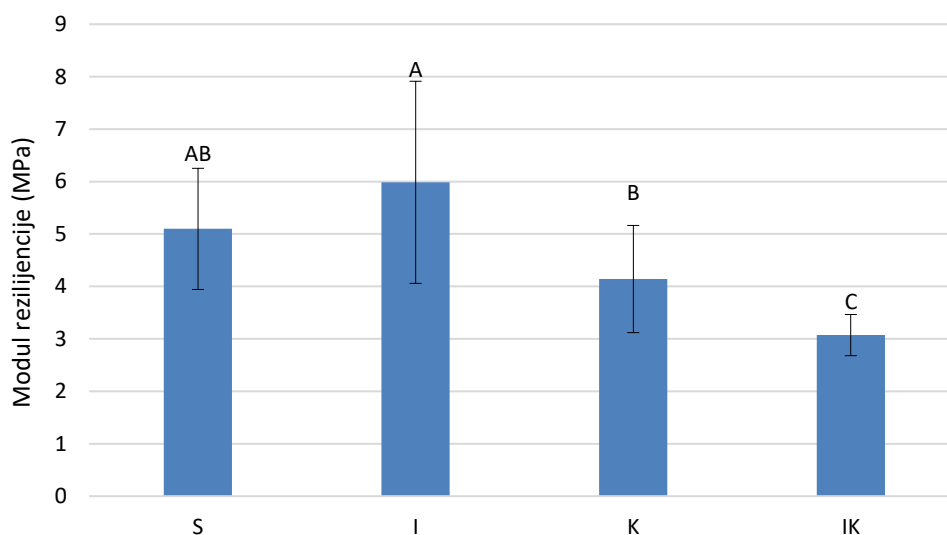
Slika 13. Modul elastičnosti ispitivanih materijala (Statistički slične vrijednosti ($p > 0,05$) u usporedbi između materijala označene su istim slovima, A= značajna razlika u odnosu na B).

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Najveći modul elastičnosti zabilježen je za materijal I ($56,64 \pm 0,71$ GPa), dok su materijali S i K pokazali nešto niže vrijednosti $51,46 \pm 4,48$ GPa odnosno $51,04 \pm 3,20$ GPa. Ovi rezultati potvrđuju da je materijal I krutiji u usporedbi s ostalim ispitivanim materijalima. Kontrolna skupina statistički se značajno razlikovala u odnosu na ispitivanu skupinu i vrijednosti modula elastičnosti za IK iznosile su $109,85 \pm 4,51$.

4.1.3 Modul rezilijencije

Moguće je izračunati modul rezilijencije iz podataka prikazanih na slikama 12 i 13 za svaki od materijala S, I i K i kontrolnu skupinu IK. Izračunate vrijednosti modula rezilijencije prikazane su na slici 14, pri čemu je vidljivo da se jedan uzorak (I) posebno ističe.



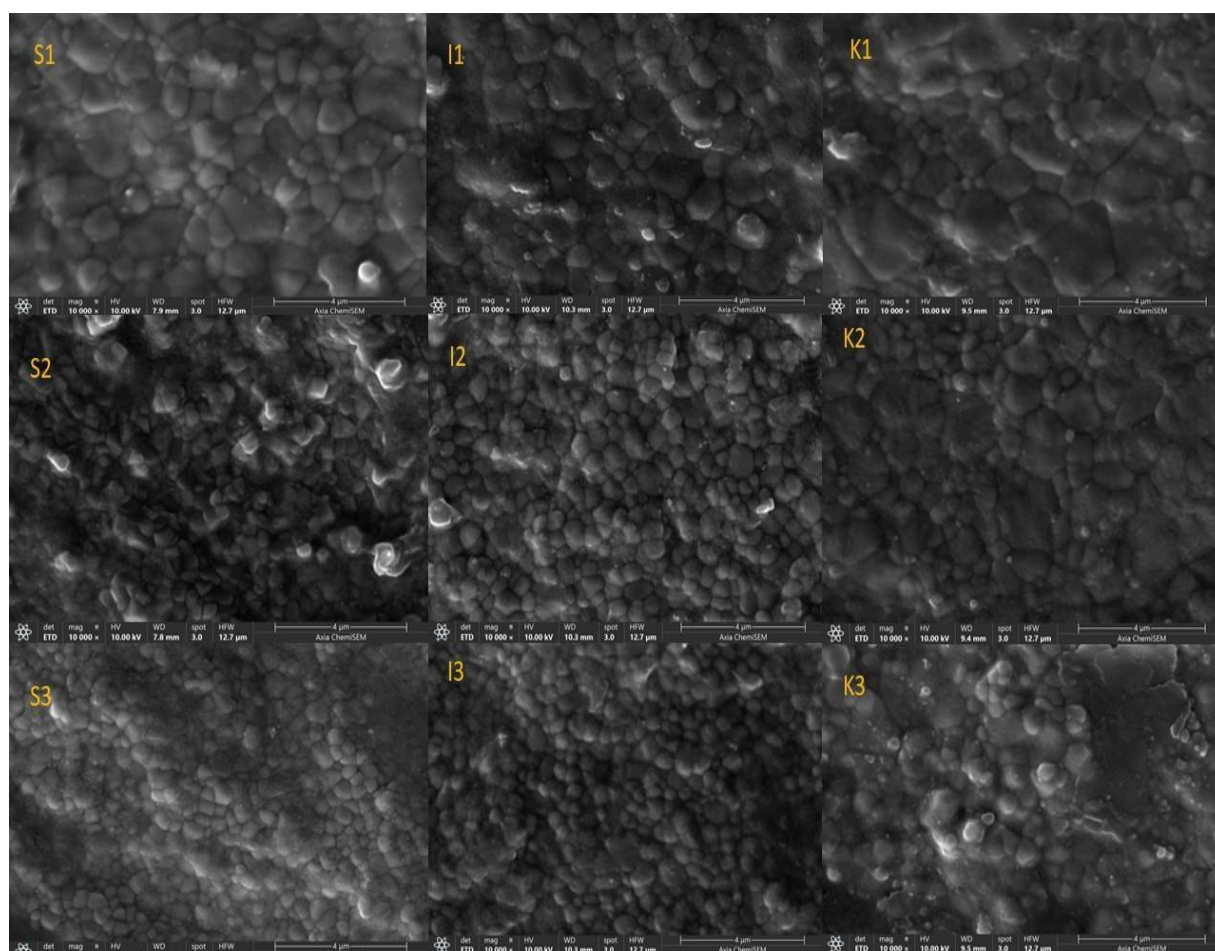
Slika 14. Modul rezilijencije ispitivanih materijala (Statistički slične vrijednosti ($p > 0,05$) u usporedbi između materijala označene su istim slovima, A= značajna razlika u odnosu na B).

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

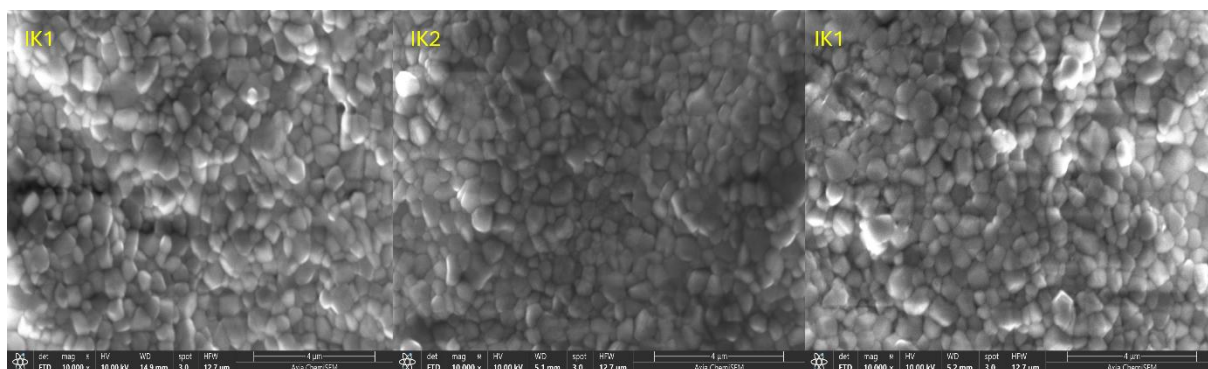
Modul rezilijencije (RM) za uzorak I ($5,99 \pm 0,71$) pokazao je najvišu vrijednost u usporedbi s ostalim materijalima, dok su materijali S ($5,10 \pm 4,48$) i K ($4,14 \pm 3,20$) pokazali slične RM vrijednosti. Uzorak IK pokazao je najniže vrijednosti ($3,07 \pm 4,51$).

4.1.4 SEM analiza

Kvalitativna SEM analiza ispitivanih materijala prikazala je mikrostrukturna obilježja svakog od materijala S, I i K (Slika 15). Kontrolna skupina IK je monolitni 3Y-TZP materijal (Slika 16). Uzorci štapića analizirani su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) nakon pucanja, a pritom su proučavani položaji s najvećim i najmanjim udjelom kationa itrija (Y^{3+}), kao i sama zona loma. Preciznije, područje štapića s najvećim udjelom Y^{3+} označeno je indeksom 1 (S1, I1 i K1), dok je područje s najmanjim udjelom Y^{3+} označeno indeksom 3 (S3, I3 i K3) (Tablica 3 i Slika 15). Položaji na kojima je došlo do loma uzoraka tijekom ispitivanja označeni su kao S2, I2 i K2 (Tablica 3). Vidljivo je da svaki materijal ima karakterističnu Y-TZP zrnatu strukturu, međutim morfologije se ipak razlikuju.

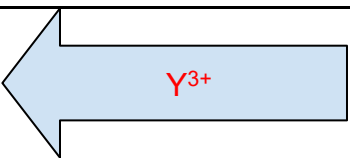


Slika 15. SEM slike (10.000x) ispitivanih CAD/CAM materijala S (S1–S3), I (I1–I3) i K (K1–K3). Slike prikazuju mikrostrukture i zrna 5Y-TZP materijala (označene indeksom „1”), 3Y-TZP materijala (označene indeksom „3”) te mikrostrukture lomnih površina (označene indeksom „2”). S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML.



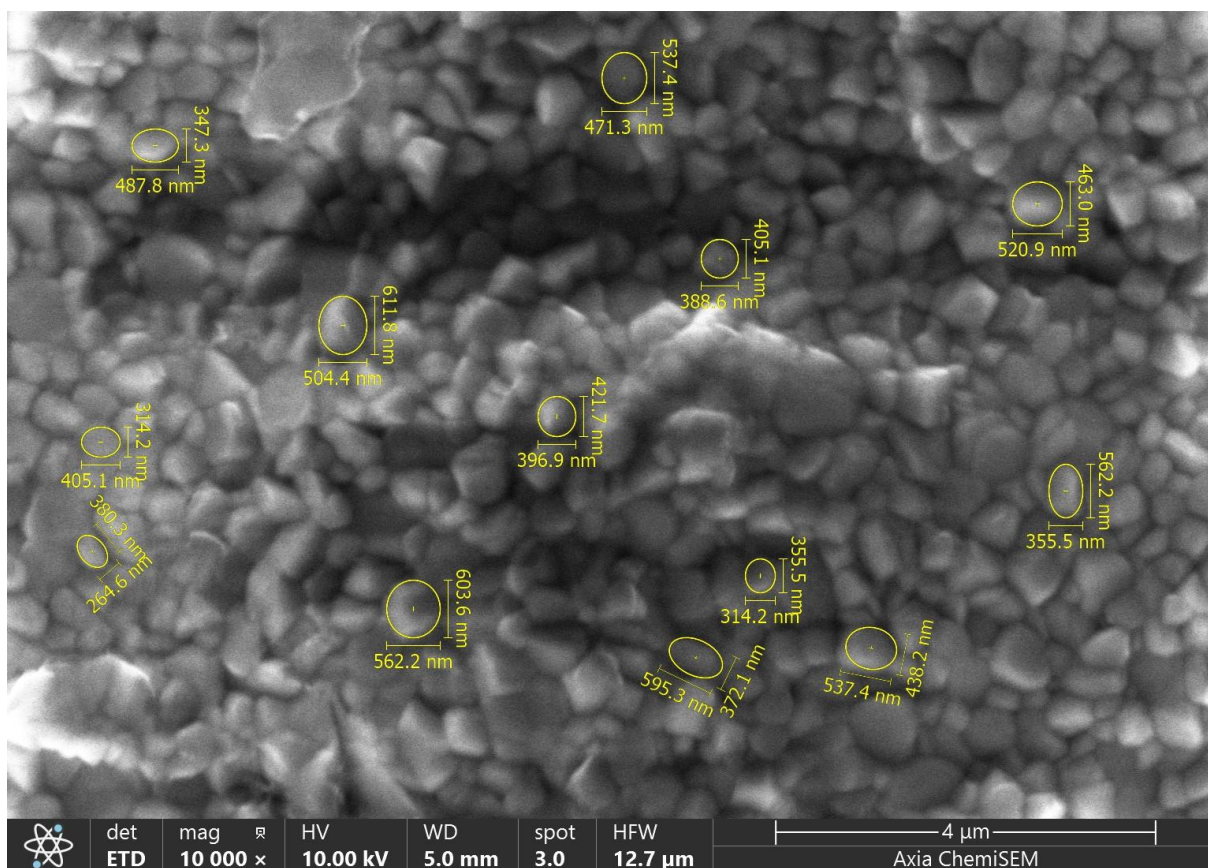
Slika 16. SEM slike (10.000x) kontrolnog CAD/CAM materijala IK. Slike prikazuju mikrostrukture i zrna 3Y-TZP materijala (označene indeksom „1”) te mikrostrukture lomnih površina 3Y-TZP materijala (označene indeksom „2”). IK- ZirCAD LT.

Tablica 3. Nazivi uzoraka ispitivane skupine primijenjene u ovom istraživanju. Udio Y^{3+} za svaki uzorak raste s desna na lijevo. Uzorci označeni indeksom 1 (S1, I1 i K1) predstavljaju sloj s najvećim udjelom Y^{3+} (5Y-TZP), dok su uzorci s indeksom 3 (S3, I3 i K3) karakterizirani najnižim dodatkom Y^{3+} (3Y-TZP). Uzorci označeni brojem 2 predstavljaju prijelazni položaj, tj. mjesto loma.

Uzorak	5Y-TZP	Mjesto loma	3Y-TZP
			
S	S1	S2	S3
I	I1	I2	I3
K	K1	K2	K3

S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML.

Slika 17 pokazuje morfologiju odabranog uzorka I 3Y/5Y-TZP gdje se uočavaju zrna različitih veličina (Tablica 4). Zrna različitih veličina kao i razlike u morfologiji su karakteristika Y-TZP materijala. Razlika u veličini čestica može se objasniti nejednakostima sastavu materijala do koje može doći prilikom proizvodnje. Takva nesavršenost je i očekivana jer se može pretpostaviti da se ti materijali ne proizvode u laboratorijskim uvjetima.



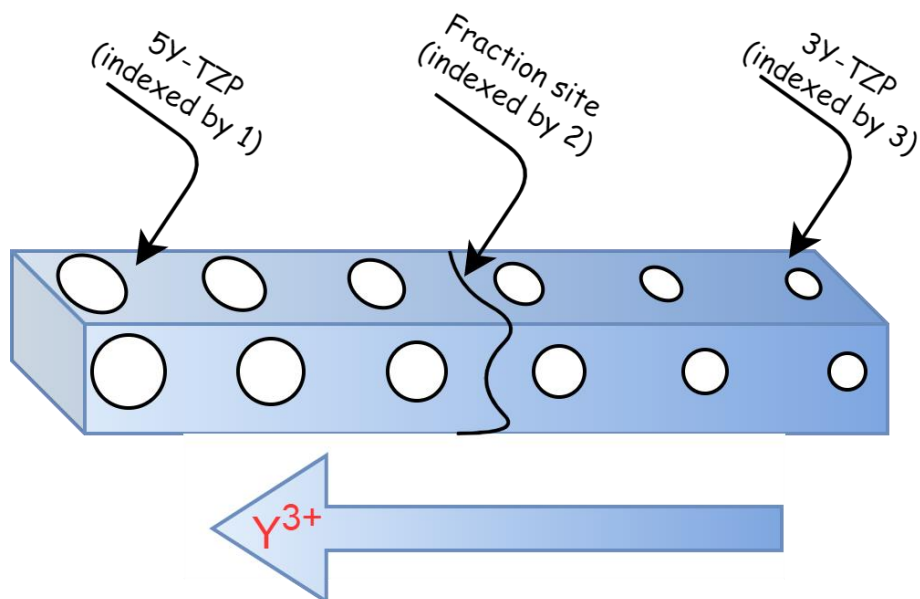
Slika 17. SEM slika (10.000x) odabranog uzorka I 3Y/5Y-TZP snimljena u izvornom stanju. Detalji o veličini dobiveni su putem softverske analize. I- ZirCAD Prime.

Tablica 4. Prosječna veličina zrna ispitivanih materijala S, I, K i IK.

Prosječna veličina zrna (μm)	3Y-TZP	3Y/5Y-TZP	5Y-TZP
I	0.43	0.45	0.435
S	0.49	0.45	0.54
K	0.48	0.51	0.53
IK	0.21	-	-

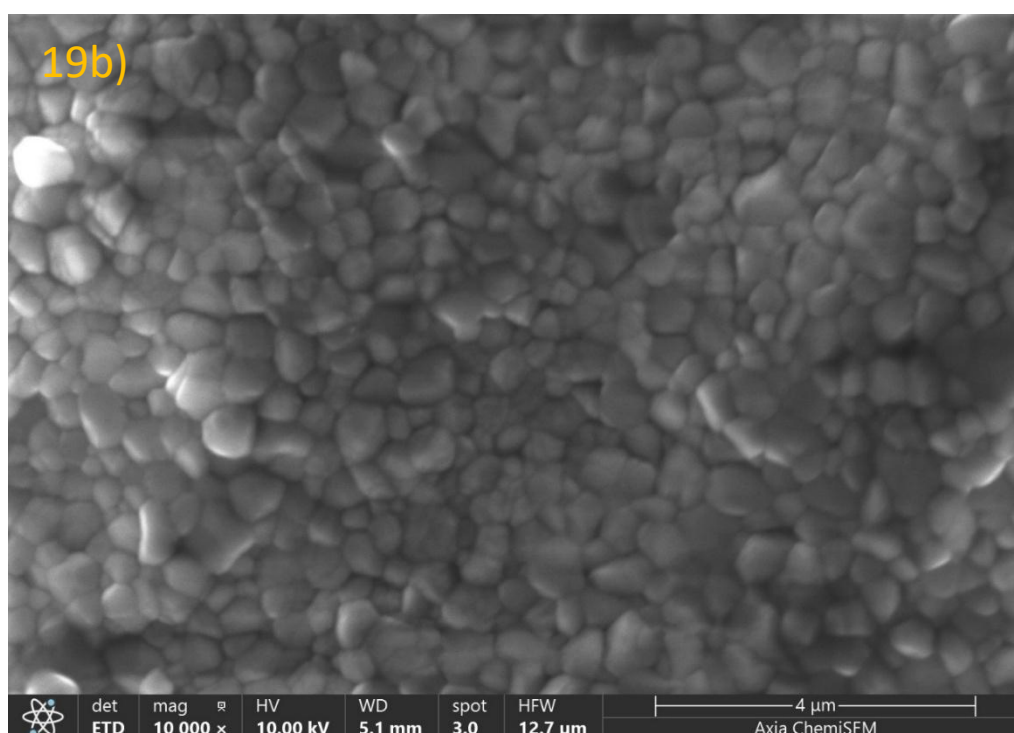
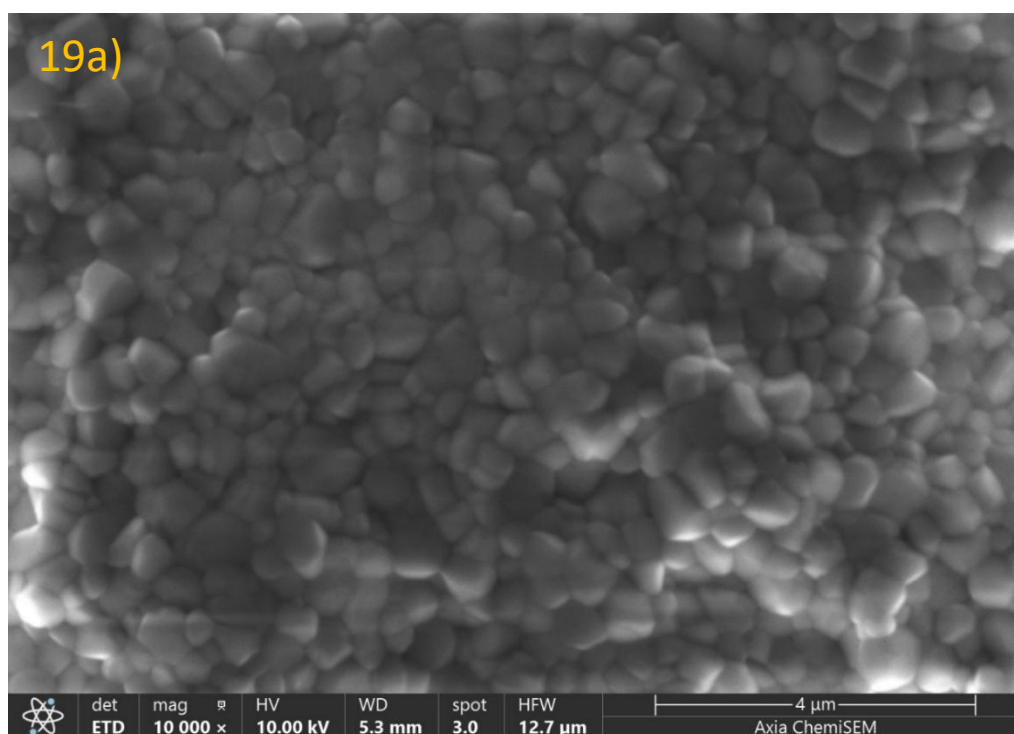
S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

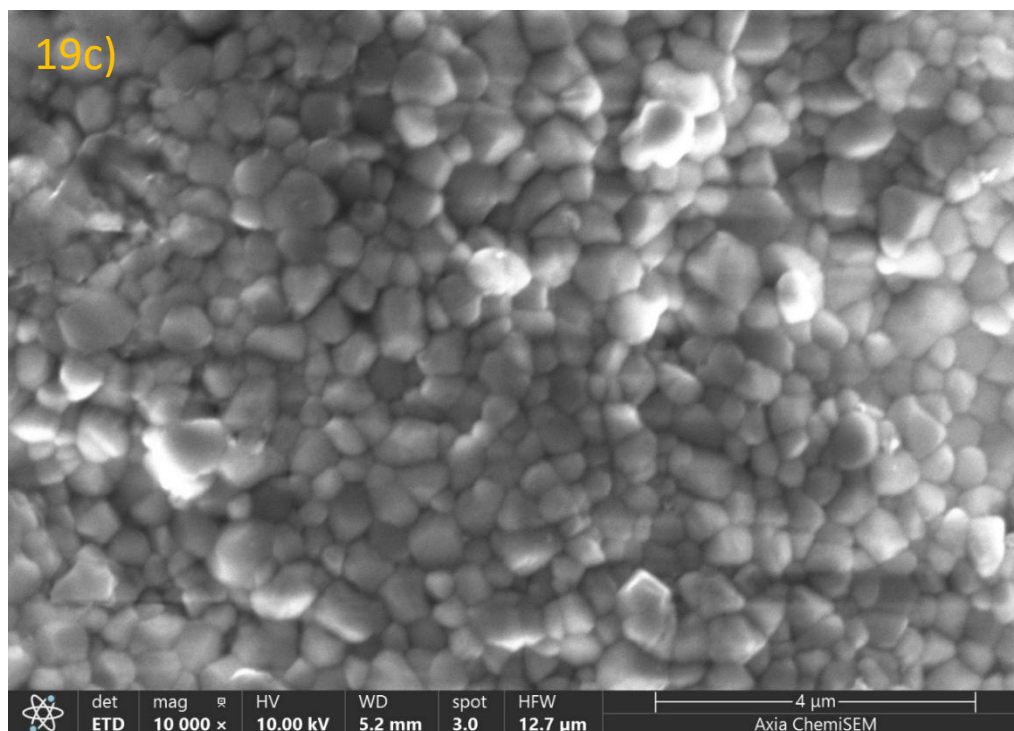
Slika 18 upućuje na to da svaki sloj štapića (izrađen glodanjem iz materijala S, I i K) ima različitu morfologiju i specifične kemijske sastave koje su odredili proizvođači. Ovi uzorci štapića smatraju se višeslojnima zbog promjenjivih količina Y^{3+} , što dovodi do promjena u prozirnosti te mehaničkim, strukturnim i morfološkim svojstvima materijala. Shema prikazuje trend povećanja veličine zrna s porastom sadržaja Y^{3+} . Sadržaj Y^{3+} raste s desna (tj. 3Y-TZP) prema lijevo (tj. 5Y-TZP). Potrebno je napomenuti da su veličine zrna proizvoljno odabrane radi ilustracije. Veličina zrna određena je sadržajem Y^{3+} , no proizvođač ne definira točan sastav pojedinih slojeva.



Slika 18. Shematski prikaz Y-TZP uzoraka u obliku štapića pripremljenih s pomoću CAD/CAM tehnologije u ovom radu. Dodatak Y^{3+} rezultira rastom veličine zrna.

Kontrolnu skupinu (IK) čine uzorci od 3Y-TZP keramike te su veličine zrna približno jednake na incizalnom, cervikalnom dijelu i na mjestu loma (Slika 19). Iz navedenih slika može se zaključiti da su morfologije i veličine zrna skoro identične što se može pripisati istim udjelom Y^{3+} u IK uzorku. Budući da materijal IK ima isti udio Y^{3+} on se ne može shematski prikazati kao na Slici 18.





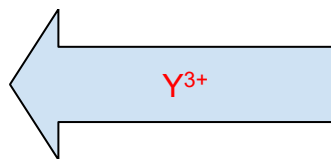
Slika 19. SEM slike (10.000x) kontrolne skupine IK. Slike prikazuju mikrostrukture i zrna gornji dio diska koji odgovara incizalnom sloju (označene indeksom „a”), srednji dio koji odgovara prijelaznom sloju (označene indeksom „b”) te donji dio koji odgovara cervikalnom sloju (označene indeksom „c”). IK- ZirCAD LT.

4.1.5 PXRD analiza

PXRD podaci prikupljeni su na rubnim dijelovima (oznake 1 i 3) te na mjestima loma (oznaka 2) uzoraka S, I i K koji su prethodno bili podvrgnuti ispitivanju savijanja u tri točke (Tablica 1). PXRD analiza korištena je za identifikaciju faza te za izračun relativnog udjela kubne (c-ZrO₂) i tetragonske (t-ZrO₂) faze cirkonijskoga oksida. Vidljivo je da 5Y-TZP imaju najveći udio kubne faze, dok kod 3Y-TZP uzoraka (i na mjestu loma) prevladava tetragonska faza. Monoklinska faza nije pronađena (Tablica 5).

Tablica 5. Kvantitativna fazna analiza uzoraka S1, S2, S3, I1, I2, I3, K1, K2 i K3.

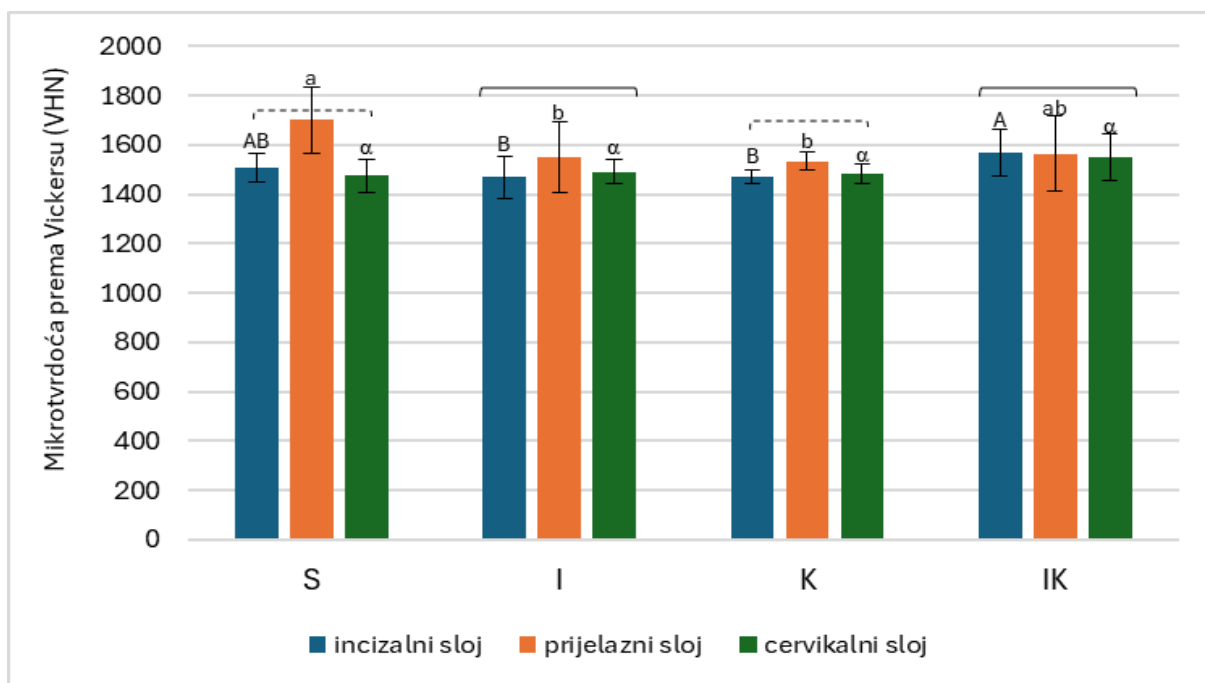
Uzorak	Faza	Indeks uzorka		
		5Y-TZP	Mjesto loma	3Y-TZP
		1	2	3
S	c-ZrO ₂ (wt%)	56.4	22.8	22.5
	t-ZrO ₂ (wt%)	43.6	77.2	77.5
I	c-ZrO ₂ (wt%)	50.1	13.5	13.9
	t-ZrO ₂ (wt%)	49.9	86.5	86.1
K	c-ZrO ₂ (wt%)	60.8	47.3	31.6
	t-ZrO ₂ (wt%)	39.2	52.7	68.4



S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; m- ZrO₂- monoklinska faza cirkonijskoga oksida; t- ZrO₂- tetragonska faza cirkonijskoga oksida; c- ZrO₂- kubna faza cirkonijskoga oksida.

4.2 Mikrotvrdoća dentalnih Y-TZP materijala: SEM i PXRD analize

Analizom mikrotvrdoće ispitivanih uzoraka dobivene su vrijednosti mikrotvrdoće u rasponu od $1470,0 \pm 27,7$ VHN (najniža) do $1701,3 \pm 133,5$ VHN (najviša) (Slika 20). Za materijale I i IK, sva tri sloja pokazala su statistički slične vrijednosti mikrotvrdoće. Suprotno tome, S i K pokazali su statistički sličnu mikrotvrdoću u incizalnom i cervikalnom sloju, dok su njihovi prijelazni slojevi (3Y/5Y) pokazali značajno veću mikrotvrdoću u usporedbi s incizalnim i cervikalnim slojem ($p < 0,001$ za oba materijala).

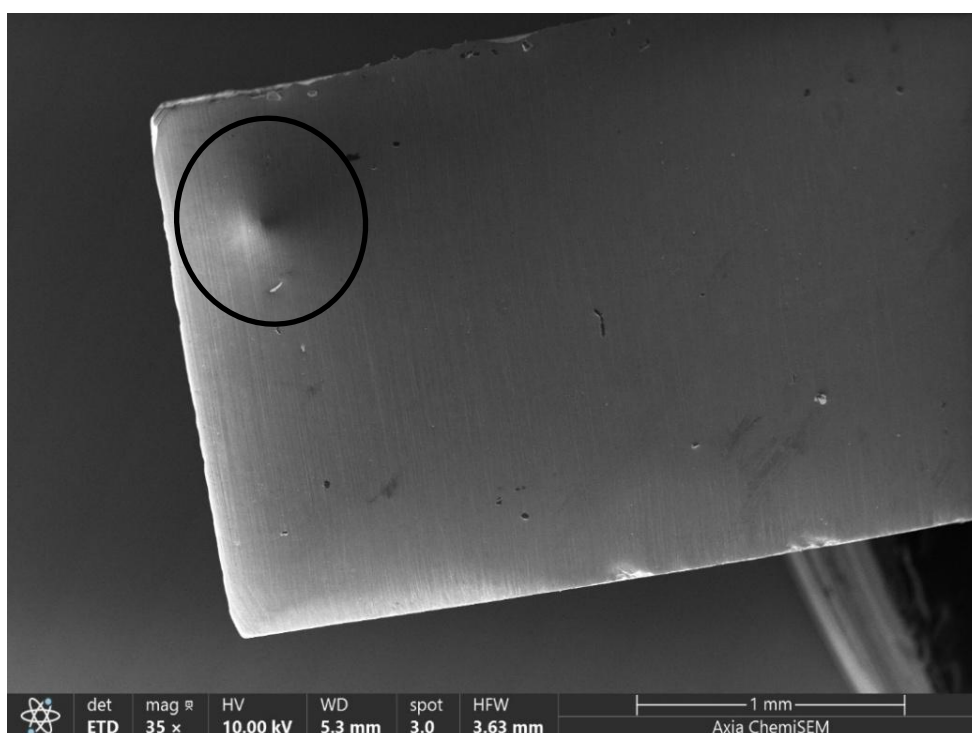


Slika 20. Stupčasti prikaz podataka dobivenih Vickersovim ispitivanjem mikrotvrdoće za četiri različita materijala na tri različita položaja, tj. sloja. Rezultati statističkih usporedbi prikazani su kao statistički homogene skupine. Statistički slične vrijednosti ($p > 0,05$) u usporedbama između materijala označene su istim slovima: velika slova za incizalni sloj, mala slova za prijelazni sloj te grčka slova za cervikalne slojeve. Uglate zagrade označavaju statistički slične vrijednosti ($p > 0,05$) u usporedbama između slojeva unutar svakog materijala. Isprekidane uglate zagrade označavaju da su vrijednosti incizalnog i cervikalnog sloja bile statistički slične ($p > 0,05$), ali značajno različite u odnosu na vrijednosti prijelaznog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

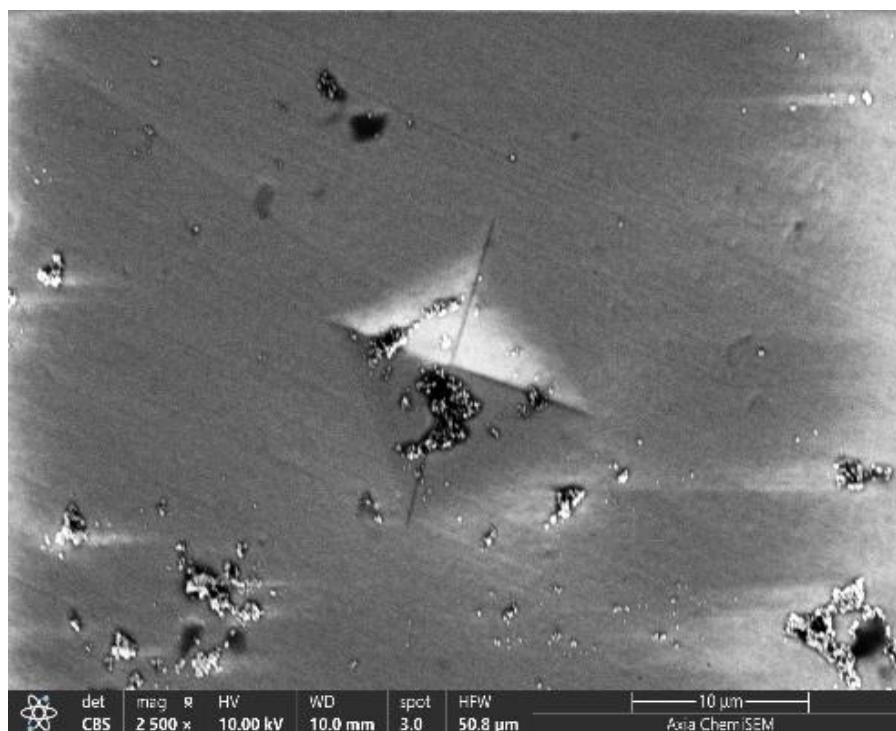
Nadalje, u statističkim usporedbama između materijala, rezultati su se razlikovali ovisno o ispitivanom sloju. U incizalnom sloju IK je pokazao značajno veću mikrotvrdoću u usporedbi s I i K ($p = 0,048$ i $0,025$). U prijelaznom sloju (3Y/5Y) S je imao značajno veću mikrotvrdoću u odnosu na I i K ($p = 0,020$ i $0,019$). U cervikalnom sloju nisu uočene statistički značajne razlike među četiri materijala. Posebno je zanimljivo da su 3Y/5Y-TZP prijelazni slojevi u S i K (narančasti stupci) pokazali statistički najveću tvrdoću, što je značajno opažanje.

4.2.1 SEM analiza uzoraka nakon testiranja mikrotvrdoće

Slike 21 i 22 prikazuju SEM slike uzorka nakon testiranja mikrotvrdoće po Vickersu. Većina ukupne površine uzorka je glatka zbog poliranja, međutim uočavaju se deformacije i udubljenja (tj. otisak) koje su nastala uslijed ispitivanja mikrotvrdoće. Slika 22 je posebno zanimljiva jer pokazuje otisak Vickersove piramide karakterizirane oštrim rubovima i ravnim stranicama. Također, nema naznaka značajnog nakupljana materija oko udubljenja što je značajka krhkih materijala. Sve navedeno upućuje na izuzetnu mikrotvrdoću ispitivanog materijala.



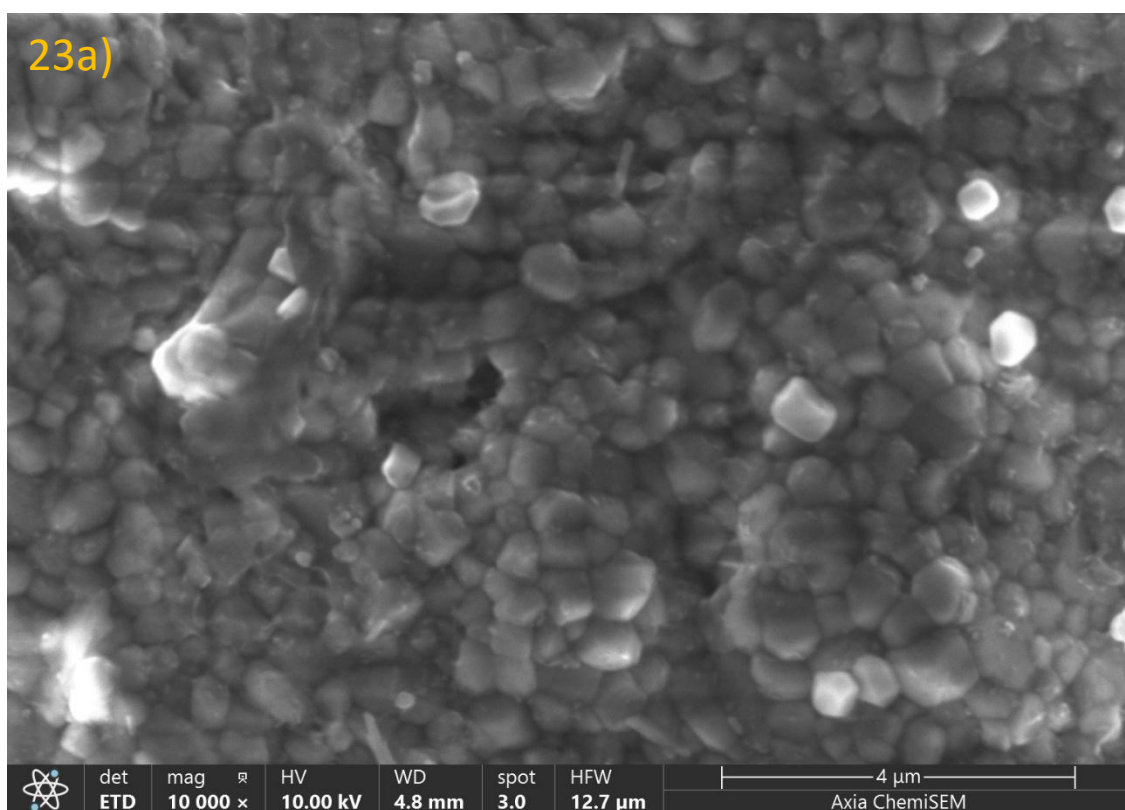
Slika 21. SEM snimku (povećanje 35x) otiska Vickersove piramide u uzorku I. Otisak Vickersove piramide nalazi se unutar crnog kruga. I- ZirCAD Prime.

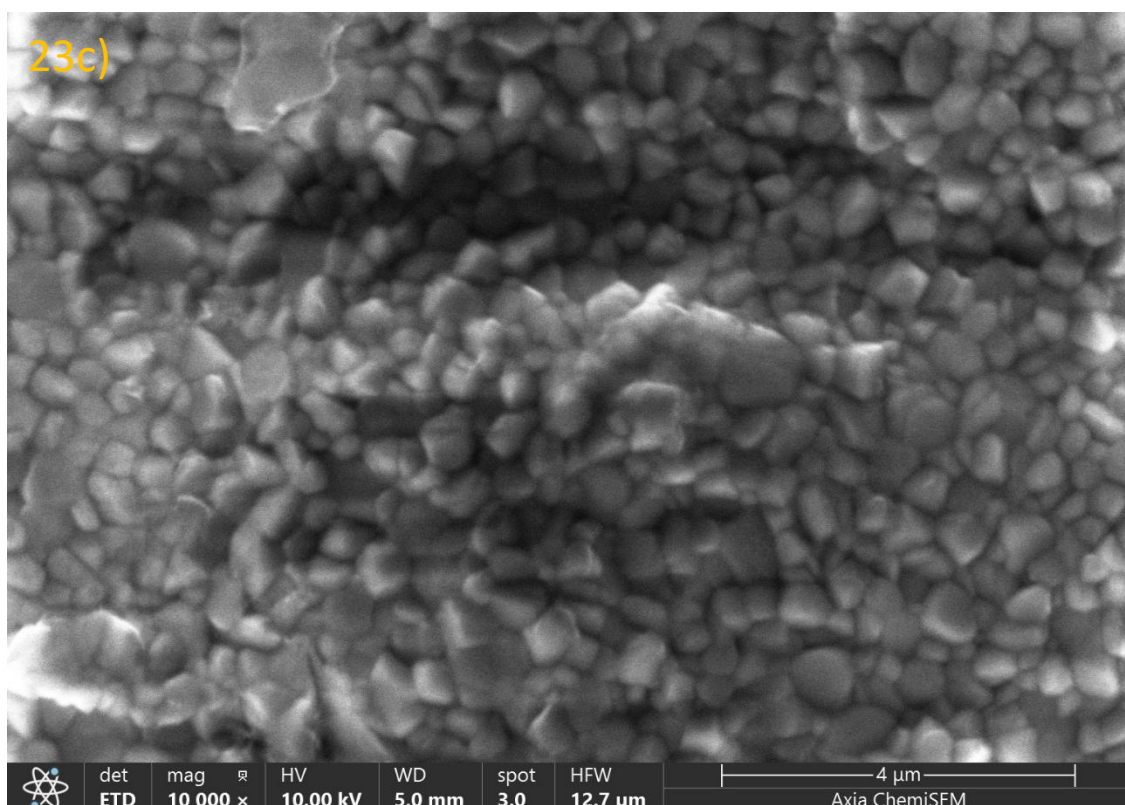
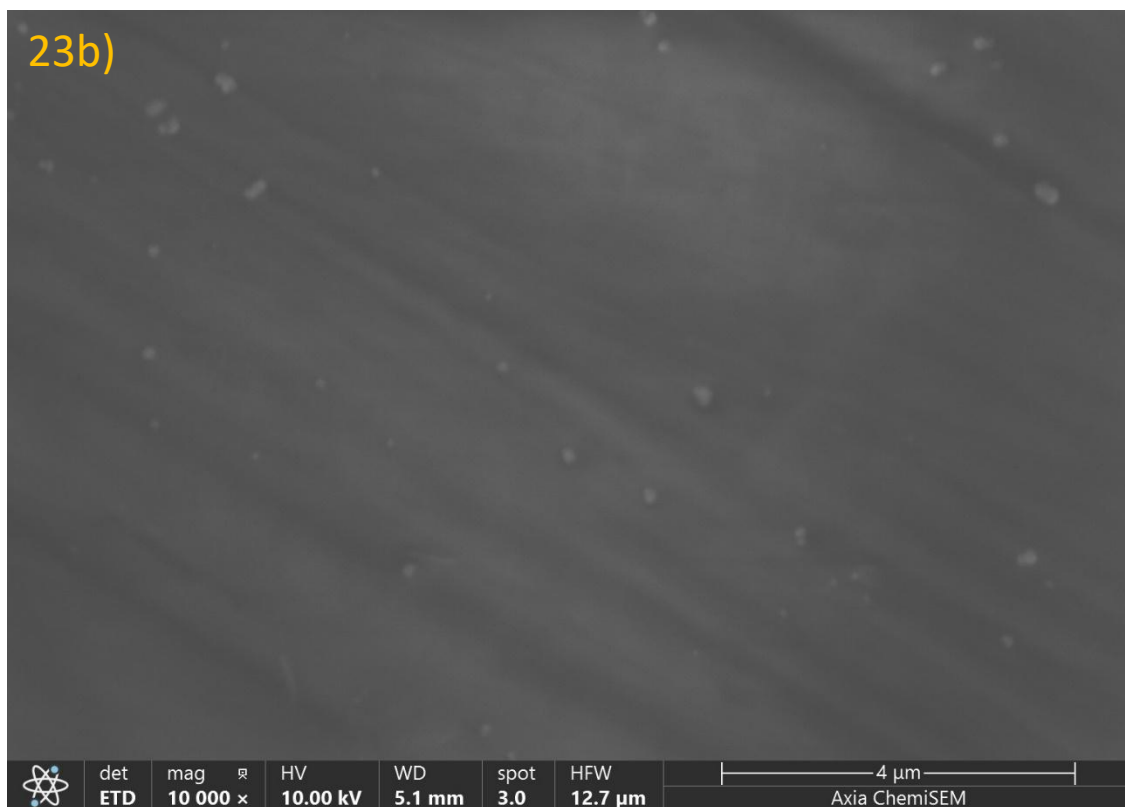


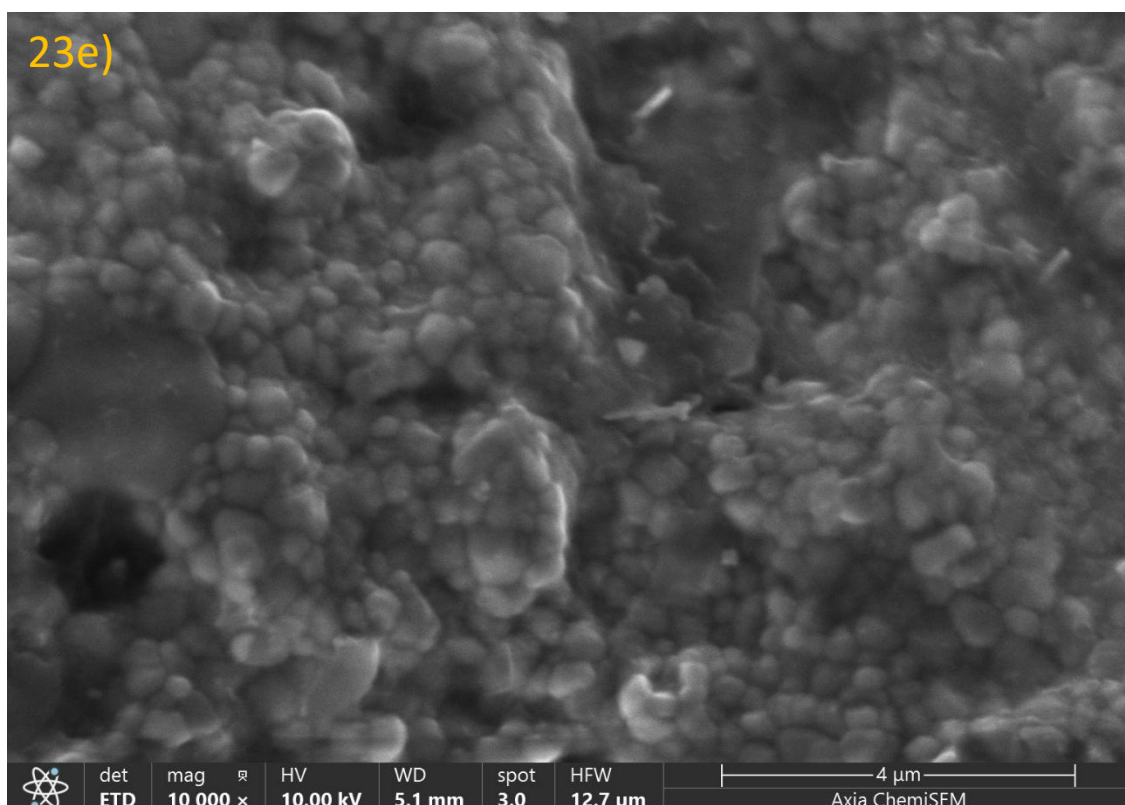
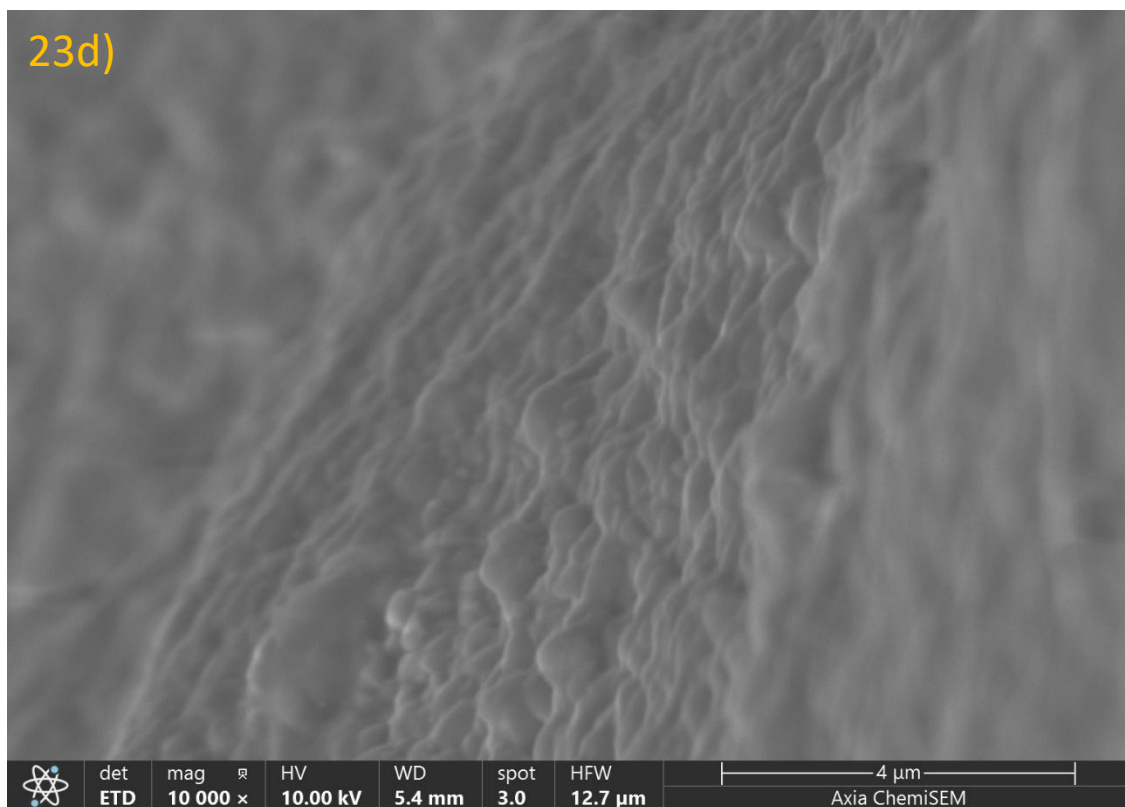
Slika 22. SEM snimka otiska (povećanje 2.500x) Vickersove piramide u uzorku I. Pravilni oblik piramide upućuje na visoki mikrotvrdoću materijala. I- ZirCAD Prime.

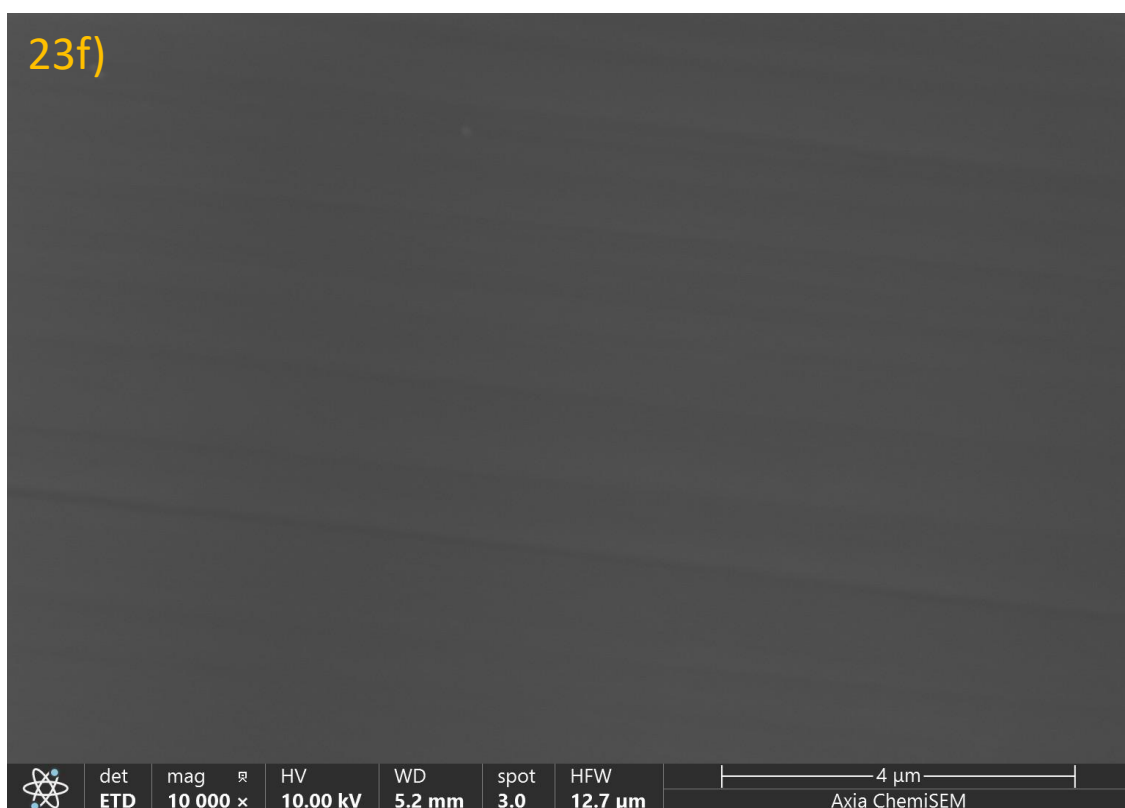
4.2.1.2 Analiza ZirCAD Prime (I) uzorka

Slika 23 prikazuje SEM slike (povećanje x10.000) uzoraka I, prikazujući nepolirane (a, c, e) i polirane (b, d, f) površine 3Y-TZP, 3Y/5Y-TZP i 5Y-TZP uzoraka. Nepolirani uzorci imaju karakteristična zrna različitih veličina, dok su polirani uzorci prilično jednaki. Razlike u veličini zrna mogu se pripisati različitim kemijskim sastavom materijala tj. udjelom Y^{3+} . Potrebno je napomenuti da u dentalnim Y-TZP materijama ima još dodatataka (pigmenti, stabilizatori i sl.) koji mogu utjecati na veličinu zrna.





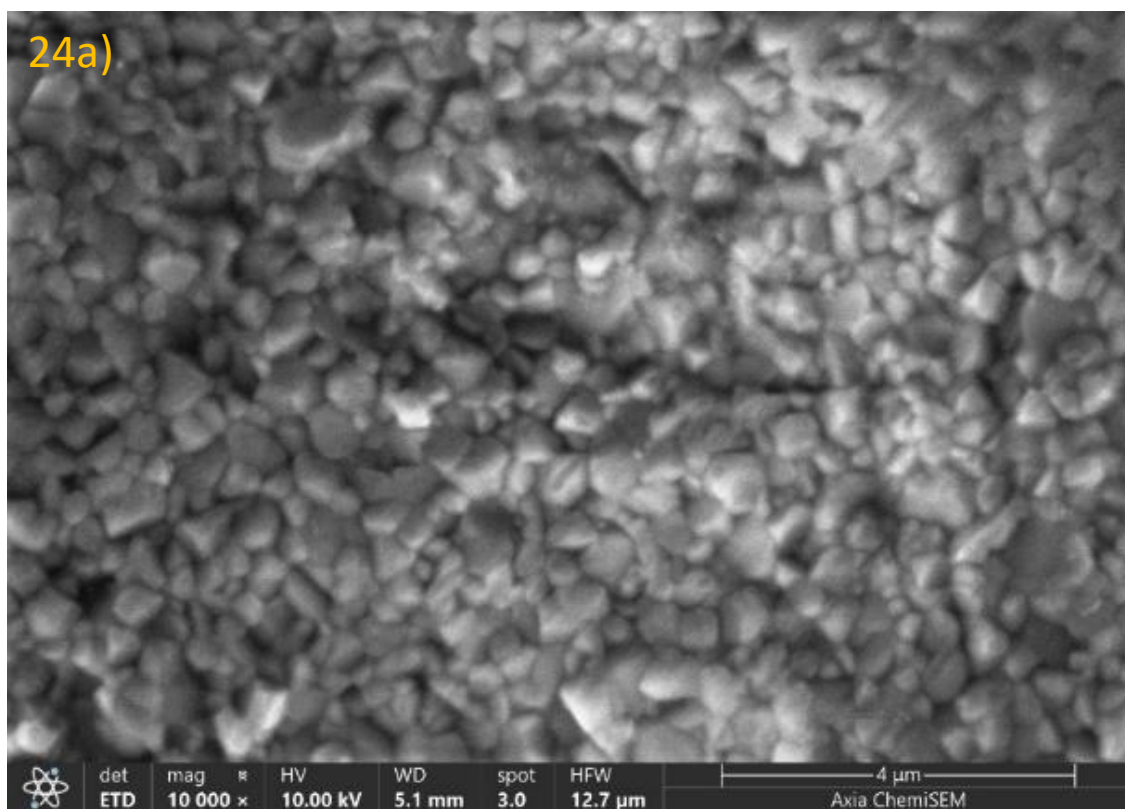


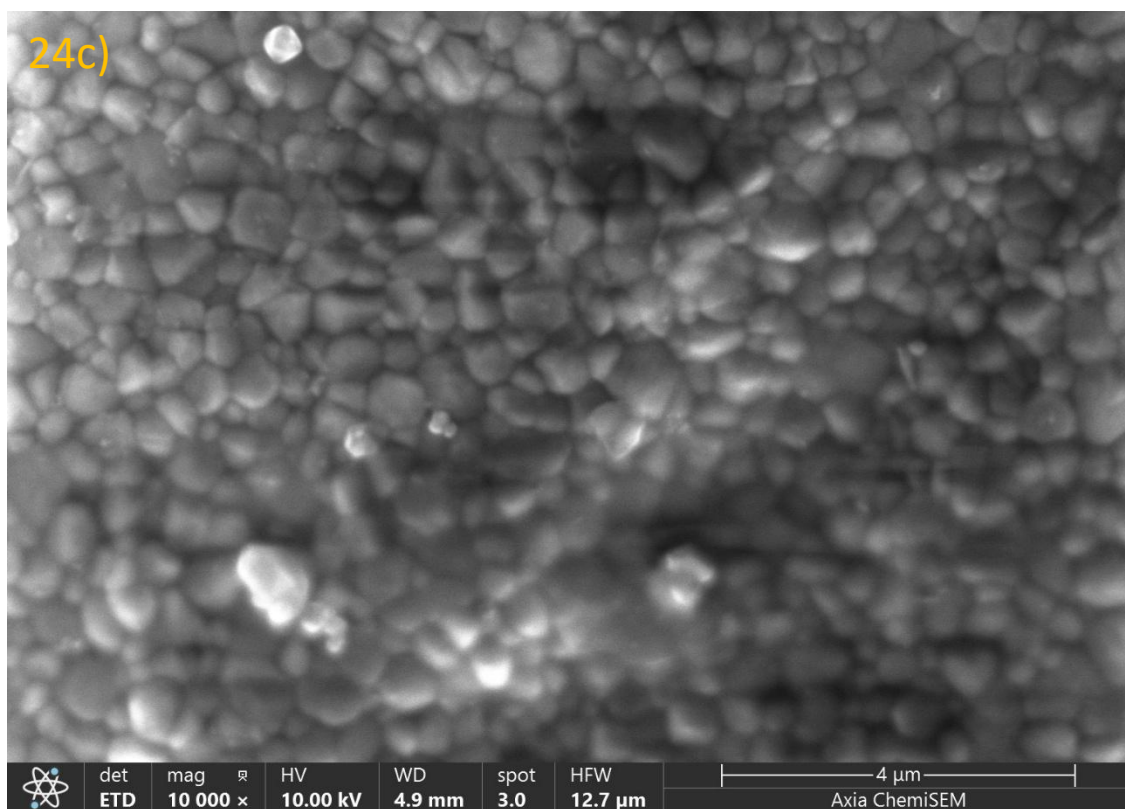
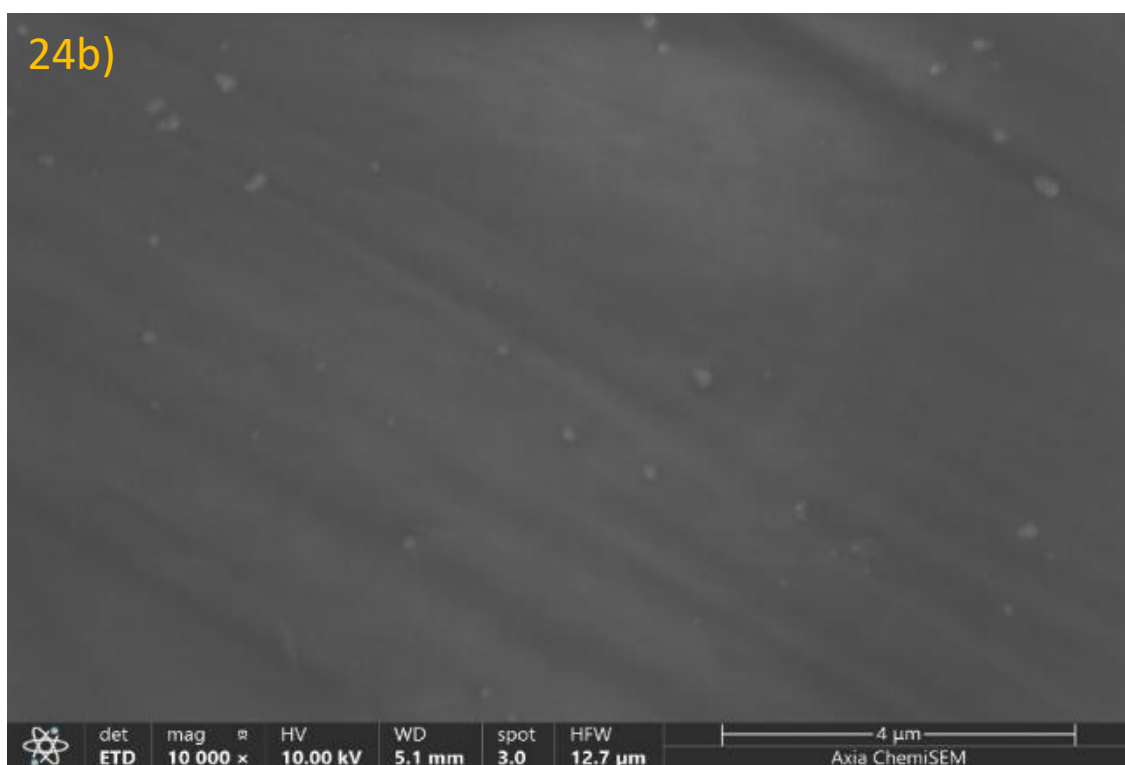


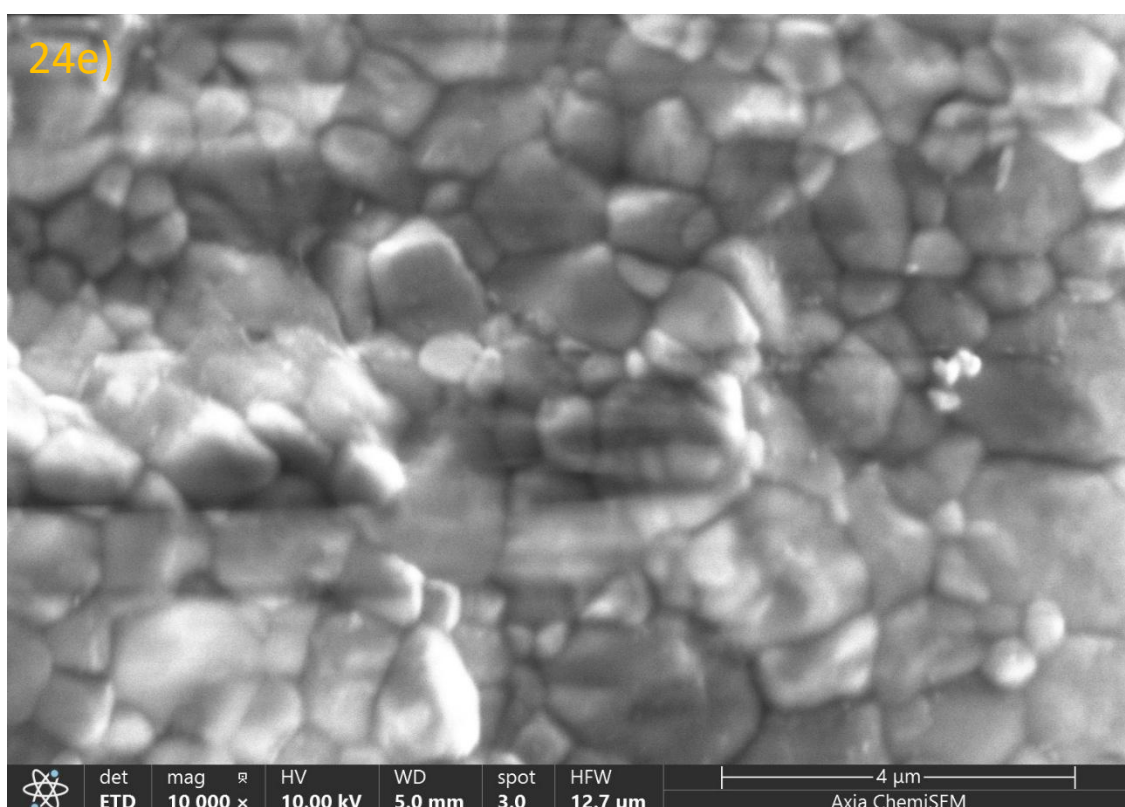
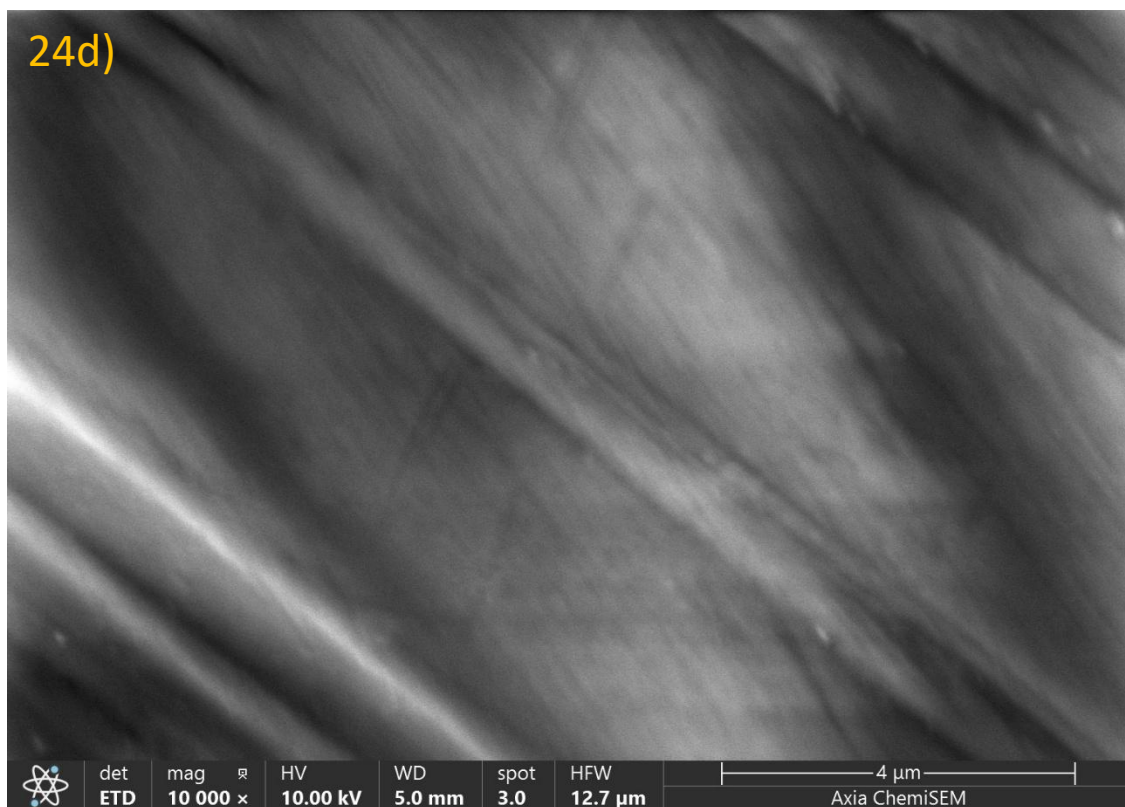
Slika 23. SEM slike (povećanje 10.000x) uzorka I snimljene na različitim položajima prije (a, c, e) i nakon poliranja (b, d, f). Uzorci: 3Y-TZP (a, b), 3Y/5Y-TZP (c, d) i 5Y-TZP (e, f). I-ZirCAD Prime.

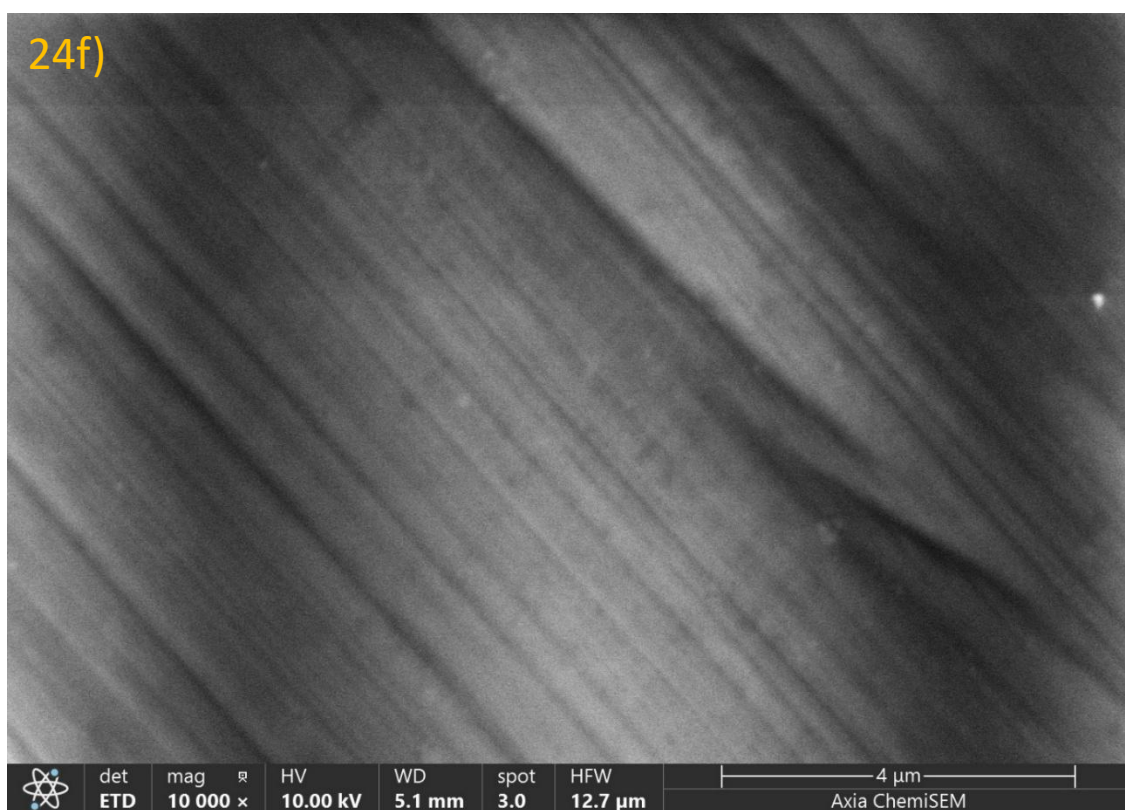
4.2.1.3 Analiza CERCON ht ML (S) uzorka

Slika 24 prikazuje SEM slike (povećanje 10.000x) uzoraka S, prikazujući nepolirane (a, c, e) i polirane (b, d, f) površine 3Y-TZP, 3Y/5Y-TZP i 5Y-TZP uzoraka. Uslijed razlika u kemijskom sastavu, veličina zrna nepoliranih uzoraka je različita. Nadalje, poliranje uzoraka je rezultiralo sa sličnom morfologijom svih ispitanih uzoraka. Međutim, na poliranim uzorcima vidljive su brazde koje su nastale nakon obrade materijala.





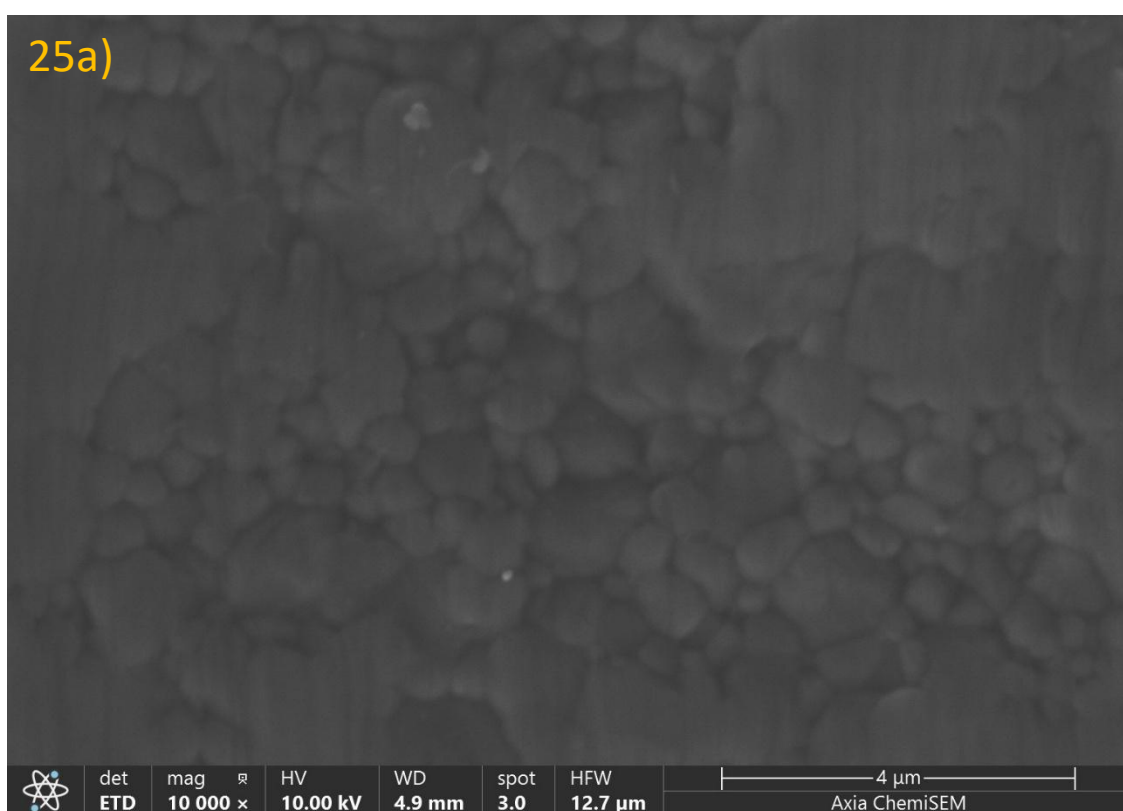


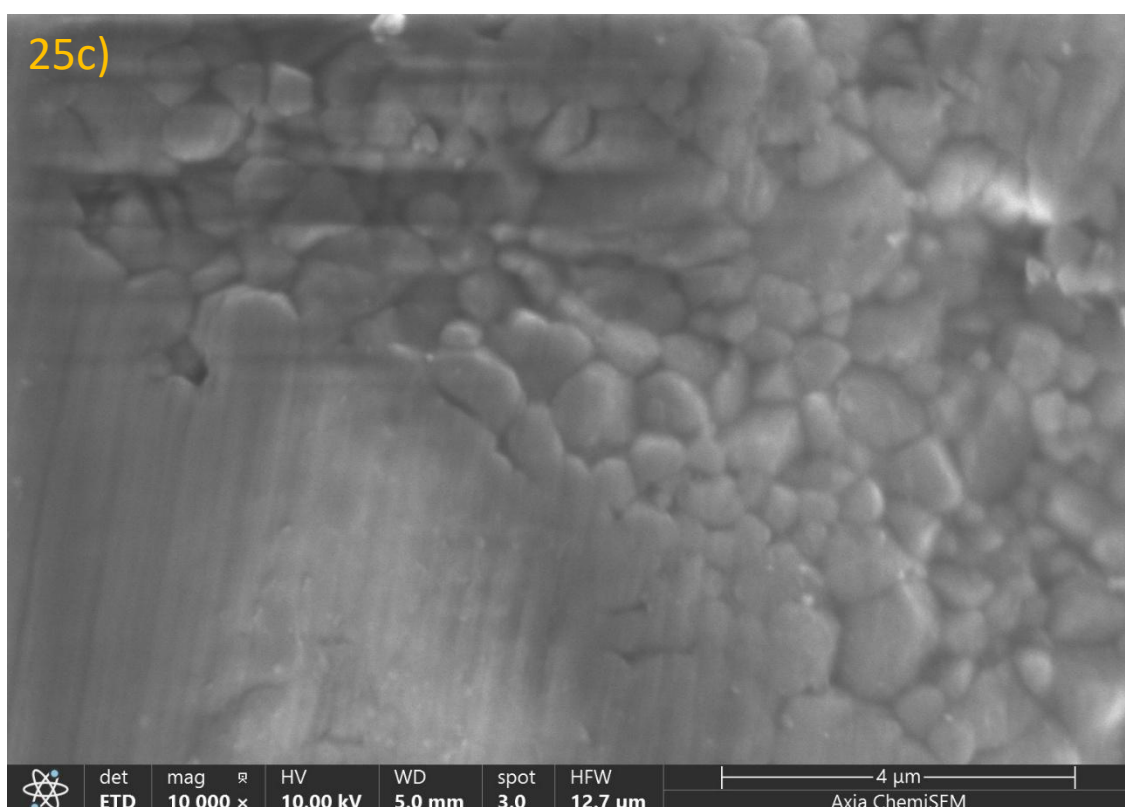
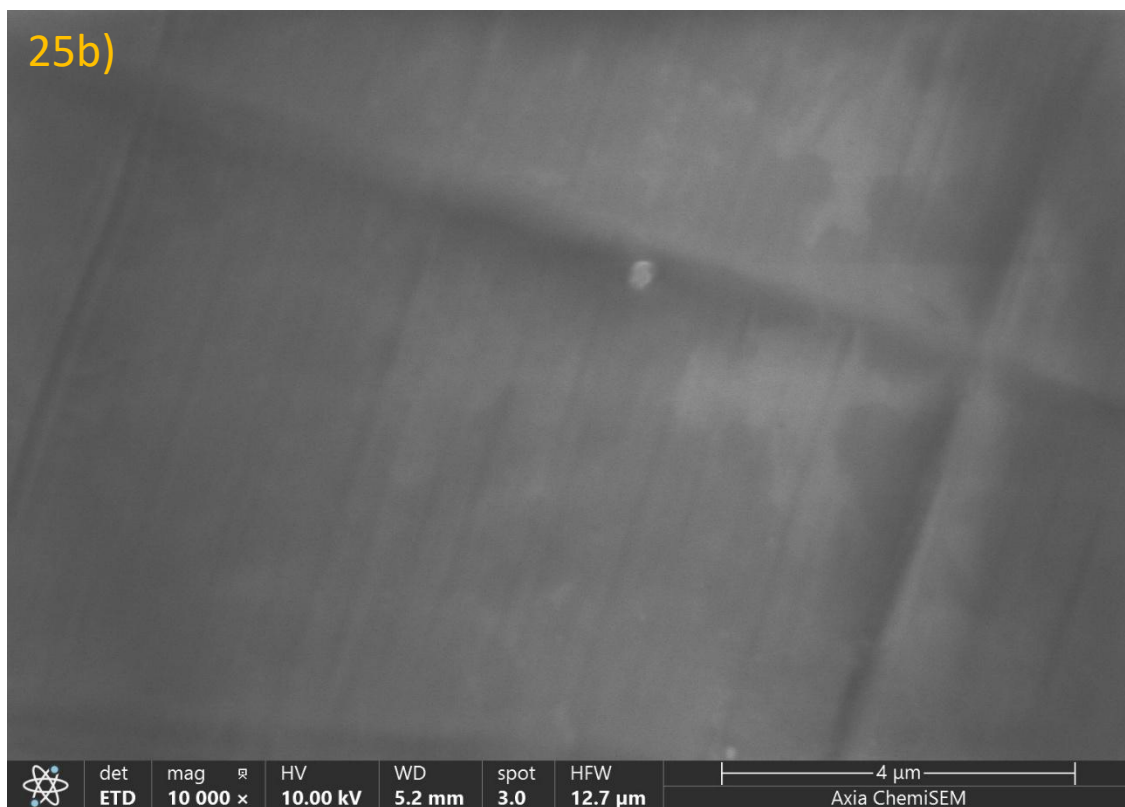


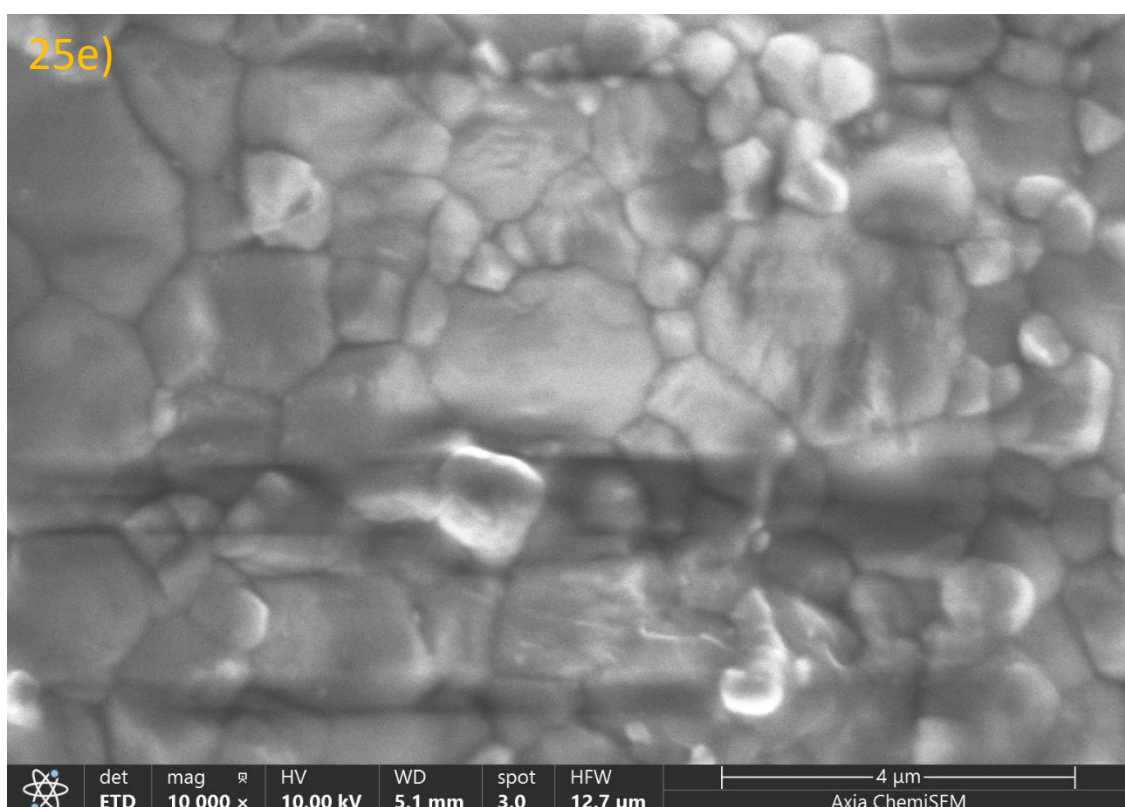
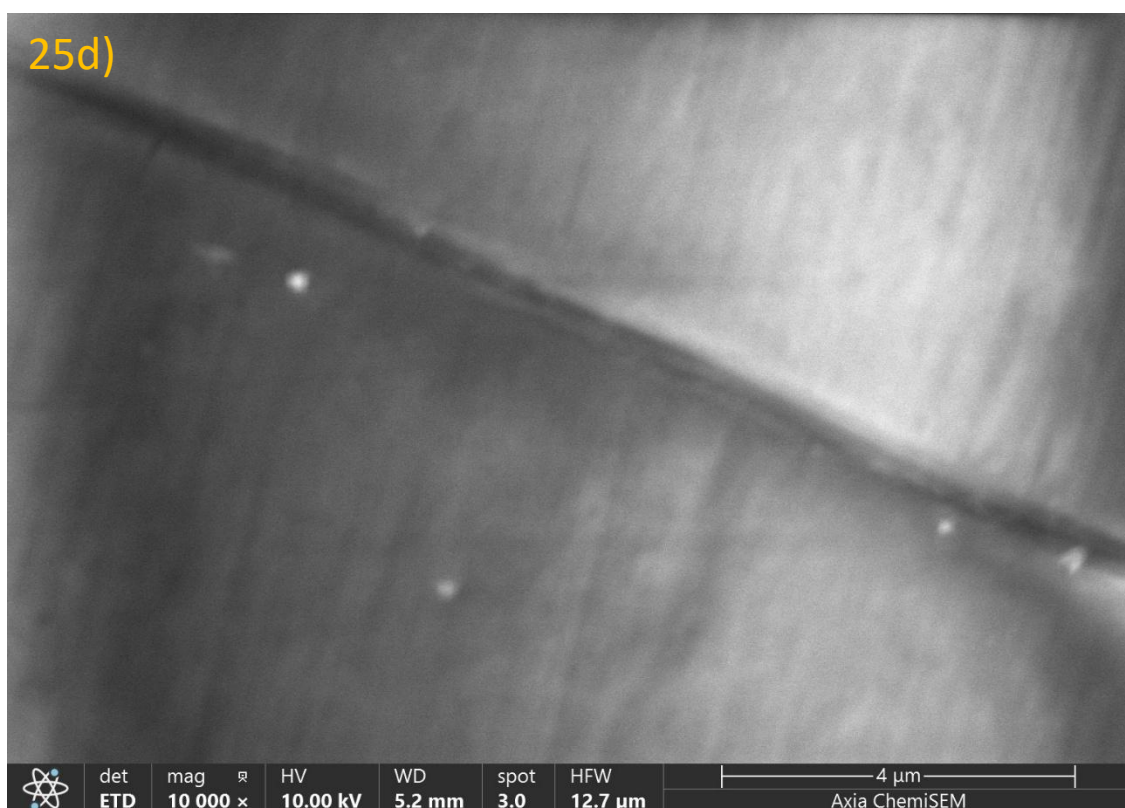
Slika 24. SEM slike (povećanje 10.000x) uzorka S snimljene na različitim položajima prije (a, c, e) i nakon poliranja (b, d, f). Uzorci: 3Y-TZP (a, b), 3Y/5Y-TZP (c, d) i 5Y-TZP (e, f).
S- CERCON ht ML.

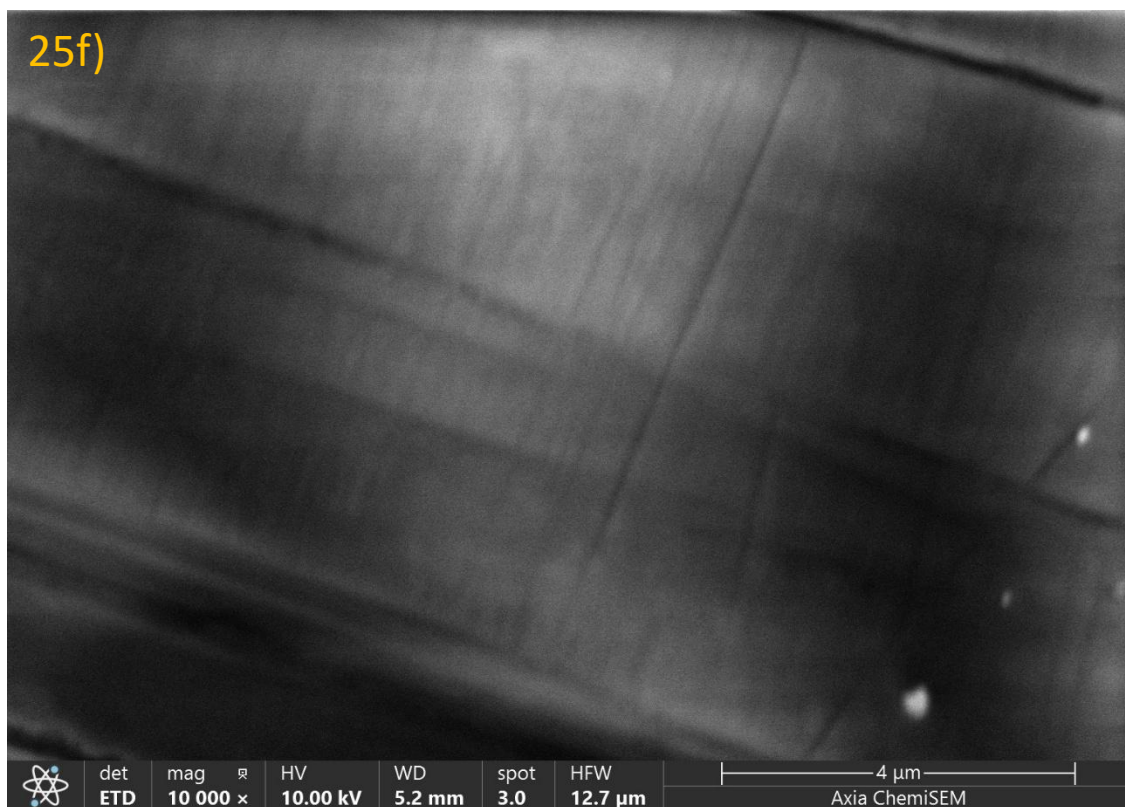
4.2.1.4 Analiza Katana ZIRCONIA YML (K) uzorka

Slika 25 prikazuje SEM slike (povećanje 10.000x) uzoraka K, ilustrirajući nepolirane (a, c, e) i polirane (b, d, f) površine 3Y-TZP, 3Y/5Y-TZP i 5Y-TZP uzoraka, redom. Kod nepoliranih uzoraka vidljiv je izraženiji rast zrna što upućuje na nagli rast udjela Y^{3+} . Međutim, nakon poliranja morfologija svih uzoraka postaje skoro identična. Rast veličine zrna s porastom Y^{3+} udjela je karakteristika dentalnih Y-TZP materijala. Može se zaključiti da su 5Y-TZP zrna of Katana materijala najveće što sugerira na najveći udio Y^{3+} od svih ispitivanih dentalnih materijala.





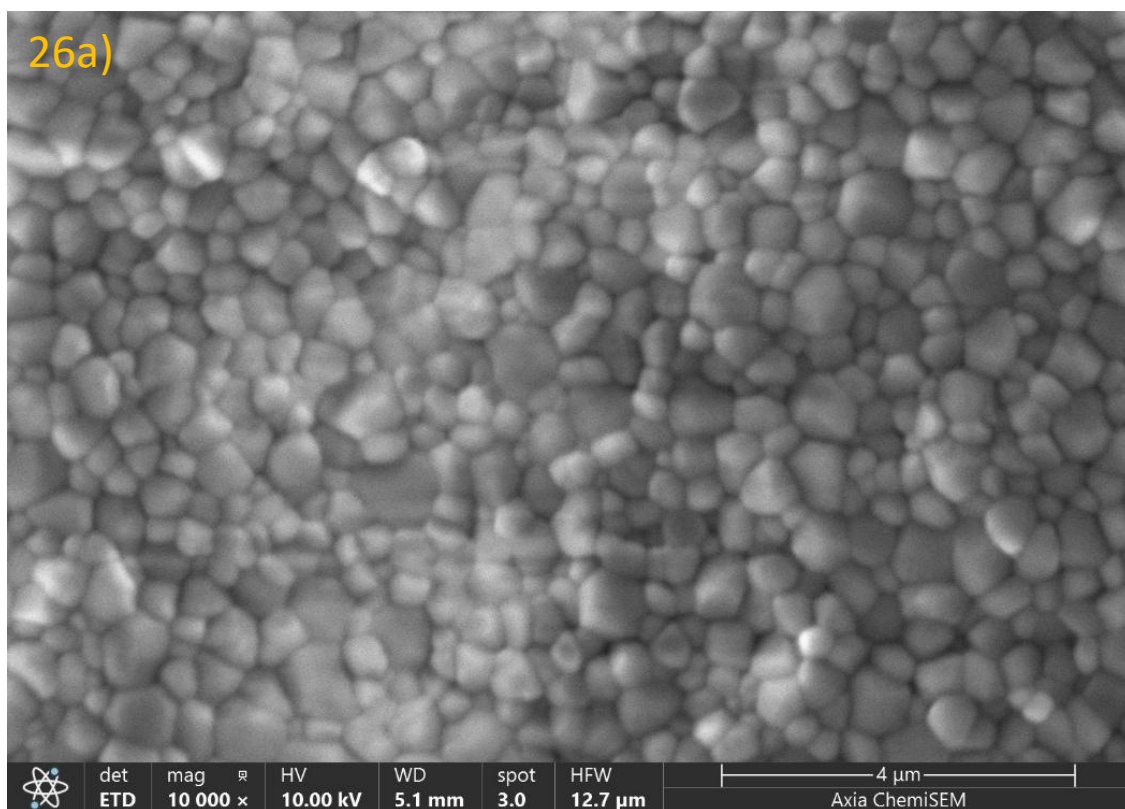


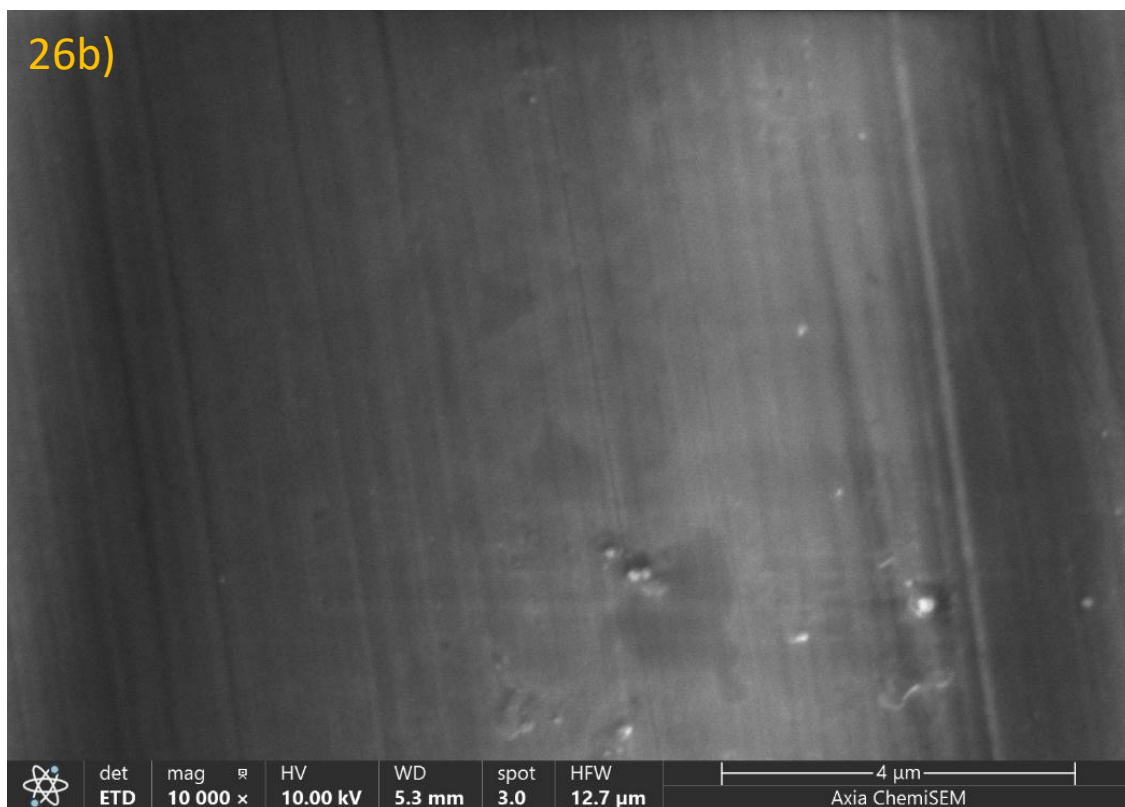


Slika 25. SEM slike (povećanje 10.000×) uzorka K snimljene na različitim položajima prije (a, c, e) i nakon poliranja (b, d, f). Uzorci: 3Y-TZP (a, b), 3Y/5Y-TZP (c, d) i 5Y-TZP (e, f).
K- Katana ZIRCONIA YML.

4.2.1.5 Analiza ZirCAD LT (IK) uzorka

Slika 26 prikazuje SEM slike (povećanje od x10.000) IK uzoraka, ilustrirajući nopolirane (a) i polirane (b) površine 3Y-TZP. Budući da uzorak IK ima identičan udio Y^{3+} , pokazana je samo jedna pozicija. Vidljiva su zrna sličnih veličina što je vjerojatno uvjetovano istom koncentracijom dodataka Y^{3+} . Polirani uzorak imaju glatku morfologiju i budući da je to 3Y-TZP uzorak, brazde uslijed poliranja nisu značajno vidljive.





Slika 26. SEM slike (povećanje 10.000×) uzorka IK snimljene na različitim položajima prije (a) i nakon (b) poliranja. IK- ZirCAD LT.

4.2.2 PXRD analiza nakon testiranja mikrotvrdoće

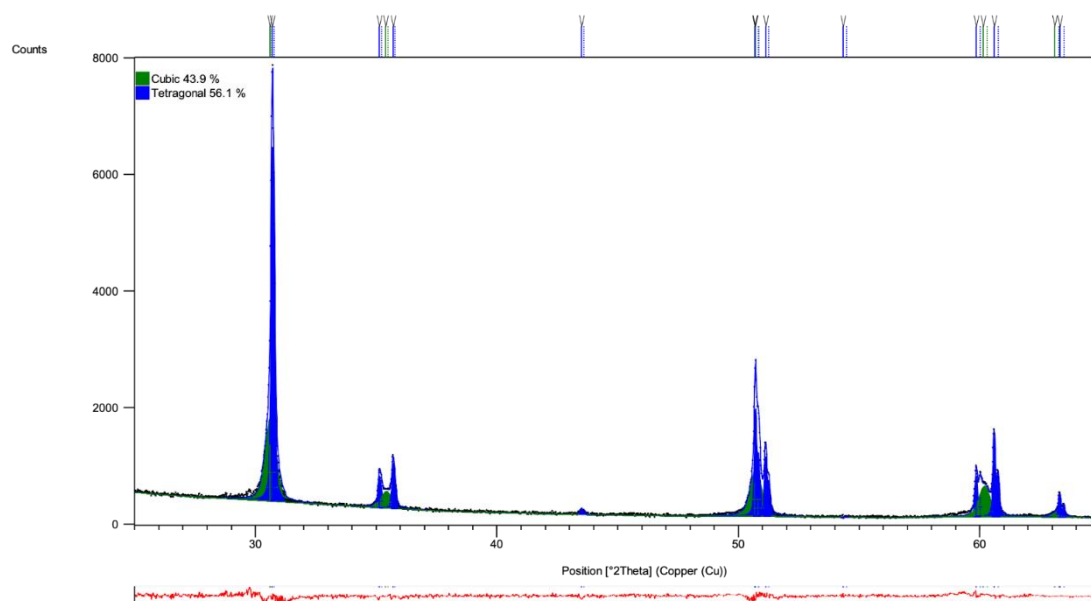
Rendgenska difrakcija praha (PXRD) korištena je za određivanje faznog sastava i) poliranih uzoraka nakon testiranja mikrotvrdoće i ii) nepoliranih uzoraka. Na slikama su vidljive različite faze ZrO_2 , međutim mali dodaci, pigmenti i dopadni nisu vidljivi. Iz slika se može zaključiti da je materijal visoko kristaličan što je i za očekivati jer je siniteriran na 1500 °C. Udjeli faza u Y-TZP materijalima su određeni Rietveldovom metodom i rezultati su pokazani u Tablici 6 i Slikama 27-35. Također, u Tablici 6 dane su i promjene u (%) fazama što omogućuje lakšu obradu podataka. Slike 27-35 prikazuju difrakcijske slike različitih Y-TZP materijala.

Uslijed poliranja nastaje monoklinska faza što je vidljivo iz Tablice 6. Također, nakon poliranja dolazi do smanjenja kubne faze i rasta tetragonske faze. Međutim, vrlo je vjerojatno da su to površinske modifikacije materijala koje ne bi trebale imati utjecaj na sveobuhvatna svojstva dentalnih materijala. Nastanak monoklinske faze na površini bi mogao rezultirati sličnim površinskim svojstvima materijala.

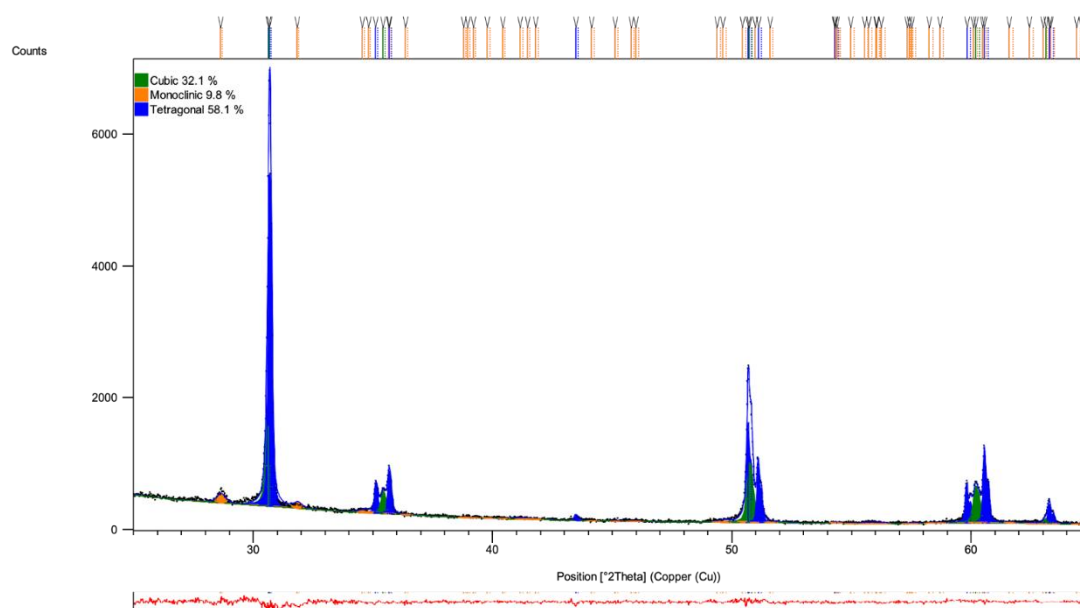
Tablica 6. Fazni sastav ispitivanih poliranih i nepoliranih uzoraka u obliku štapića određen je metodom rendgenske difrakcije praha (PXRD). Promjena (%) je izračunata prema formuli: $\text{Promjena (\%)} = (\text{polirani} - \text{nepolirani}) / \text{nepolirani} \times 100 \%$.

Uzorak	Faza	Polirani	Nepolirani	Promjena (%)
S	c-ZrO ₂ (%)	32.1	43.9	-26.9
	t-ZrO ₂ (%)	58.1	56.1	3.6
	m-ZrO ₂ (%)	9.8	0	-
I	c-ZrO ₂ (%)	31.8	53.5	-40.6
	t-ZrO ₂ (%)	57.3	46.5	23.2
	m-ZrO ₂ (%)	10.8	0	-
K	c-ZrO ₂ (%)	49.3	34.0	45
	t-ZrO ₂ (%)	39.9	66.0	-39.6
	m-ZrO ₂ (%)	10.8	0	-
IK	c-ZrO ₂ (%)	20.3	32.1	-36.8
	t-ZrO ₂ (%)	74.4	67.9	9.6
	m-ZrO ₂ (%)	5.3	0	-

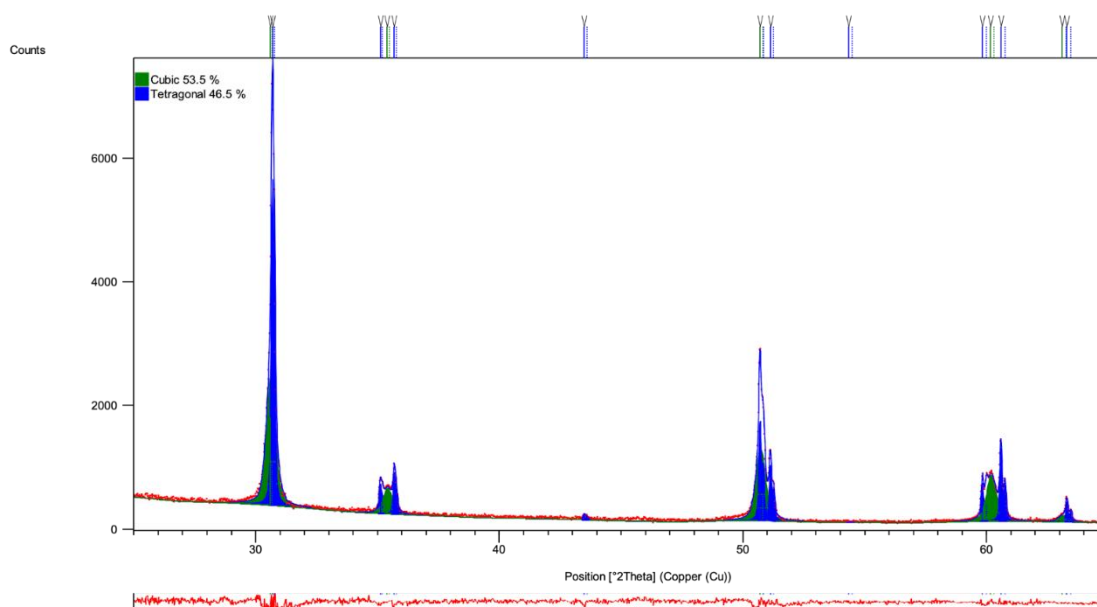
S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT; m-ZrO₂- monoklinska faza cirkonijeva oksida; t- ZrO₂- tetragonska faza cirkonijeva oksida; c- ZrO₂- kubna faza cirkonijeva oksida.



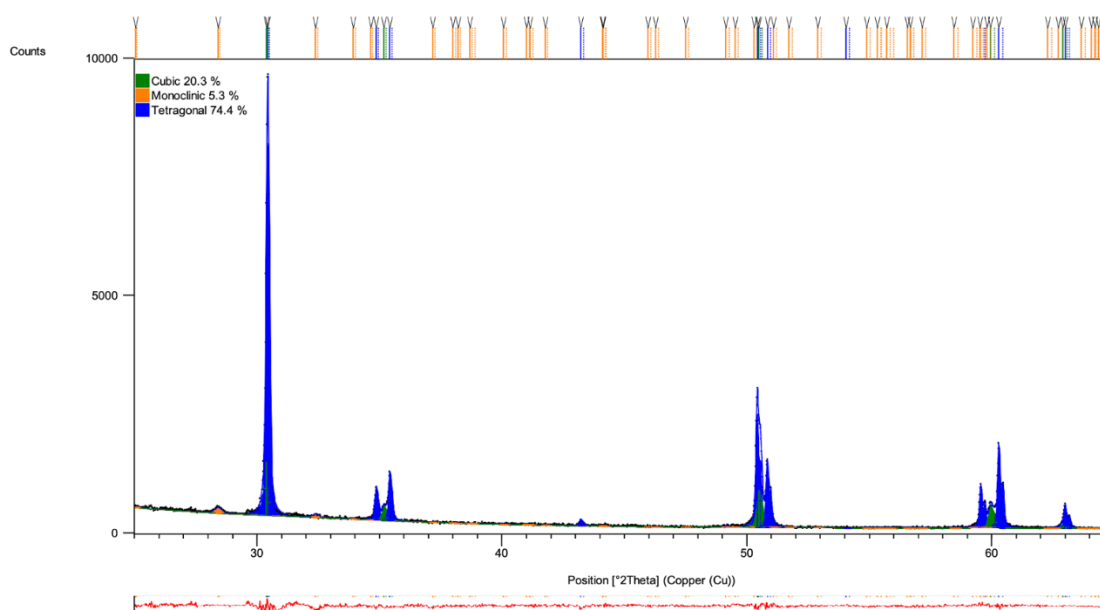
Slika 27. PXRD difraktogram nopoliranog uzorka S. S- CERCON ht ML.



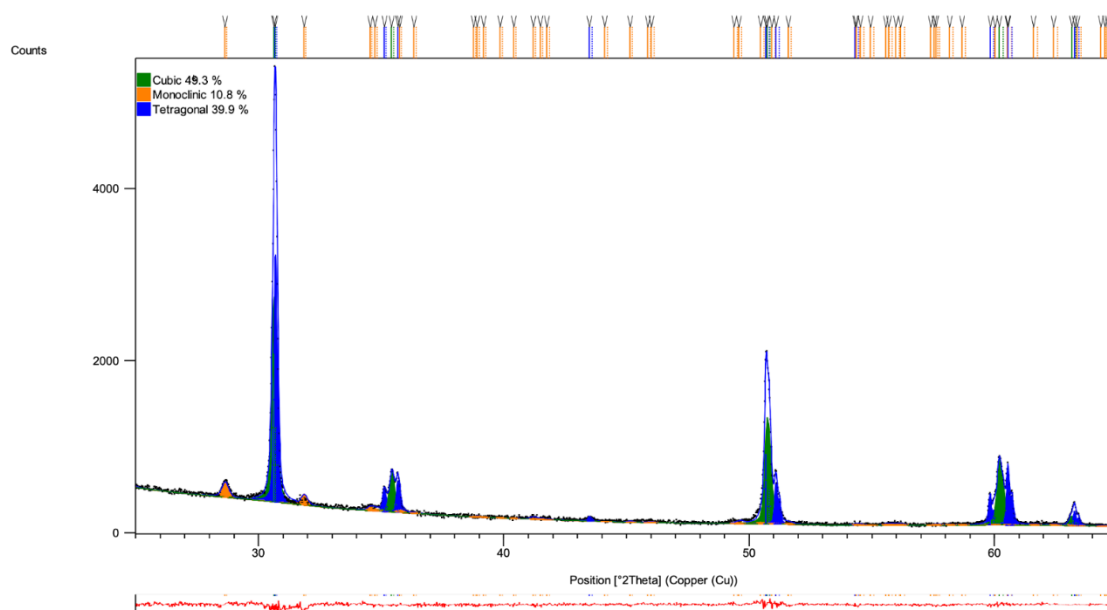
Slika 28. PXRD difraktogram poliranog uzorka S. S- CERCON ht ML.



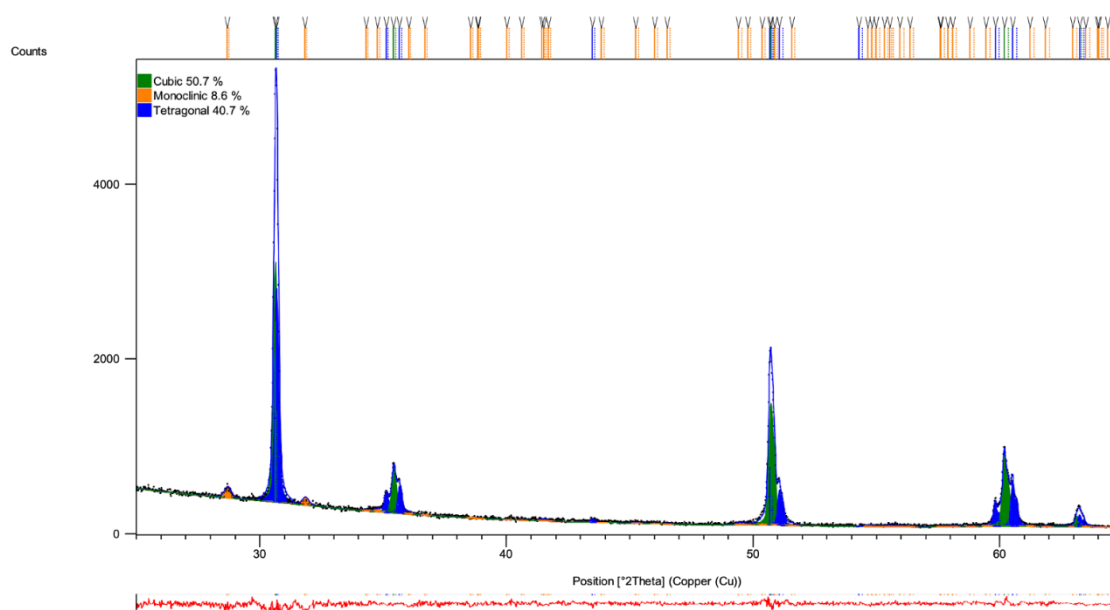
Slika 29. PXRD difraktogram nepoliranog uzorka I. I- ZirCAD Prime.



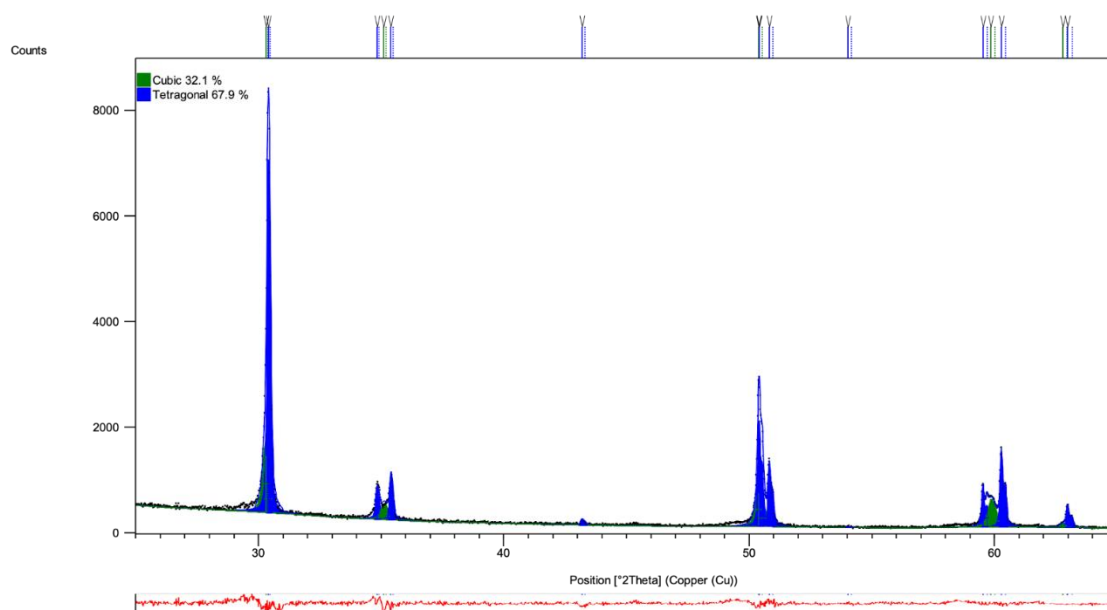
Slika 30. PXRD difraktogram poliranog uzorka I. I- ZirCAD Prime.



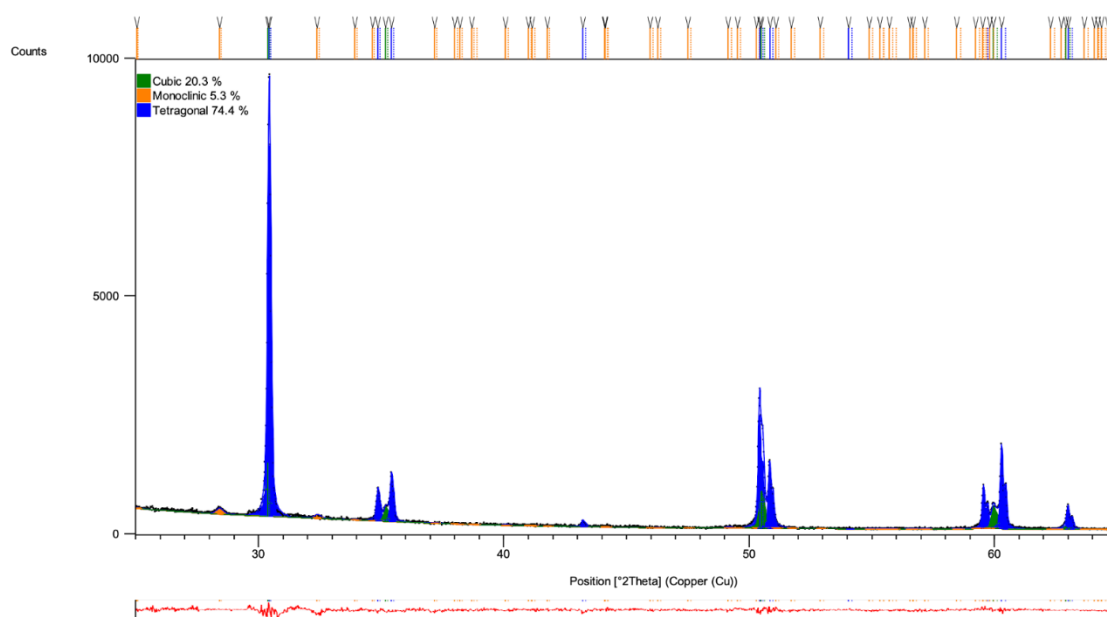
Slika 31. PXRD difraktogram nepoliranog uzorka K. K- Katana ZIRCONIA YML.



Slika 32. PXRD difraktogram poliranog uzorka K. K- Katana ZIRCONIA YML.



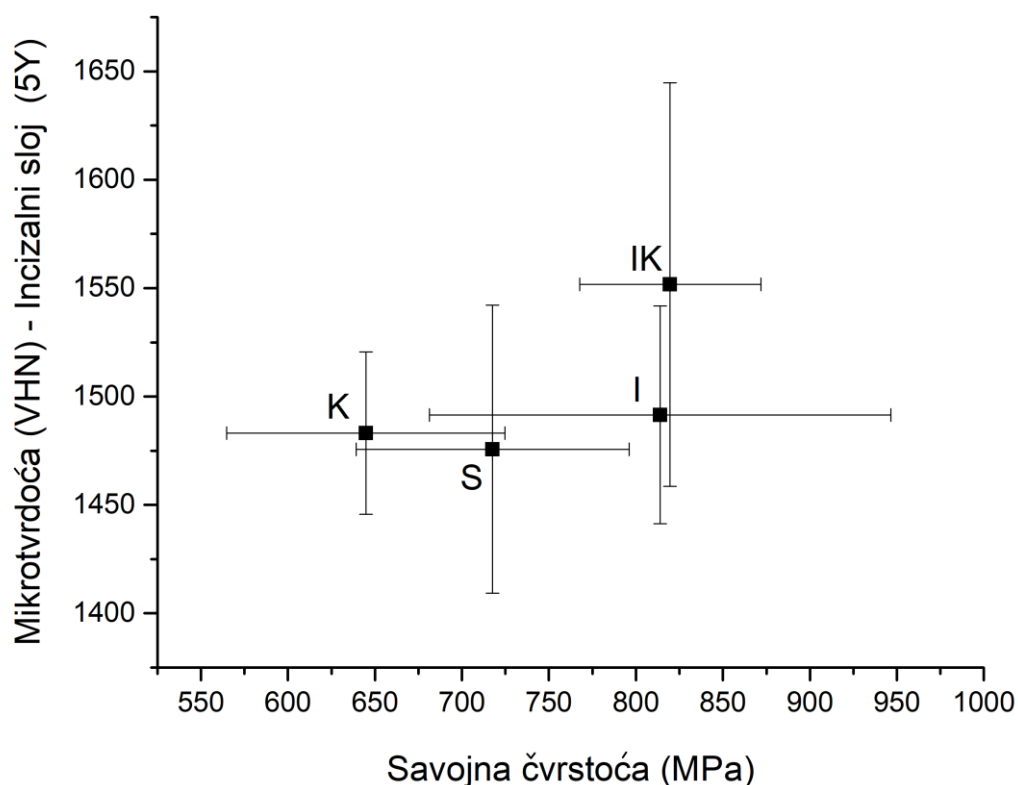
Slika 33. PXRD difraktogram nepoliranog uzorka IK. IK- ZirCAD LT.



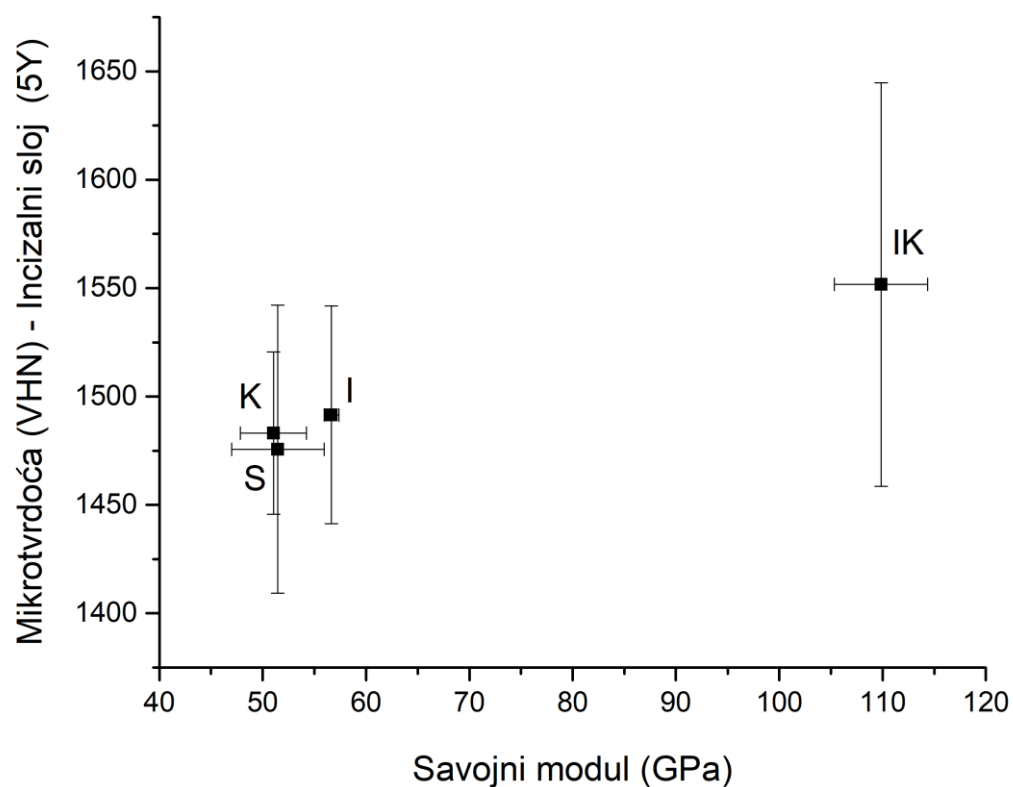
Slika 34. PXRD difraktogram poliranog uzorka IK. IK- ZirCAD LT.

4.2.3 Korelacija makromehaničkih i mikromehaničkih svojstava u različitim slojevima materijala

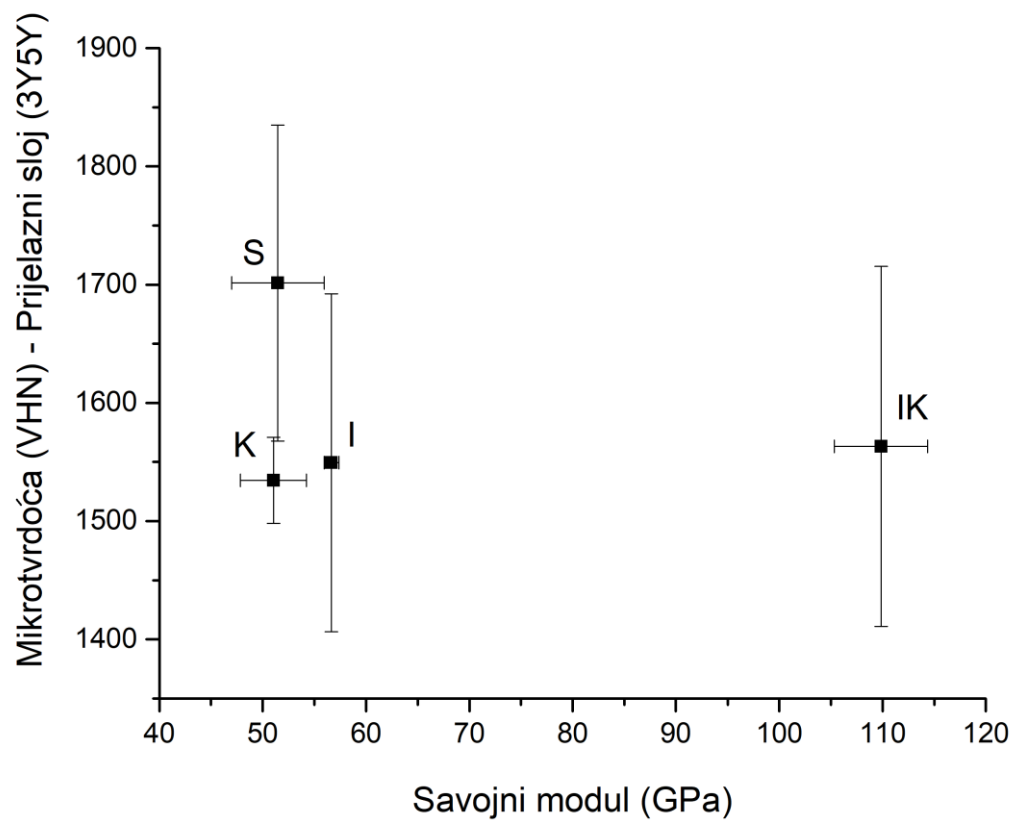
Dijagrami raspršenja pokazuju da kontrolni materijal u incizalnom i cervikalnom sloju postiže najviše vrijednosti makromehaničkih (savojna čvrstoća, savojni modul) i mikromehaničkih (mikrotvrdoća) svojstava, dok se u prijelaznom sloju kontrolni materijal manje izdvaja od ostalih materijala. Relativni položaji materijala K, S i I razlikuju se ovisno o analiziranom sloju i promatranoj varijabli, stoga nisu dosljedni na svim dijagramima raspršenja. Međupovezanost makromehaničkih i mikromehaničkih pokazatelja općenito nije statistički značajna; jedinu iznimku predstavlja par mikrotvrdoća/savojni modul u incizalnom sloju, gdje Pearsonova korelacijska analiza daje formalno značajan rezultat, međutim takav je rezultat uvjetovan izraženim klasteriranjem triju ispitivanih materijala u odnosu na kontrolni. Stoga se korelacije između makromehaničkih i mikromehaničkih svojstava mogu smatrati statistički neznačajnima (Slika 35-40).



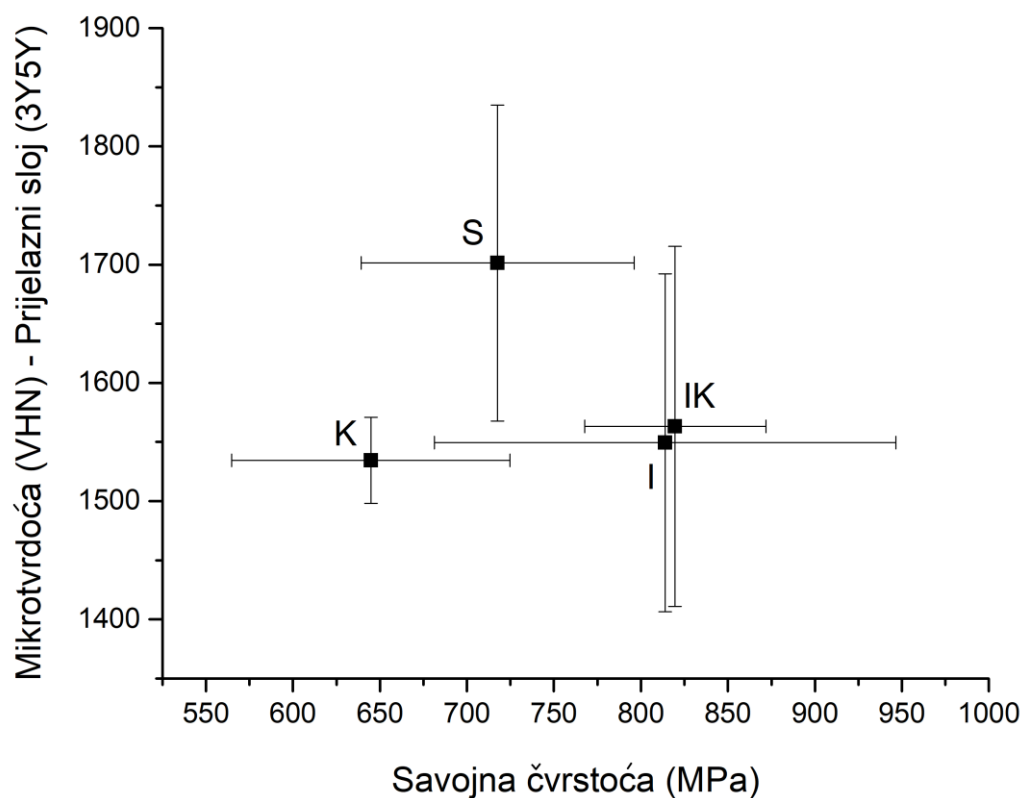
Slika 35. Dijagram raspršenja za savojnu čvrstoću i mikrotvrdoću incizalnog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.



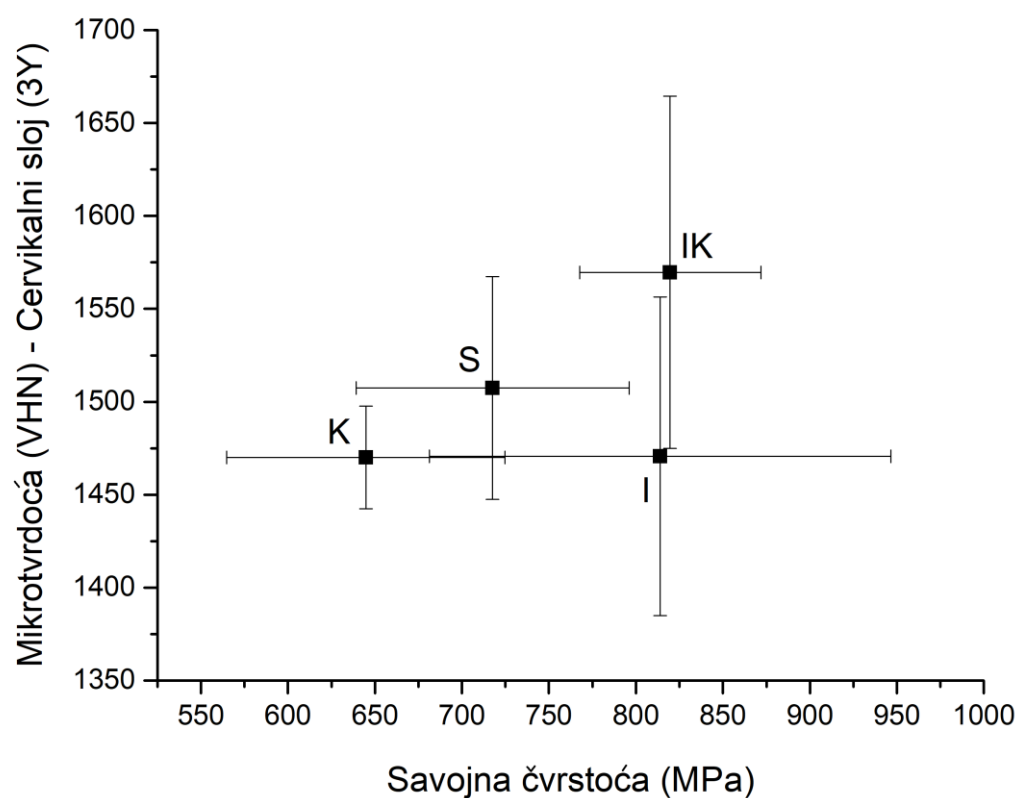
Slika 36. Dijagram raspršenja za savojni modul i mikrotvrdoću incizalnog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.



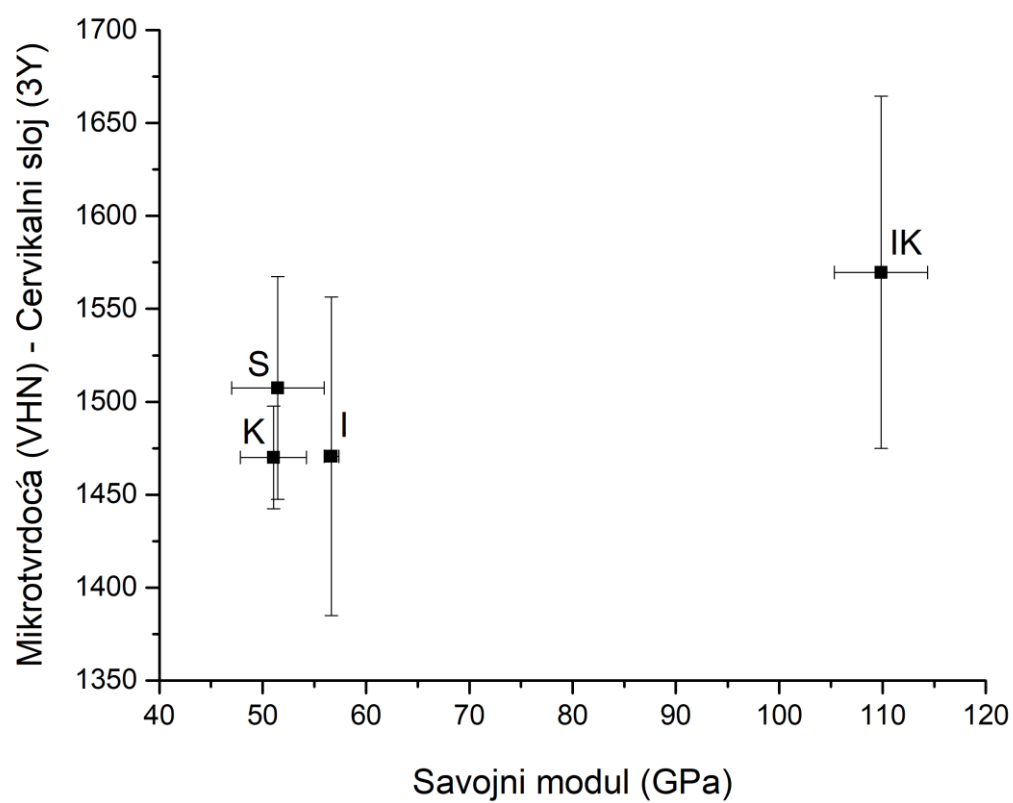
Slika 37. Dijagram raspršenja za savojni modul mikrotvrdoću prijelaznog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.



Slika 38. Dijagram raspršenja za savojnu čvrstoću i mikrotvrdoću prijelaznog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.



Slika 39. Dijagram raspršenja za mikrotvrdoću incizalnog sloja. S- CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.



Slika 40. Dijagram raspršenja za savojni modul i mikrotvrdoću cervikalnog sloja. S-CERCON ht ML; I- ZirCAD Prime; K- Katana ZIRCONIA YML; IK- ZirCAD LT.

Cilj ovog komparativnog in vitro istraživanja bio je procijeniti mehanička svojstva tri različite višeslojne cirkonij-oksidge keramike: ZirCAD Prime (I), CERCON ht ML (S) i Katana ZIRCONIA YML (K). Za svaki je materijal izmjerena savojna čvrstoća i modul elastičnosti, dok su mikrostruktura i fazni sastav analizirani pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) i rendgenskom difrakcijom praha (engl. Powder X-ray Diffraction, PXRD). Budući da su ispitivani materijali pokazali različita mehanička, morfološka i strukturna svojstva, nulta hipoteza može se odbaciti.

Najviša savojna čvrstoća zabilježena je za materijal I, a slijede materijali S i K. Dobiveni rezultati pokazuju da porast udjela tetragonske faze cirkonijeva oksida ($t\text{-ZrO}_2$) doprinosi povećanju savojne čvrstoće. Naša opažanja u skladu su s prethodnim istraživanjima koja su također pokazala da veći udio $t\text{-ZrO}_2$ faze rezultira većom savojnom čvrstoćom u Y-TZP keramikama (60,61).

S druge strane, povećanje udjela stabilizatora Y_2O_3 dovodi do većeg udjela kubne faze ($c\text{-ZrO}_2$) što općenito smanjuje savojnu čvrstoću materijala (23). Usporedbom tri različite višeslojne cirkonij-oksidge keramike u ovom istraživanju utvrđene su statistički značajne razlike u vrijednostima savojne čvrstoće u odnosu na kontrolnu skupinu (Slika 12). Također, Tablica 3 prikazuje da dodatak Y^{3+} iona utječe na promjenu faznog sastava Y-TZP keramike. Savojna čvrstoća materijala I ostaje veća u odnosu na S i K, što sugerira da i tehnološki postupak obrade i sastav materijala značajno utječu na njegova mehanička svojstva (62–64).

Uzorak I je pokazao najvišu izmjerenu savojnu čvrstoću od 879,42 MPa, što se pripisuje najvećem udjelu $t\text{-ZrO}_2$ faze. Ta vrijednost je manja od one koju navodi proizvođač (1200 MPa; Ivoclar Vivadent, 2019). Vjerojatno je da je ta deklarirana vrijednost dobivena za dentinski sloj (3Y-TZP) pomoću dvoosnog ispitivanja savojne čvrstoće koje obično daje veće vrijednosti u usporedbi s ispitivanjem u tri točke korištenom u ovom istraživanju (65).

U testiranju savojne čvrstoće u tri točke uzorci u obliku štapića opterećuju se centralno, pri čemu je maksimalna vlačna napetost koncentrirana na donjoj strani štapića i između njezinih krajeva. Ta područja često sadrže površinske defekte koji mogu nastati tijekom CAD/CAM izrade uzoraka, a koji mogu potaknuti inicijaciju pukotina i posljedično lom. Rezultati ovog tipa istraživanja ovise o različitim varijablama, uključujući eksperimentalnu postavu, parametre testiranja i samu metodu ispitivanja (66).

Glodanje i priprema površine imaju posebno izražen utjecaj na savojnu čvrstoću ispitivanih keramičkih materijala koji su već oslabljeni oštećenjima nastalim tijekom obrade (67). Inokoshi i sur. su utvrdili da uspostava ravnoteže između mikrostrukturnih pukotina i tlačne napetosti na

površini, nastalih tijekom transformacije iz tetragonske u monoklinsku fazu, određuje čvrstoću cirkonij-oksida nakon pjeskarenja s Al_2O_3 česticama (33). Uzimajući sve navedeno u obzir proizlazi da su varijacije u podacima (npr. standardne devijacije) u ovom istraživanju rezultat utjecaja različitih eksperimentalnih čimbenika.

Vrijednosti modula elastičnosti i modula rezilijencije za uzorke S i K bile su značajno niže u odnosu na uzorak I, što ukazuje da su ti materijali manje kruti i elastični (Slika 13). Veći modul rezilijencije označava veću sposobnost materijala da apsorbira energiju po jedinici volumena bez trajne deformacije, dok modul elastičnosti definira sklonost materijala savijanju pod primijenjenom silom. Povećana fleksibilnost i rezilijencija materijala I vidljiva je i u rezultatima analize načina loma. Kombinacija povećane fleksibilnosti i krutosti zabilježene kod uzorka I čini taj materijal prikladnim za izradu dentalnih krunica.

U ovom istraživanju analiza mikrostrukture i kvantifikacija cirkonij-oksidnih faza otkrili su razlike u veličini zrna i udjelu faza za različite slojeve materijala. U izravnoj usporedbi SEM snimaka (Slika 15) materijala može se uočiti da se veličina zrna i udio kubne faze postupno smanjuju od caklinskog sloja (5Y-TZP) prema dentinskom sloju (3Y-TZP) (Tablica 3). Sloj 5Y-TZP i prijelazna zona koja graniči s njime sadrže veći udio kubne faze i veću prosječnu veličinu zrna u odnosu na 3Y-TZP sloj. 5Y-TZP općenito ima najveću veličinu zrna što je u skladu s nalazima iz drugih istraživanja (68,69). Kod svih ispitivanih materijala S, I i K, veličina zrna u 3Y-TZP sloju bila je manja u usporedbi s 5Y-TZP slojem.

Srednji slojevi između 3Y-TZP uzoraka (S3, I3 i K3) i mjesta loma (S2, I2 i K2) pokazali su sličnu morfologiju koja se sastoji od manjih i većih zrna (Slika 15). Morfologija uzoraka I2 i S2 vrlo je slična onoj u I3 i S3, bez značajnih promjena u veličini zrna, dok uzorci K2 i K3 pokazuju zrna različitih dimenzija što ukazuje na razliku u sastavu odnosno na udio Y^{3+} iona. Uzorak K2 ima veća zrna od I2 što sugerira da su ti uzorci pukli na mjestima s različitim omjerima kubne i tetragonske faze (Slika 15). Veća zrna, karakteristična za 5Y-TZP materijal (S1, I1 i K1), bila su vidljiva i na mjestu loma, što ukazuje na to da se međusobno povezane zone 3Y-TZP i 5Y-TZP materijala prostiru kroz slojeve (oznake 1, 2 i 3). Ovi nalazi u skladu s informacijama koje navodi proizvođač, prema kojima je caklinski sloj sastavljen od 5Y-TZP, dok je dentinski sloj izrađen od 3Y-TZP (22).

Kao što je prikazano na Slici 15, veličina zrna svakog uzorka postupno se povećava s porastom sadržaja Y^{3+} iona (Tablica 4), a taj je učinak dodatno prikazan na slici 18. Uzorci označeni brojem 3 imaju najniži sadržaj Y^{3+} iona i najmanju veličinu zrna, dok uzorci označeni brojem

I sadrže najveću količinu Y^{3+} iona i imaju najveća zrna. Ovi uzorci štapića smatraju se višeslojnim zbog promjenjivih količina Y^{3+} , što utječe na prozirnost, kao i na mehanička, strukturna i morfološka svojstva materijala. Kontrolnu skupinu (IK) čine uzorci od 3Y-TZP keramike s približno jednakom veličinom zrna na incizalnom, cervikalnom dijelu i na mjestu loma (Slika 19).

Varijacije u čvrstoći ispitivanih Y-TZP materijala pripisuju se promjenama koncentracije Y^{3+} iona kroz različite slojeve, što rezultira različitim faznim sastavima Y-TZP keramike (Tablica 5). Rietveldova analiza pokazala je porast udjela kubne faze (c- ZrO_2) od dentinskog prema caklinskom sloju, što je u skladu s prethodnim istraživanjima (22,34). Uzorci 3Y-TZP materijala (S3, I3 i K3) pokazali su najveći udio tetragonske faze (t- ZrO_2), dok su slojevi 5Y-TZP (S1, I1 i K1) sadržavali najmanji udio te faze.

Identifikacija faza potvrdila je da svi proizvođači za površinske slojeve (caklinske) koriste 5Y-TZP (s višim sadržajem Y^{3+} iona), dok se slojevi dentina sastoje od 3Y-TZP (s nižim udjelom Y^{3+} iona). PXRD analiza je pokazala da međuslojevi sadrže individualne mješavine 3Y-TZP i 5Y-TZP materijala. Općenito, rezultati PXRD analize ukazuju na to da povećanje sadržaja Y^{3+} iona povećava udio kubne faze (c- ZrO_2), uz istodobno smanjenje udjela tetragonske faze (t- ZrO_2), što objašnjava razlike u mehaničkim svojstvima kroz različite slojeve.

Kvantitativna analiza faznog sastava pokazala je da svi Y-TZP uzorci (Tablica 5), posebno oni označeni brojevima 2 i 3 pretežno sadrže t- ZrO_2 fazu. Svi uzorci bili su sinterirani kako bi se postigla stabilna kombinacija t- i c- ZrO_2 faza karakteristična za Y-TZP keramike dobivene dodatkom Y^{3+} iona. PXRD analiza pokazala je da uzorci K1 i S1 sadrže sličan i najveći udio kubne faze cirkonijeva oksida – 60,8 % odnosno 56,4 % – što odgovara karakteristikama 5Y-TZP materijala. Uzorak I3 sadržavao je najveći udio tetragonske faze, u skladu s njegovim 3Y-TZP sastavom. Fazni sastav uzorka K2 (koji odgovara međusloju ili mjestu loma) pokazao je uravnotežen omjer t- ZrO_2 i c- ZrO_2 faza (47,3 % i 52,7 %). Kod uzoraka I2 i I3 udio t- ZrO_2 faze bio je gotovo identičan, što je također primijećeno i u uzorcima S2 i S3. Ova opažanja upućuju na to da su mjesta loma uzoraka I2 i S2 imala jednak fazni sastav kao dentinski slojevi u uzorcima I3 i S3. Ova stabilna višeslojna struktura Y-TZP materijala (Tablica 1) rezultirala je porastom rezidualnih tlačnih naprezanja tijekom procesa sinteriranja, što je dovelo do povećane otpornosti na stvaranje pukotina, veće lomne čvrstoće i bolje mehaničke otpornosti cirkonij-oksida. Navedeni zaključci su u skladu s rezultatima drugih studija (70–72).

Zanimljivo je da je materijal I pokazao najveći udio tetragonske faze (Tablica 5), najmanju veličinu zrna (Slika 15) i najveću savojnu čvrstoću (Slika 12). U skladu s ranijim istraživanjima, ovi rezultati potvrđuju korelaciju između sadržaja Y^{3+} iona i savojne čvrstoće. Navedeni nalazi u skladu su s prethodnim studijama koje su pokazale da promjena u sadržaju Y^{3+} iona dovodi do različitih omjera c-ZrO₂ i t-ZrO₂ faza, a time i do razlika u savojnoj čvrstoći (35,52,73).

U ovom istraživanju utvrđene su statistički značajne razlike u vrijednostima modula elastičnosti između analiziranih višeslojnih Y-TZP materijala. Najveći modul elastičnosti zabilježen je kod uzorka I ($56,64 \pm 0,71$ GPa), što ukazuje na veću krutost u odnosu na materijale S ($51,46 \pm 4,48$ GPa) i K ($51,04 \pm 3,20$ GPa). Rezultati Tukeyjevog HSD post hoc testa potvrdili su da su razlike između uzorka I i preostala dva materijala statistički značajne ($p < 0,001$), što sugerira da je materijal I u većoj mjeri otporan na elastičnu deformaciju pod djelovanjem mehaničkog opterećenja.

Povećana krutost može se tumačiti kao korisna osobina u kliničkom smislu, jer omogućuje ravnomjerniju raspodjelu žvačnih sila i smanjuje rizik od trajne deformacije restauracije, osobito u područjima visoke okluzijske opterećenosti, poput stražnjih zuba. Međutim, treba uzeti u obzir da povećana krutost istovremeno može smanjiti sposobnost materijala da apsorbira udarna opterećenja, što može pogodovati razvoju mikropukotina, osobito u prisutnosti defekata uzrokovanih tijekom obrade materijala ili uslijed kliničke upotrebe.

Osim toga, značajno veći modul elastičnosti u kontrolnoj skupini IK ($109,85 \pm 4,51$ GPa), koja predstavlja monolitnu 3Y-TZP keramiku, dodatno potvrđuje povezanost između faznog sastava i mehaničkih svojstava. Ovi nalazi ukazuju na to da prisutnost višeg udjela tetragonske faze u monolitnom 3Y-TZP rezultira većom krutosti, što je u skladu s ranijim istraživanjima (4,21,74). Usporedbom s višeslojnim materijalima, može se zaključiti da prijelazi između slojeva s različitim udjelima Y₂O₃ i faznim sastavima (npr. od 3Y-TZP prema 5Y-TZP) rezultiraju smanjenjem ukupnog modula elastičnosti zbog povećanog udjela kubne faze i većih zrna, koja smanjuju sposobnost materijala da se odupre savijanju (23). S obzirom na navedeno, optimalan izbor materijala mora uzeti u obzir kliničku situaciju: materijali s višim modulom elastičnosti poput I prikladniji su za stražnje restauracije gdje su dominantna tlačna opterećenja, dok bi materijali s nešto manjom krutosti mogli biti korisniji u prednjem segmentu, gdje su potrebna bolja estetska svojstva i otpornost na udarne sile.

Modul rezilijencije (RM), koji predstavlja sposobnost materijala da apsorbira mehaničku energiju unutar elastičnog područja bez trajne deformacije, pokazao se korisnim pokazateljem ukupne mehaničke otpornosti i dugoročne izdržljivosti dentalnih materijala. U ovom istraživanju, najveću vrijednost RM-a pokazao je uzorak I ($5,99 \pm 0,71$), dok su uzorci S ($5,10 \pm 4,48$) i K ($4,14 \pm 3,20$) imali slične, ali nešto niže vrijednosti. Kontrolni uzorak IK, koji predstavlja monolitni 3Y-TZP materijal, pokazao je najnižu vrijednost RM-a ($3,07 \pm 4,51$).

Ovi nalazi upućuju na to da je materijal I sposobniji apsorbirati energiju bez nastanka trajnih deformacija, što je posebno važno u uvjetima dinamičkog opterećenja u oralnoj šupljini, poput žvakanja ili bruksizma. Viša vrijednost RM-a često je povezana s većom gustoćom i manjom poroznošću, što u konačnici doprinosi boljoj otpornosti na širenje pukotina i usporavanju starenja materijala, kako navode Zhang i sur. (4).

Smanjene vrijednosti RM-a zabilježene kod monolitne 3Y-TZP keramike (IK) mogu se pripisati većoj krutosti i nižoj sposobnosti elastične deformacije, što potvrđuje tvrdnje Chevaliera da veća krutost može rezultirati nižom rezilijentnošću (75). Suprotno tome, višeslojni materijali sa slojevima s većim udjelom 5Y-TZP (kao što je uzorak I) pokazuju povoljniji omjer elastičnosti i apsorpcije energije.

Prethodne studije ukazale su na važnost RM-a kao prediktivnog faktora dugotrajne funkcionalnosti dentalnih nadomjestaka, osobito kod materijala koji su podložni mikropukotinama i termičko-mehaničkom stresu (9). U tom kontekstu, uzorak I pokazuje najuravnoteženiji odnos krutosti i elastične deformabilnosti, čime se ističe kao najsigurniji izbor za restauracije izložene kombinaciji statičkih i dinamičkih opterećenja.

Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće po Vickersu pokazali su vrijednosti u rasponu od $1470,0 \pm 27,7$ VHN do $1701,3 \pm 133,5$ VHN, ovisno o sloju i vrsti materijala. Zabilježen je uski raspon vrijednosti među svim uzorcima, osobito kod višeslojnih materijala (Slika 20), što ukazuje na ujednačenu otpornost na plastičnu deformaciju. Ovaj nalaz je u skladu s opažanjima iz literature; I3 navode da nema značajne razlike u mikrotvrdoći između 3Y i 5Y-TZP uzoraka (4).

Na Slici 21 prikazana je SEM snimka (povećanje 2.500x) otiska Vickersove piramide u uzorku štapića izrađenom od materijala ZirCAD Prime. Otisak prikazuje jasno definirane, oštre rubove,

što potvrđuje visoku tvrdoću materijala. Izostanak izraženog izdizanja materijala oko otiska karakterističan je za krhke materijale s ograničenom plastičnošću (54).

Inherentna krhkost cirkonijevog - oksida ublažena je njegovom sposobnošću da pod djelovanjem naprezanja prolazi kroz faznu transformaciju poznatu kao mehanizam ojačanja transformacijom, koji značajno doprinosi otpornosti materijala na lom (14). Ova „pseudoplastičnost” smatra se poželjnom u dentalnim primjenama jer omogućuje cirkonij-oksidskim nadomjescima da učinkovito podnose mehanička opterećenja u usnoj šupljini.

Unatoč homogenosti između materijala naša analiza pokazala je da unutar pojedinih višeslojnih uzoraka postoje statistički značajne razlike između slojeva. Konkretno, prijelazni slojevi (3Y/5Y) kod S i K pokazali su višu mikrotvrdoću u odnosu na incizalne i cervikalne slojeve ($p < 0,001$), dok su I i IK pokazali ravnomjernu raspodjelu mikrotvrdoće kroz sve slojeve.

Ova pojava može se objasniti mikrostrukturnim varijacijama u zonama prijelaza između tetragonske i kubne faze cirkonijeva oksida. Lokalizirana rezidualna naprezanja, razlike u veličini zrna i fazna distribucija mogu rezultirati većom otpornošću na utiskivanje u prijelaznom sloju, što potvrđuju i novija istraživanja (76).

Vrijednosti mikrotvrdoće zabilježene u ovom istraživanju bile su više u odnosu na neke prethodno objavljene studije, što se može pripisati razlikama u metodologiji, uključujući različite mjerne jedinice, udio Y_2O_3 te sinterirajuće parametre (77,78). Primjena translucenog cirkonijevog - oksida s većim udjelom itrijeva oksida (4,5–6,0 %) također može pridonijeti različitim mehaničkim svojstvima.

Branco i sur. te Harrer i sur. pokazali su da uzorci izrađeni aditivnom tehnologijom (AM) imaju niže vrijednosti tvrdoće, neovisno o orijentaciji uzorka (66,79). Ova opažanja potvrđuju važnost standardizacije eksperimentalnih uvjeta prilikom usporedbe rezultata različitih istraživanja.

Temperatura sinteriranja ima značajan utjecaj na mikrotvrdoću. Alfahed i Alayad izvijestili su da se najviše vrijednosti mikrotvrdoće postižu nakon sinteriranja na 1450 °C što potvrđuje i rezultate u ovom istraživanju (80). Osim toga, način završne obrade (poliranje prije ili nakon sinteriranja) može dodatno utjecati na površinska svojstva, što su pokazali Schatz i sur. (81)

U kliničkom smislu veća mikrotvrdoća može značiti bolju otpornost na trošenje, ali i povećan rizik od abrazije zubi antagonista, osobito kod anteriornih restauracija (Heintze i sur.) (82).

Stoga je od ključne važnosti uzeti u obzir ravnotežu između mehaničke otpornosti i biokompatibilnosti.

Rezultati ukazuju na to da mikrotvrdoća slojevitih Y-TZP materijala nije isključivo određena faznim sastavom, već i interakcijom brojnih faktora poput mikrostrukture, tehnologije obrade i sinteriranja. Potrebna su daljnja istraživanja kako bi se dodatno razjasnio utjecaj ovih čimbenika na performanse dentalnih materijala u stvarnim kliničkim uvjetima.

Rezultati rendgenske difrakcije praha (PXRD) prikazani u tablici 6 ukazuju na značajne promjene u faznom sastavu Y-TZP materijala nakon poliranja. U nepoliranim uzorcima, dominantna je bila tetragonalna faza u uzorcima S i IK, dok je u uzorcima I i K prevladavala kubna faza, bez prisutnosti monoklinske faze. Ovakav sastav je očekivan s obzirom na deklarirani udio Y_2O_3 i tipične raspodjele faza kod višeslojnih i monolitnih materijala (4,21,75).

Nakon poliranja uzoraka PXRD analiza je pokazala pojavu monoklinske faze ($m-ZrO_2$) u svim ispitivanim materijalima. Ova transformacija najvjerojatnije je rezultat mehaničkog stresa induciranog tijekom procesa poliranja, koji može potaknuti transformaciju iz tetragonske u monoklinsku fazu, poznatu kao transformacijsko naprezanje (17,75). Ova pojava je naročito izražena kod materijala sa značajnim udjelom 3Y-TZP koji je skloniji ovoj vrsti transformacije zbog nižeg udjela stabilizatora (83,84).

Poliranje je općenito rezultiralo smanjenjem kubne faze i povećanjem tetragonalne faze, što je uočeno kod većine uzoraka. U uzorcima I i IK, kubna faza je smanjena za otprilike 39 % i 37 %, dok je istovremeno zabilježeno povećanje tetragonalne faze za 20 % u uzorku I i 9 % u uzorku IK. Ovi nalazi upućuju na to da je poliranje dovelo do reorganizacije faznog sastava, vjerojatno putem lokalne nestabilnosti kubne faze i transformacije u metastabilnu tetragonalnu fazu, nakon čega je dio te faze prešao u monoklinsku (85–88).

Zanimljivo je da je uzorak K pokazao povećanje udjela kubne i smanjenje tetragonalne faze što može ukazivati na više intenzivnih površinskih transformacija ili manju stabilnost mikrostrukture u odnosu na ostale ispitivane materijale. S obzirom na to da je K višefazni materijal s izraženim prijelaznim slojevima, moguće je da je heterogena mikrostruktura rezultirala nepravilnom transformacijom i višim udjelom monoklinske faze nakon poliranja.

Poliranje je rezultiralo relativno ujednačenom površinskom morfologijom, ali brazde nastale tijekom obrade bile su izraženije u slojevima s većim udjelom Y^{3+} tj. kod 5Y-TZP slojeva (Slike

23f, 24f, 25f). To ukazuje na nižu površinsku tvrdoću i veću osjetljivost tih slojeva na mehaničku obradu. Kod uzorka IK, koji je imao najmanji udio Y^{3+} i najmanju veličinu zrna u 3Y-TZP sloju pojava brazda nakon poliranja je bila minimalna što je u skladu s najvišim vrijednostima tvrdoće zabilježenim za ovaj materijal.

Nedostatak monoklinske faze u nepoliranim uzorcima dodatno potvrđuje da proces obrade, uključujući brušenje, glodanje i poliranje, izravno utječe na faznu stabilnost površinskog sloja cirkonij oksidne keramike. Prema Vila-Nova i sur. i Inokoshi i sur., transformacija iz tetragonske u monoklinsku fazu može narušiti površinsku otpornost na pucanje i ubrzati mehaničku degradaciju tijekom funkcije u usnoj šupljini (89,90). Određena količina monoklinske faze može, paradoksalno, doprinijeti mehaničkoj žilavosti putem mehanizma zatvaranja pukotina (*transformation toughening*), ovisno o raspodjeli i dubini zahvaćenosti.

U kliničkom kontekstu rezultati PXRD analize ukazuju na važnost kontroliranog poliranja i pažljivog rukovanja višeslojnim cirkonskim materijalima kako bi se ograničila transformacija faza koja može utjecati na dugoročnu mehaničku stabilnost i estetiku restauracija.

Uočene razlike moguće je pripisati varijacijama u:

- a) sastavu materijala (npr. dodatka udjela itrija, pigmenata i različitih aditiva),
- b) proizvodnim postupcima uzoraka (npr. parametrima sinteriranja ili tehnikama izrade poput glodanja u usporedbi s 3D printom) kao i različitim procesima prilikom proizvodnje ispitivanih materijala,
- c) uvjetima ispitivanja (npr. stupnju poliranja, primijenjenom opterećenju, vremenu zadržavanja opterećenja ili korištenoj metodi mjerenja).

Posebno je potrebno istaknuti da veličina zrna značajno utječe na mikrotvrdoću; manja zrna obično rezultiraju višim vrijednostima tvrdoće zbog povećane otpornosti na deformaciju na granicama zrna. Osim toga, opaženo je da zrnasta struktura ima ključnu ulogu u dugotrajnoj mehaničkoj učinkovitosti materijala.

Stoga bi buduća istraživanja trebala težiti standardizaciji navedenih varijabli, posebice veličine zrna, kako bi se omogućile izravnije usporedbe među studijama (23). Također, važno je istaknuti ograničenja ovog istraživanja, uključujući prethodno spomenute razlike u svojstvima materijala i proizvodnim postupcima, koje su utjecale na dobivene rezultate.

Ta ograničenja upućuju na potrebu za daljnjim istraživanjem kako bi se u potpunosti razumjela složena međudjelovanja ovih čimbenika.

Rezultati dobiveni skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i rendgenskom difrakcijom praha (PXRD) omogućili su dublje razumijevanje strukturno-mehaničkih odnosa u višeslojnim cikorijским materijalima stabiliziranim itrijem (Y-TZP), koji se sve češće koriste u dentalnoj protetici. Analizirani uzorci I, S, K i IK pokazali su međusobne razlike koje proizlaze iz različitog sadržaja Y^{3+} iona, raspodjele faza, morfologije i odgovora na mehaničku obradu poput poliranja.

Rezultati ovog rada pokazali su da višeslojni dentalni Y-TZP materijali imaju različita mehanička i morfološka svojstva. Ova varijacija u svojstvima očekivana je zbog razlika u njihovim sastavima, budući da potječu od različitih proizvođača.

Uočeno je da su dentalni materijali korišteni u ovom istraživanju sadržavali različite količine t-ZrO₂ i c-ZrO₂ faza, što je rezultiralo zrnima različitih veličina. Međutim, uzorak I, koji je imao najveću savojnu čvrstoću, sadržavao je zrna ujednačene veličine na mjestu prijeloma. Stoga se može zaključiti da je prisutnost homogene raspodjele veličine zrna imala značajan pozitivan učinak na savojnu čvrstoću višeslojnog Y-TZP materijala.

Distribucija Y³⁺ u ispitivanim višeslojnim cirkonij-oksidskim uzorcima bila je prilično različita. Dentinski sloj imao je najnižu koncentraciju Y³⁺, dok je caklinski sloj imao najveći sadržaj Y³⁺, a količina Y³⁺ u prijelaznom sloju bila je između te dvije vrijednosti. Utvrđeno je da je mjesto prijeloma uzorka I imalo najveći udio t-ZrO₂ faze, što je rezultiralo najvećom vrijednošću savojne čvrstoće.

Ovo istraživanje također je pokazalo da se morfološki podaci iz SEM slika, kao i vrijednosti modula elastičnosti i savojne čvrstoće, mogu koristiti za predviđanje funkcionalne izdržljivosti materijala.

Zaključeno je da se ovi podaci mogu koristiti za procjenu poroznosti materijala i potencijala za pucanje što oba izravno utječu na proces starenja.

Na SEM slici uočeni su oštri rubovi Vickersove piramide bez nakupljanja materijala. To potvrđuje visoku mikrotvrdoću uzoraka I (1500–1700 VHN).

Dok je SEM omogućio uvid u morfologiju površine, prevladavajuća prisutnost monoklinske faze koja je vjerojatno utjecala na slične izmjerene vrijednosti tvrdoće kod poliranih uzoraka, specifično je utvrđena PXRD analizom.

Na temelju uočene sličnosti u mikrotvrdoći poliranih cirkonij-oksidskih materijala, odbacuje se nulta hipoteza koja navodi da ne postoji značajna razlika u mikrotvrdoći različitih poliranih cirkonij-oksidskih materijala.

Iako su ove vrijednosti u skladu s prijavljenim podacima za cirkonij-keramike visoke tvrdoće, gornji raspon naglašava utjecaj sastava materijala, metoda izrade i uvjeta ispitivanja. Daljnja istraživanja ovih čimbenika, osobito specifičnih mehanizama transformacije faza i utjecaja

monoklinske faze na površinsku tvrdoću, omogućila bi sveobuhvatnije razumijevanje uočenih sličnosti i razlika.

Dobiveni rezultati imaju značajne kliničke implikacije. Iako višeslojni Y-TZP materijali dolaze s različitim deklariranim svojstvima, procesi obrade kao što su glodanje i poliranje mogu značajno utjecati na njihovu funkcionalnost, pa čak i izjednačiti njihove performanse. Istovremeno, ove promjene mogu povećati osjetljivost materijala na pukotine, trošenje i starenje, što može kompromitirati njihovu dugoročnu stabilnost u oralnom okruženju.

Buduća istraživanja trebala bi kvantificirati utjecaj različitih protokola poliranja na fazne transformacije, ispitati utjecaj površinskih promjena na otpornost na trošenje i termomehaničko starenje, uključiti in vitro i in vivo studije koje bi povezale laboratorijske nalaze sa stvarnim kliničkim ponašanjem materijala.

7. LITERATURA

1. Zhang Y, Lawn BR. Evaluating dental zirconia. *Dent Mater.* 2019;35(1):15–23.
2. Kongkiatkamon S, Rokaya D, Kengtanyakich S, Peampring C. Current classification of zirconia in dentistry: an updated review. *PeerJ.* 2023;11:15669.
3. Cesar PF, Miranda RB de P, Santos KF, Scherrer SS, Zhang Y. Recent advances in dental zirconia: 15 years of material and processing evolution. *Dent Mater.* 2024;40(5):824–36.
4. Zhang Y, Lawn BR. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J Dent Res.* 2018;97(2):140–7.
5. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Lohbauer U. Characterization of residual stresses in zirconia veneered bilayers assessed via sharp and blunt indentation. *Dent Mater.* 2015;31(8):948–57.
6. Baldassarri M, Stappert CFJ, Wolff MS, Thompson VP, Zhang Y. Residual stresses in porcelain-veneered zirconia prostheses. *Dent Mater.* 2012;28(8):873–9.
7. Kelly JR, Benetti P, Rungruanganunt P, Bona A Della. The slippery slope - Critical perspectives on in vitro research methodologies. *Dent Mater.* 2012;28(1):41–51.
8. Schriwer C, Skjold A, Gjerdet NR, Øilo M. Monolithic zirconia dental crowns. Internal fit, margin quality, fracture mode and load at fracture. *Dent Mater.* 2017;33(9):1012–20.
9. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014;30(10):1195–203.
10. Fathy SM, Al-Zordk W, E Grawish M, V Swain M. Flexural strength and translucency characterization of aesthetic monolithic zirconia and relevance to clinical indications: A systematic review. *Dent Mater.* 2021;37(4):711–30.
11. Oliveira AR, Ziglioli NU, Marcho SMS, Satterthwaite J, Borba M. Effect of the CAD/CAM Milling Protocol on the Fracture Behavior of Zirconia Monolithic Crowns. *Materials.* 2024;17(12):2981.
12. Scherrer SS, Lohbauer U, Della Bona A, Vichi A, Tholey MJ, Kelly JR, et al. ADM guidance Ceramics: guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials. *Dent Mater.* 2017;33(6):599–620.

13. Kolakarnprasert N, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. New multi-layered zirconias: Composition, microstructure and translucency. *Dent Mater.* 2019;35(5):797–806.
14. Vardhaman S, Borba M, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. Wear behavior and microstructural characterization of translucent multilayer zirconia. *Dent Mater.* 2020;36(11):1407–17.
15. Cotič J, Kocjan A, Panchevska S, Kosmač T, Jevnikar P. In vivo ageing of zirconia dental ceramics Part II: Highly-translucent and rapid-sintered 3Y-TZP. *Dent Mater.* 2021;37(3):454–63.
16. Vardhaman S, Borba M, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. Optical and Mechanical Properties of the Multi-Transition Zones of a Translucent Zirconia. *J Esthet Restor Dent.* 2025;37(2):525–32.
17. Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V., Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(9):1901–20.
18. Kaizer MR, Kolakarnprasert N, Rodrigues C, Chai H, Zhang Y. Probing the interfacial strength of novel multi-layer zirconias. *Dent Mater.* 2020;36(1):60–7.
19. Cotič J, Kocjan A, Panchevska S, Kosmač T, Jevnikar P. In vivo ageing of zirconia dental ceramics Part II: Highly-translucent and rapid-sintered 3Y-TZP. *Dent Mater.* 2021;37(3):454–63.
20. Špehar D, Jakovac M. Nove spoznaje o cirkonij-oksidoj keramici kao gradivnom materijalu u fiksnoj protetici. *Acta Stomatol Croat.* 2015;49(2):137–44.
21. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24(3):299–307.
22. Strasser T, Wertz M, Koenig A, Koetzsche T, Rosentritt M. Microstructure, composition, and flexural strength of different layers within zirconia materials with strength gradient. *Dent Mater.* 2023;39(5):463–68.
23. Camposilvan E, Leone R, Gremillard L, Sorrentino R, Zarone F, Ferrari M, et al. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. *Dent Mater.* 2018;34(6):879–90.

24. Jakovac M, Klaser T, Radatović B, Bafti A, Skoko Ž, Pavić L, et al. Impact of sandblasting on morphology, structure and conductivity of zirconia dental ceramics material. *Materials*. 2021;14(11):2834.
25. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. Vol. 24, *Dent Mater*. 2008;24(3):289–98.
26. Sulaiman TA. Materials in digital dentistry: A review. *J Esthet Restor Dent*. 2020;32(2):171–81.
27. Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Van Meerbeek B, et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater*. 2015;16(1):215–22.
28. Inokoshi M, Shimizu H, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Nagaoka N, et al. Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia. *Dent Mater*. 2018;34(3):508–18.
29. Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Ritter A V., Vallittu PK, Närhi TO, et al. Optical properties and light irradiance of monolithic zirconia at variable thicknesses. *Dent Mater*. 2015;31(10):1180–7.
30. Kim JW, Covell NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM Zirconia. *J Dent Res*. 2010;89(1):91–5.
31. Jakovac M, Klaser T, Bafti A, Skoko Ž, Pavić L, Žić M. The Effect of Y³⁺ Addition on Morphology, Structure, and Electrical Properties of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Dental Materials. *Materials*. 2022;15(5):1800.
32. Labetić A, Klaser T, Skoko Ž, Jakovac M, Žić M. Flexural Strength and Morphological Study of Different Multilayer Zirconia Dental Materials. *Materials*. 2024;17(5):1143.
33. Inokoshi M, Shimizubata M, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Minakuchi S, et al. Impact of sandblasting on the flexural strength of highly translucent zirconia. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2021;115:104268.
34. Kolakarnprasert N, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. New multi-layered zirconias: Composition, microstructure and translucency. *Dent Mater*. 2019;35(5):797–806.

35. Cokic SM, Vleugels J, Van Meerbeek B, Camargo B, Willems E, Li M, et al. Mechanical properties, aging stability and translucency of speed-sintered zirconia for chairside restorations. *Dent Mater.* 2020;36(7):959–72.
36. Reyes AR, Dennison JB, Powers JM, Sierraalta M, Yaman P. Translucency and flexural strength of translucent zirconia ceramics. *J Prosthet Dent.* 2023;129(4):644-9.
37. Jakovac M, Klaser T, Radatović B, Skoko Ž, Pavić L, Žic M. Surface characterization and conductivity of two types of lithium-based glass ceramics after accelerating ageing. *Materials.* 2020;13(24):1–11.
38. Ban S, Anusavice KJ. Influence of Test Method on Failure Stress of Brittle Dental Materials. *J Dent Res.* 1990;69(12):1791–9.
39. Ban S, Okuda Y, Noda M, Tsuruki J, Kawai T, Kono H. Contamination of dental zirconia before final firing: Effects on mechanical properties. *Dent Mater J.* 2013;32(6):1011–9.
40. Okada M, Taketa H, Torii Y, Irie M, Matsumoto T. Optimal sandblasting conditions for conventional-type yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Dent Mater.* 2019;35(1):169–75.
41. Zhang F, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Naert I, Van Meerbeek B, et al. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. *Dent Mater.* 2016;32(12):327–37.
42. Almohammed SN, Alshorman B, Abu-Nabaa LA. Mechanical Properties of Five Esthetic Ceramic Materials Used for Monolithic Restorations: A Comparative In Vitro Study. *Ceramics.* 2023;6(2):1031–49.
43. Alqutaibi AY, Ghulam O, Krsoum M, Binmahmoud S, Taher H, Elmalky W, et al. Revolution of Current Dental Zirconia: A Comprehensive Review. *Molecules.* 2022;27(5):1699.
44. Ben-Izhack G, Shely A, Koton O, Meirowitz A, Levartovsky S, Dolev E. (In-vitro comparison between closed versus open CAD/CAM systems) comparison between closed and open CAD/CAM systems by evaluating the marginal fit of zirconia-reinforced lithium silicate ceramic crowns. *Applied Sciences (Switzerland).* 2021;11(10):4534.

45. Alghazzawi TF. Advancements in CAD/CAM technology: Options for practical implementation. *J Prosthodont Res.* 2016;60(2):72–84.
46. Dolev E, Bitterman Y, Meirowitz A. Comparison of marginal fit between CAD-CAM and hot-press lithium disilicate crowns. *J Prosthet Dent.* 2019;121(1):124–8.
47. Renne W, Wolf B, Kessler R, McPherson K, Mennito AS. Evaluation of the Marginal Fit of CAD/CAM Crowns Fabricated Using Two Different Chairside CAD/CAM Systems on Preparations of Varying Quality. *J Esthet Resto Dent.* 2015;27(4):194–202.
48. Abdel-Azim T, Rogers K, Elathamna E, Zandinejad A, Metz M, Morton D. Comparison of the marginal fit of lithium disilicate crowns fabricated with CAD/CAM technology by using conventional impressions and two intraoral digital scanners. *J Prosthet Dent.* 2015;114(4):554–9.
49. Baig MR, Akbar AA, Sabti MY, Behbehani Z. Evaluation of Marginal and Internal Fit of a CAD/CAM Monolithic Zirconia-Reinforced Lithium Silicate Porcelain Laminate Veneer System. *J Prosthodont.* 2022;31(6):502–11.
50. Michailova M, Elsayed A, Fabel G, Edelhoff D, Zylla IM, Stawarczyk B. Comparison between novel strength-gradient and color-gradient multilayered zirconia using conventional and high-speed sintering. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2020;111:103977.
51. Strasser T, Preis V, Behr M, Rosentritt M. Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment. *Clin Oral Investig.* 2018;22(8):2787–97.
52. Inokoshi M, Liu H, Yoshihara K, Yamamoto M, Tonprasong W, Benino Y, et al. Layer characteristics in strength-gradient multilayered yttria-stabilized zirconia. *Dent Mater.* 2023;39(4):430–41.
53. Diener V, Polychronis G, Erb J, Zinelis S, Eliades T. Surface, microstructural, and mechanical characterization of prefabricated pediatric zirconia crowns. *Materials.* 2019;12(20):3280.
54. Kontonasaki E, Rigos AE, Ilia C, Istantos T. Monolithic zirconia: An update to current knowledge. Optical properties, wear, and clinical performance. *Dent J.* 2019;7(3):90.

55. Shen L, Barbosa de Sousa F, Tay NB, Lang TS, Kaixin VL, Han J, et al. Deformation behavior of normal human enamel: A study by nanoindentation. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2020;108:103799.
56. Silva LH, de Lima E, Miranda RB de P, Favero SS, Lohbauer U, Cesar PF. Dental ceramics: A review of new materials and processing methods. *Braz Oral Res.* 2017;31(1):133–46.
57. Dimitriadis K, Constantinou M, Moschovas D, Constantinides G, Agathopoulos S. Microstructural features, physico-mechanical properties, and wear behavior of dental translucent polychromic multilayer zirconia of hybrid composition prepared by milling technology. *J Esthet Resto Dent.* 2023;35(7):1121–30.
58. Labetić A, Klaser T, Skoko Ž, Jakovac M, Žic M. Surface Hardness of Polished Dental Zirconia: Influence of Polishing and Yttria Content on Morphology, Phase Composition, and Microhardness. *Materials.* 2025;18(14):3380.
59. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater.* 1999;15;426–33.
60. Carrabba M, Keeling AJ, Aziz A, Vichi A, Fabian Fonzar R, Wood D, et al. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. *J Dent.* 2017;60:70–6.
61. Wibisono G, Nikraz HR. Resilient modulus values of Western Australia asphalt pavement. *Mater Sci Eng.* 2019;615(1):012129.
62. Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, Kantiranis N, Voyiatzis GA, Zorba T, et al. Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2014;30(12):306–16.
63. Stawarczyk B, Frevert K, Ender A, Roos M, Sener B, Wimmer T. Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: Contrast ratio, grain size, four-point flexural strength and two-body wear. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;59:128–38.

64. De Souza GM, Zyklus A, Ghahnavyeh RR, Lawrence SK, Bahr DF. Effect of accelerated aging on dental zirconia-based materials. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2017;65:256–63.
65. Xu Y, Han J, Lin H, An L. Comparative study of flexural strength test methods on CAD/CAM Y-TZP dental ceramics. *Regen Biomater.* 2015;2(4):239–44.
66. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing. *Dent Mater.* 2017;33(1):99–109.
67. Wang H, Aboushelib MN, Feilzer AJ. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent Mater.* 2008;24(5):633–8.
68. Pereira GKR, Guilardi LF, Dapieve KS, Kleverlaan CJ, Rippe MP, Valandro LF. Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018;85:57–65.
69. Matsui K, Yoshida H, Ikuhara Y. Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2-8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals. *Acta Mater.* 2008;56(6):1315–25.
70. Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010;26(8):807–20.
71. Lazar DRR, Bottino MC, Özcan M, Valandro LF, Amaral R, Ussui V, et al. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics. *Dent Mater.* 2008;24(12):1676–85.
72. Juntavee N, Attashu S. Effect of different sintering process on flexural strength of translucency monolithic zirconia. *J Clin Exp Dent.* 2018;10(8):821–30.
73. Inokoshi M, Shimizu H, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Nagaoka N, et al. Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia. *Dent Mater.* 2018;34(3):508–18.
74. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24(3):299–307.

75. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006;27(4):535–43.
76. Koo PJ, Lee JH, Ha SR, Seo DG, Ahn JS, Choi YS. Changes in the Properties of Different Zones in Multilayered Translucent Zirconia Used in Monolithic Restorations During Aging Process. *J Funct Biomater*. 2025;16(3):96.
77. Baldissara P, Llukacej A, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems. *J Prosthet Dent*. 2010;104(1):6–12.
78. Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina, feldspar, leucite, mica and zirconia-based ceramics. *J Dent*. 2000;28(7):529–35.
79. Branco AC, Silva R, Santos T, Jorge H, Rodrigues AR, Fernandes R, et al. Suitability of 3D printed pieces of nanocrystalline zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2020;36(3):442–55.
80. Alfahed B, Alayad A. The effect of sintering temperature on Vickers microhardness and flexural strength of translucent multilayered zirconia. *Dent Mater*. 2023;13:688.
81. Schatz C, Strickstroock M, Roos M, Edelhoff D, Eichberger M, Zylla IM, et al. Influence of specimen preparation and test methods on the flexural strength results of monolithic zirconia materials. *Materials*. 2016;9(3):9030180.
82. Mitov G, Heintze SD, Walz S, Woll K, Muecklich F, Pospiech P. Wear behavior of dental Y-TZP ceramic against natural enamel after different finishing procedures. *Dent Mater*. 2012;28(8):909–18.
83. Wertz M, Berthold C, Flicker A, Sander SAH, Brinkmann L, Fuchs F, et al. Phase transformations in yttria-partly stabilized zirconia induced by dental polishing regimes. *J Mater Sci*. 2024;59(15):6476–96.
84. Lee JY, Jang GW, Park II, Heo YR, Son MK. The effects of surface grinding and polishing on the phase transformation and flexural strength of zirconia. *J Adv Prosthodont*. 2019;11(1):1–6.
85. Johansson C, Larsson C, Papia E. Biaxial flexural strength and surface characterization of multilayer zirconium dioxide after polishing, glazing and clinical adjustments. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2025;166:106930.

86. Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006;27(10):2186–92.
87. Moqbel NM, Al-Akhali M, Wille S, Kern M. Influence of aging on biaxial flexural strength and hardness of translucent 3Y-TZP. *Materials*. 2020;13(1):27.
88. Nakai H, Inokoshi M, Nozaki K, Komatsu K, Kamijo S, Liu H, et al. Additively manufactured zirconia for dental applications. *Materials*. 2021;14(13):3694.
89. Inokoshi M, Zhang F, De Munck J, Minakuchi S, Naert I, Vleugels J, et al. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dent Mater*. 2014;30(6):669–78.
90. Vila-Nova TEL, Gurgel de Carvalho IH, Moura DMD, Batista AUD, Zhang Y, Paskocimas CA, et al. Effect of finishing/polishing techniques and low temperature degradation on the surface topography, phase transformation and flexural strength of ultra-translucent ZrO₂ ceramic. *Dent Mater*. 2020;36(4):126–39.

8. ŽIVOTOPIS

Andrea Labetić, dr. med. dent., rođena je 1991. u Splitu. Po završetku opće gimnazije Vladimir Nazor u Splitu, akademske godine 2009./2010., upisala je integrirani preddiplomski i diplomski studij Dentalne medicine pri Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Splitu gdje je u srpnju 2016. godine stekla naziv doktorice dentalne medicine (dr.med.dent.). U rujnu iste godine započinje sa volonterskim radom u privatnoj ordinaciji dentalne medicine, a nakon toga započinje s radom u Stomatološkoj poliklinici Apolonija.

Poslijediplomski doktorski studij na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2018. godine. U srpnju 2023. stekla je diplomu Europske organizacije za osoeintegraciju (EAO) u području implantologije.

U travnju 2024. započinje specijalizaciju iz parodontologije u Kliničkom bolničkom centru Zagreb. Trenutno pohađa poslijediplomski sveučilišni specijalistički studij Dentalna implantologija na Stomatološkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu.

Temu pod nazivom „Usporedba morfologije, strukture i mehaničkih svojstava različite višesloje cirkonij-oksidge keramike prijavljuje i brani 2024. godine.

Kontinuirano se usavršava na međunarodnim tečajevima u području implantoprotetike i parodontologije.

Popis objavljenih radova

i) Radovi objavljeni u časopisima u WoS Science Citation Indexu Expanded (WoS SCIE) - kvartil prema Journal Citation Reports (JCR)

Labetić A, Klaser T, Skoko Ž, Jakovac M, Žic M. Surface hardness of polished dental zirconia: influence of polishing and yttria content on morphology, phase composition, and microhardness. *Materials*. 2025;18(14). (Q2) *rad proizašao iz doktorskog istraživanja*

Labetić A, Klaser T, Skoko Ž, Jakovac M, Žic M. Flexural strength and morphological study of different multilayer zirconia dental materials. *Materials*. 2024;17(5):1143. (Q2) *rad proizašao iz doktorskog istraživanja*

ii) Radovi objavljeni u časopisima u drugim bazama (WoS ESCI, Scopus itd.)

iii) Sažetci s međunarodnih i domaćih kongresa

Labetić A, Klaser T, Skoko Ž, Jakovac M, Žic M. Surface hardness of polished dental zirconia: Influence of polishing and yttria content on phase composition and microhardness. 11th International Congress of School of Dental Medicine, Zagreb, 11-12 April 2025. (*domaći, oralna prezentacija rezultata doktorata*)

Božić D, Marušić E; **Labetić, A**, Badovinac, A, Mrak, B, Šekelja, A, Lipkovac, D Management of intrabony defects with the entire papilla preservation flap (EPP) with a combination of porcine bone substitute and hyaluronic acid. 2025 Europerio 11, Beč, Austrija, 14.-17.5.2025. (međunarodni, poster prezentacija)

Šutalo A, Lešić S, Mrak B, **Labetić A**, Vražić D. Regeneration of two separate intrabony defects with different regenerative materials prior to the prosthetic rehabilitation. 2025 Europerio 11, Beč, Austrija, 14.-17.5.2025. (međunarodni, poster prezentacija)

Božić D, Juras D, **Labetić A**, Mrak B, Šekelja A, Badovinac A. Unveiling Crohn's disease in an 11-year-old: orofacial granulomatosis as the mucosal clue. 2025 Europerio 11, Beč, Austrija, 14.-17.5.2025. (međunarodni, poster prezentacija)

Labetić A, Mrak B, Ćelić G, Šutalo A, Lešić S, Božić D. Combined therapeutic approach of pregnancy epulis: from non-surgical to surgical excision. 9th Croatian periodontology days, Zagreb, 25-27 September 2025. (domaći, oralna prezentacija)

Ćelić G, Šutalo A, **Labetić A**, Lešić S, Božić D. Regenerative therapy of intrabony defect and open debridement of residual pockets in patient with stage IV periodontitis. 9th Croatian periodontology days, Zagreb, 25-27 September 2025. (domaći, oralna prezentacija)

Lešić S, Šutalo A, Ćelić G, **Labetić A**, Granić M, Vražić D. Alveolar bone exposure after allogeneic hematopoietic stem cell transplantation in a patient with AML: case report and diagnostic-therapeutic algorithm. 9th Croatian periodontology days, Zagreb, 25-27 September 2025. (domaći, oralna prezentacija)