

# Cirkonij oksidna keramika u fiksnoj protetici

doc.dr.sc.Marko Jakovac<sup>1</sup>, Zoran Kralj, dr.med.dent.<sup>2</sup>

[1] Zavod za stomatološku protetiku, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

[2] Privatna stomatološka ordinacija

Estetika oduvijek privlači čovjeka i danas više nego ikada daje se važnost tom pojmu. Stomatološka protetika se stoga sve više okreće estetskim materijalima koji osiguravaju prirodan izgled kod sanacije djelomične i totalne bezubosti. Takav materijal osim estetike mora imati vrhunska mehanička i kemijska svojstva.

Potpuno keramički sustavi izrađivali su se najčešće iz glinične, aluminij oksidne i staklokeramike. Takvi sustavi, iako zadovoljavaju estetiku i biokompatibilnost, nemaju u potpunosti zadovoljavajuća mehanička svojstva. Radovi od takvih materijala indicirani su za manje radove i to većinom za prednje zube na kojima se ne izražavaju velike žvačne sile. Razvojem keramičkih materijala dobivena je cirkonij-oksidna keramika (slika 1). Njena mehanička svojstva, biokompatibilnost i estetika obećavala su revoluciju u stomatološkoj protetici. To je prvi bezmetalni sustav koji je mehaničkim svojstvima zadovoljio u potpunosti zahtjevima stomatološke protetike za sanaciju stražnjih zuba, kao i za izradbu većih protetičkih radova. S tom keramikom na velika vrata vraća se i CAD/CAM tehnologija u stomatološku protetiku (1).

## Cirkonijev dioksid

Čisti kristalni cirkonij je bijeli, mekani, rastezljiv i kovak materijal. Cirkonijev dioksid ( $ZrO_2$ ) je polimorf koji se pojavljuje u tri oblika ovisno o temperaturi: monoklinskom, kubičnom i tetragonskom (slika 2). Na sobnoj temperaturi  $ZrO_2$  bez stabilizatora postoji samo u monoklinskom obliku. Ova faza je stabilna do temperature od  $1170^\circ C$  kada prelazi u tetragonski, djelomično stabilni oblik, a iznad  $2370^\circ C$  prelazi u kubičnu fazu. Da bi se stabilizirao, cirkonijevom dioksidu dodaje se nekoliko različitih oksida ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ) (13). Stabilizacija znači prvenstveno snižavanje temperature transformacije, odnosno zadržavanje cirkonijevog dioksida u tetragonskoj fazi na sobnoj temperaturi. U stomatologiji se kao stabilizator koristi 3-5% itrijevoksid. Cirkonijev dioksid s većom koncentracijom  $Y_2O_3$  je potpuno stabiliziran, ali manje istezljiv od djelomično stabiliziranog i stoga ga se teško oblikuje.

## Svojstva cirkonijevog dioksida

Dodatak itrija cirkonijevom dioksidu poboljšava žilavost koja iznosi 9-10 Mpa. Ta vrijednost je dvostruko veća od aluminijem ojačanih keramika, tri puta veća od litij-disilikatnih keramika i nešto veća čak i od metal-keramičkih konstrukcija. Ostala bitna svojstva i usporedba s drugim biomaterijalima vide se u tablici 1.

Mehanička svojstva mogu biti kompromitirana obradom površine. Zbog toga se preporuča da brušenje bude uz jako hlađenje i malu silu (slika 3). Zatim, na svojstva utječe kvaliteta sinteriranja i vrsta obložnog materijala. Potrebno je koristiti obložnu keramiku istoga proizvođača jer su termički koeficijenti cirkonij oksidne i obložne keramike usklađene.

Tablica 1. Usporedba svojstva cirkonijevog oksida s nekim biomaterijalima

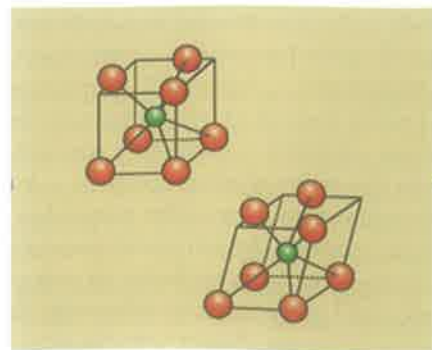
Svojstvo	Jedinice	Ti- legura	Čelik	CoCr legura	TZP	Aluminij- oksidna keramika
Young-ov modul	GPa	110	200	230	210	380
Čvrstoća	MPa	800	650	700	900-1200	>500
Tvrdoća	HV <sub>0,1</sub>	100	190	300	1200	2200



Slika 1.a Prikaz cirkonij-oksidne krunice



Slika 1.b Prikaz cirkonij-oksidne krunice



Slika 2. Molekularne konfiguracije tetragonalne i monoklinske faze cirkonijevog dioksida. Preuzeto iz (2).

### Transformacijsko učvršćenje cirkonijevog dioksida

Jedinstvena karakteristika cirkonijevog dioksida je mogućnost zaustavljanja pukotine što je poznato i kao transformacijsko učvršćenje. Pukotina uzrokuje vlačno naprezanje u samome materijalu što rezultira transformacijom tetragonalnih kristala u monoklinske uz lokalno povećanje volumena od 3-5 % (slika 4 i 5). Upravo to povećanje volumena uzrokuje promjenu sile vlačnoga naprezanja u silu tlačnoga naprezanja koja se stvara na vrhu pukotine. Na taj način zaustavlja se propagacija pukotine (4, 5).

### Odlamanje keramike (chipping)

U literaturi najčešće spominjana razlika u dugotrajnosti metal-keramičkih i cirkonij-oksidnih radova u ustima je odlamanje obložne keramike (slika 6). Denry I i Kelly JR navode da je u literaturi postotak odlamanja obložne keramike na cirkonijevom dioksidu unutar jedne do dvije godine 8 do 50 %, dok je isto odlamanje keramike u metal

keramičkim radovima zabilježeno u samo 4 do 10 % nakon deset godina (6). Uzrok tome nije poznat, no sumnja se na savijanje baze zuba i neuspješno povezivanje. Zatim, kao razlog krhanja može biti baza koja ne podupire obložnu keramiku. Standardna procedura za metal keramičke restauracije nalaže da metalna baza mora podupirati određenu debljinu keramike i da nepoduprte keramike smije biti najviše 2 mm. To se može postići navoštavanjem kontura i kontroliranim brušenjem.

### Biokompatibilnost cirkonijevog oksida

Biokompatibilnost materijala je jedno od odlučujućih svojstava za njegovu primjenu u kliničkoj praksi. Kod biomaterijala, unutar ispitivanja biokompatibilnosti, potrebno je ispitati alergnost, toksičnost (citotoksičnost), mutagenost i kancerogenost. Dok jedni autori nisu (7,8) dokazali citotoksičnost cirkonij oksidne keramike na različitim staničnim kulturama, drugi autori potvrđuju slabiji stanični rast i veću citotoksičnost te keramike u odnosu na aluminij oksidnu

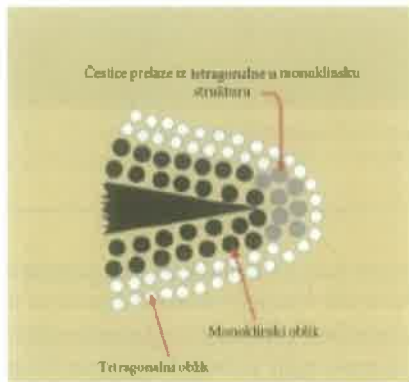
keramiku (9). Cirkonijev dioksid u prirodi dolazi onečišćen različitim radionuklidima, pogotovo uranijem, radijem ili torijem. Međutim, prema ispitivanjima, pogotovo novijeg datuma, dokazano je da cirkonijev dioksid koji se koristi kao biomaterijal (zbog svoje čistoće) ima izrazito male doze zračenja koje su daleko niže od prirodnog okoliša (10).

### Stabilnost tetragonske faze i "starenje" cirkonij-oksidne keramike

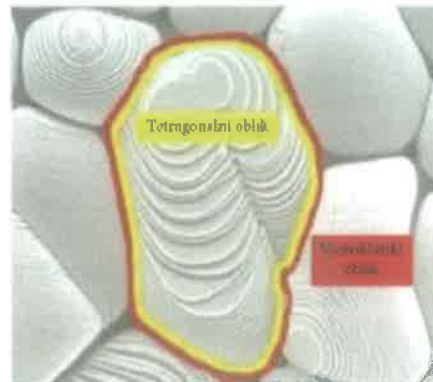
Mehanička svojstva cirkonij oksidne keramike ponajviše ovise o veličini zrna. Stabilnost strukture tijekom primjene cirkonijevog oksida od ključne je važnosti za zadržavanje željenih svojstava. Pojam "starenje" cirkonij oksidne keramike označava spontanu transformaciju tetragonske u monoklinsku fazu u vlažnom mediju na niskim temperaturama (oko 200°C) (11,12). Kad transformacija zahvati veću površinu materijala, dolazi do degradacije mehaničkih svojstava i pucanja. Swab (13) je opisao starenje ovako:



Slika 3. Uređaj za obradu cirkonijevog oksida sa pravilnim hlađenjem, Preuzeto iz (3).



Slika 4. Prikaz T-M transformacije na vrhu pukotine, Preuzeto iz (2).



Slika 5. Transformacija tetragonalnog u monoklinski oblik uz povećanje volumena od 4%. Preuzeto iz (2).



Slika 6.a Prikaz odlamanja keramike kod cirkonij oksidne krunice lingvo-distalna kvržica zuba 46.



Slika 6.b Prikaz odlamanja keramike kod cirkonij oksidne krunice lingvo-distalna kvržica zuba 46.



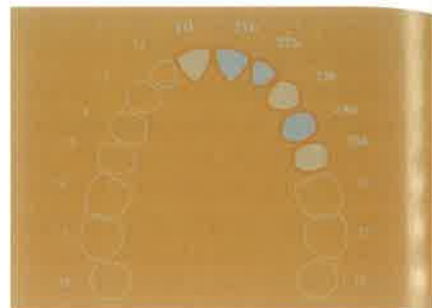
Slika 7. Aparat za skeniranje i frezanje, Preuzeto iz (14).



Slika 8. Peć za sinteriranje. Preuzeto iz (14).



Slika 9. Računalo s odgovarajućim programom. Preuzeto iz (14).



Slike 10.a Program za skeniranje i proces skeniranja. Preuzeto iz (3).



Slike 10.b Program za skeniranje i proces skeniranja. Preuzeto iz (3).



Slika 11.a Model spreman za skeniranje i stalak za skeniranje. Preuzeto iz (3).



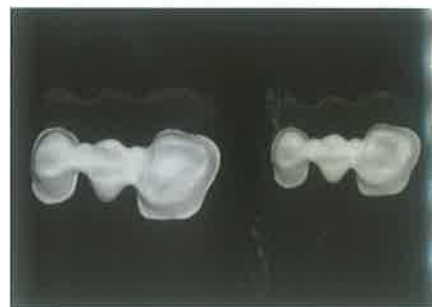
Slike 11.b Model spreman za skeniranje i stalak za skeniranje. Preuzeto iz (3).



Slike 12.a Spojno mjesto nosača sa međučlanom. Preuzeto iz (3).



Slike 12.b Spojno mjesto nosača sa međučlanom. Preuzeto iz (3).



Slika 13. Dimenzijske promjene sinteriranjem. Preuzeto iz (15).

1. najkritičnija je temperatura između 200°C i 300°C,
2. učinci starenja su smanjenje čvrstoće, tvrdoće, gustoće i povećanje postotka monoklinske faze,
3. transformacija izaziva stvaranje mikro i makro pukotina keramike,
4. transformacija počinje na površini i završava u unutrašnjosti materijala,
5. smanjenje veličine zrna i/ili povećanje koncentracije stabilizirajućeg oksida reducira transformaciju,
6. transformacija je pojačana u vodi ili vlazi.

Starenje se pokazalo kao najbitniji razlog zbog kojega se cirkonijev dioksid

više ne koristi u medicini za umjetne kukove. Sterilizacija kukova uzrokovala je starenje i posljedično pucanje istih. U stomatologiji treba biti oprezan zbog toga što se obložna keramika peče na višim temperaturama od 200°C – 300°C i ona je vlažna nakon nanošenja. Isto tako treba izbjegavati sterilizaciju nadogradnji na implantatima od cirkonijevog dioksida.

### CAD/CAM sustavi

CAD/CAM ili CAM sustav je jedini mogući način za obradu cirkonijevog oksida u stomatologiji. Sastoji se od skenera, aparata za glodanje (slika 7), peći za sinteriranje (slika 8) te kompjutora (slika 9) s odgovarajućim programom (slika 10).

Skener ima najčešće laserski čitač

koji omogućava skeniranje bataljaka na sadrenom modelu ili skeniranje voštane osnove budućeg keramičkog rada. U idealnim slučajevima, kada se poštuju zahtjevi preparacije, dovoljno je skeniranje bataljaka, a kompjutorski program sam dizajnira oblik buduće cirkonij oksidne jezgre. Pri tome se može korigirati oblik i debljina rada. Optimalna debljina standardno iznosi 0,5 mm, ali se u ekstremnim slučajevima može stanjiti i na 0,1 mm. Ukoliko bataljci nisu idealno izbrušeni, neki sustavi omogućuju skeniranje i voštanog modela kojeg je prethodno oblikovao zubni tehničar (slika 11). Skeniranje jednog bataljka traje 10-ak minuta (15).

Program nam omogućuje detaljno i jednostavno dizajniranje međučlanova i spojnog mjesta između zuba nosača



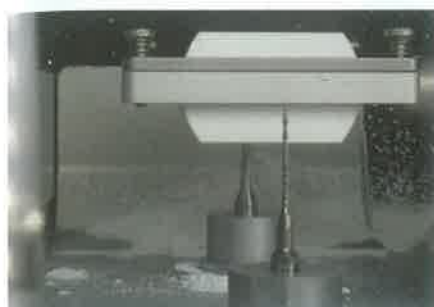
Slika 14. Blokovi cirkonijevog dioksida. Preuzeto iz (3).



Slika 15.a Blok spreman za freziranje i početak freziranja. Preuzeto iz (3).



Slika 15.b Blok spreman za freziranje i početak freziranja. Preuzeto iz (3).



Slika 15.c Blok spreman za freziranje i početak freziranja. Preuzeto iz (3).



Slika 15.d Blok spreman za freziranje i početak freziranja. Preuzeto iz (3).



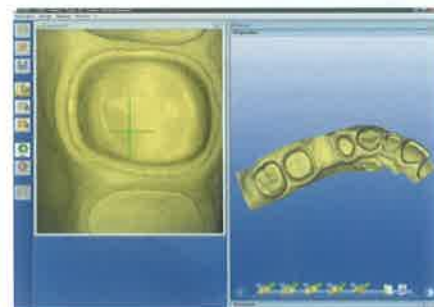
Slika 16.a Prikaz sinteriranog rada na radnom modelu. Preuzeto iz (3).



Slika 16.b Prikaz sinteriranog rada na radnom modelu. Preuzeto iz (3).



Slika 17. Sustav za skeniranje bataljaka u ustima (optički otisak). Preuzeto iz (16).



Slika 18. Optički otisak zuba. Preuzeto iz (16).

i međučlana (slika 12). Spojno mjesto mora iznositi minimalno 4x4 mm. Nakon završenog skeniranja i eventualnih korekcija, u aparat se umetne blok presinteriranog cirkonijevog oksida. Prednost presinteriranog cirkonijevog oksida je njegova mekoća (konzistencija krede) pa se stoga freza vrlo lagano. Neki sustavi za freziranje koriste i već sinterirani cirkonijev oksid, što izaziva napetosti u njegovoj strukturi i trošenje velikog broja freza. Nedostatak presinteriranog cirkonijevog oksida je obvezatno predimenzioniranje za 30% zbog skvrčavanja tijekom sinteriranja čime se javlja jednaki gubitak materijala i time smanjuje iskoristivost bloka (slika 13) (15). Blokovi dolaze u više dimenzija te u potpuno bijeloj ili žućkastoj boji (slika 14).

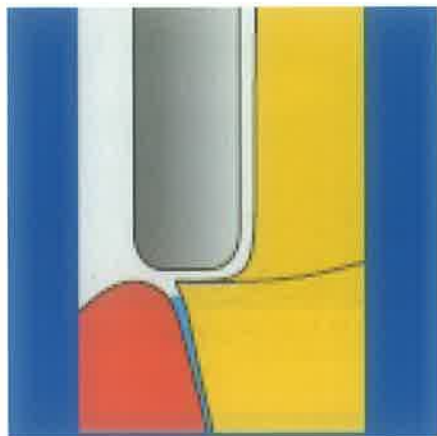
Cjelokupno freziranje jedne pojedinačne jezgre traje do 15minuta (slika 15). Nakon freziranja cirkonijev dioksid ide na sinteriranje u peć na temperaturu od 1350-1500°C kroz 6 sati. Gotov cirkonij oksidni rad se potom prilagođava na radni model (slika 16).

Neki sustavi danas omogućuju i skeniranje bataljaka u ustima. Skeniranje se izvodi sa 3D kamerom i kompjutorom koji procesuiraju podatke i šalje ih u CAD/CAM jedinicu za glodanje (slika 17). Kamere omogućuju izuzetno precizni optički otisak zuba u tri dimenzije (slika 18). Snimati se mogu i zubi u suprotnoj čeljusti te se tako cijeli postupak ubrzava i dio protetskih radova (inleji, onleji i krunice) može se odmah početi izrađivati.

### Klinički zahtjevi za radove od cirkonijevog dioksida

Potrebna debljina preparacije cirkularno uz vrat zuba iznosi 1mm. Kut konvergencije za radove od cirkonij dioksida iznosi 12-14°, a prijelazi moraju biti zaobljeni (slika 19). Gledajući s estetske strane, incizalni brid je nužno skratiti za 2 mm. Minimalna širina preostalog incizalnog brida kod cirkonij oksidnih radova mora iznositi 0,9 mm u vestibulo-oralnom smjeru (slika 20) da bi bili sigurni da će aparat za glodanje moći izglati unutrašnju površinu cirkonske jezgre (slika 21). Preparacija se vrši dijamantrnim svrdlima s crvenim koljičnikom.

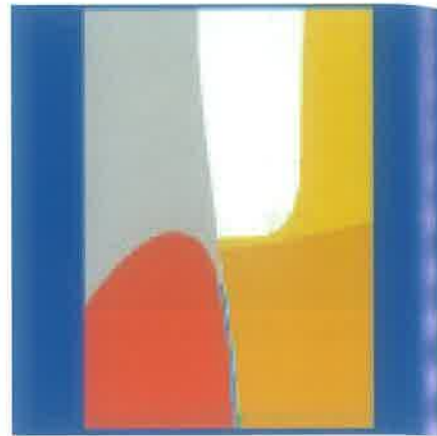
Cementiranje cirkonij oksidnih radova dosta zbunjuje kliničare. Proizvođači



Slika 19.a Gingivna preparacija s pravokutnom i zaobljenom stepenicom. Preuzeto iz (17).



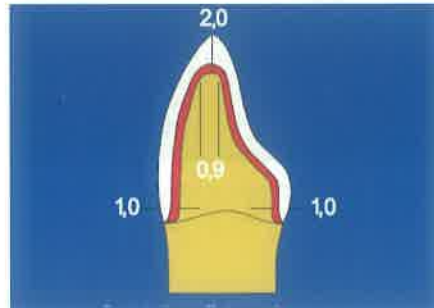
Slika 19.b Gingivna preparacija s pravokutnom i zaobljenom stepenicom. Preuzeto iz (17).



Slika 19.c Gingivna preparacija s pravokutnom i zaobljenom stepenicom. Preuzeto iz (17).



Slika 19.d Gingivna preparacija s pravokutnom i zaobljenom stepenicom. Preuzeto iz (17).



Slika 20.a Potrebna debljina preparacije. Preuzeto iz (2).



Slika 20.b Potrebna debljina preparacije. Preuzeto iz (2).




Slika 21. Pravilna i nepravilna preparacija za cirkonij oksidne jezgre. Preuzeto iz (2).

često sugeriraju adhezivno cementiranje radova od cirkonijevog dioksida, međutim takvo cementiranje nije potrebno i prava kemijska veza s cirkonij-dioksidom je teško ostvariva jer u sebi nema staklene faze. Osnovna svrha adhezivnog cementiranja je poboljšavanje svojstava samog materijala što cirkonijevom dioksidu nije potrebno. Stoga, cirkonij oksidni radovi se trebaju cementirati klasičnim cementima i nije potreban nikakav predtretman površine u obliku pjeskarenja jer samo pjeskarenje može uzrokovati transformaciju površine cirkonijevog dioksida (18,19). Bitno je naglasiti da se ne preporuča isprobavanje cirkonij-oksidnih radova s

glicerinskim niti silikonskim privremenim cementima jer je čišćenje površine tog materijala kemijski vrlo teško, a pjeskarenje se, kao što je spomenuto, treba izbjegavati.

Poznato je da su neke od prijašnjih generacija potpuno keramičkih restauracija dale potpuno razočaravajuće rezultate nakon nekoliko godina uporabe u ustima, osobito na stražnjim zubima. Cirkonij oksid pokazao je svojstva klinički usporediva s metalom (20). Ukoliko pacijenti žele potpuno keramičke indirektno restauracije, cirkonij oksid je postaje logičan izbor. Međutim, cirkonij oksidne potpuno keramičke restauracije trebaju više vre-

mena da budu potpuno potvrđene što se tiče adekvatnosti njihove funkcijske trajnosti u duljoj uporabi i samo će nastavak kliničkih istraživanja u budućnosti potvrditi ili opovrgnuti tu tvrdnju (21). 

## LITERATURA

- Jakovac M. Utjecaj toplinske obradbe na mikrostrukturne promjene i ostala svojstva cirkonijeve keramike (disertacija). Zavod za stomatološku protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu; 2008.
- <http://www.dentalaegis.com/Publications/FERD/article.aspx?id=46211>. Pristupio 10.4.2011.
- Cercon smart ceramics (cd-rom). Postfach 1364, 63403 Hanau; 2006.
- Christel P, Meunier A, Heller M, et al. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*. 1989;23:45-61.
- Raidgrodski AJ. Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review. *Dent Clin North Am*. 2004;48:531-544.
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24(3):299-307.
- Dion I, Bordenave L, Lefebvre F et al. Physico-chemistry and cytotoxicity of ceramics, Part II. *J Mater Sci Mater Med*. 1994;5: 18-24.
- Li J, Liu Y, Hermansson L, Soremark R. Evaluation of biocompatibility of various ceramic powders with human fibroblasts in vitro. *Clin Mat*. 1993;12:197-201.
- Ito A, Tateishi T, Niwa S, Tange S. In vitro evaluation of the cytocompatibility of wear particles generated by UHMWPE-zirconia friction. *Clin Mat*. 1993;12:203-209.
- Fujisawa A, Shimotoso T, Masuda S, Maki-nouchi K. The development of zirconia balls for THR with a high mechanical strength, low phase transformation. In: Kokubo T, Nakamura T, Miyaji F, editors. *Bioceramics 9*. Amsterdam: Elsevier SciencePubl., 1996:503-506.
- Sato T, Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J Mater Sci*. 1985;20:3899-3902.
- Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO polycrystals by annealing in water. *J Amer Ceram Soc*. 1985;68(6):356-359.
- Swab JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. *J Mater Sci*. 1991;26:6706-6714.
- [http://www.degudent.com/Products/Cercon\\_smart\\_ceramics/index.asp](http://www.degudent.com/Products/Cercon_smart_ceramics/index.asp). Pristupio 28.11.2010.
- Jakovac M. Primjena cirkonijeva oksida u stomatološkoj protetici: Cercon sustav (specijalistički rad). Zavod za stomatološku protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu; 2005.
- [http://www.sirona.com/ecomaXL/index.php?site=sirona\\_e\\_home](http://www.sirona.com/ecomaXL/index.php?site=sirona_e_home). Pristupio 13.2.2011.
- Ingber JS, Rose LF, Coslet JG. The "biologicwidth": a concept in periodontics and restorative dentistry. *Alpha Omegan*. 1977;70(3):62-65.
- Kosmac 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(6):426-433.
- Zhou J, Mah J, Shrotriya P, Mercer C, Soboyejo WO. Contact damage in any yttria stabilized zirconia: implications. *J Mater Sci Mater Med*. 2007;18(1):71-78.
- CRF oundation. PFM vs zirconia restorations: how are they comparing clinically? *Clinicians Rep* 2008;1(11):1-2.
- Živko-Babić J, Carek A, Jakovac M. Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici. *Acta Stomat Croat*. 2005;39(1):19-28.