

Ispitivanje korozijske postojanosti zubnih implantata

Ivanko, Marina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:883157>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marina Ivanko

**ISPITIVANJE KOROZIJSKE POSTOJANOSTI ZUBNIH
IMPLANTATA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc.dr.sc. Helena Otmačić Ćurković

Dr.sc. Suzana Sopčić, znanstveni suradnik

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan, 2015.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković na strpljenju, pomoći, dobronamjernim savjetima i prijateljskom odnosu pri izradi ovog završnog rada i izv.prof.dr.sc. Stjepanu Špalju i dr.med.dent Zlatki Roksanđić Vrančić na doniranim implantatima i antisepticima. Također se zahvaljujem svim ostalim profesoricama i profesorima, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, na prenesenom znanju. Veliko hvala kolegici i vrlo dragoj prijateljici Tamari Grgić. Najveće hvala mojim roditeljima na moralnoj podršci i povjerenju koje su mi ukazali tokom ovog studija

Sažetak

Cilj ovoga rada bio je ispitati korozijsku postojanost zubnih implantata, od nehrđajućeg čelika i legure titana, na opću i jamičastu koroziju. Ispitivanja su provedena u umjetnoj slini i u umjetnoj slini i antiseptiku Curaseptu u omjeru 1:1. Da bi što bolje simulirali uvjete usne šupljine mjerenja su provedena na temperaturi od $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pH=5.1. Tehnika koja je korištena za praćenje korozijskog ponašanja implantata u pojedinom mediju je ciklička polarizacija. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da čelični implantati imaju manju otpornost prema općoj i lokaliziranoj koroziji nego titanski implantati. Dodatkom antiseptika Curasepta dolazi do povećanja brzine opće korozije kod oba implantata dok se sklonost lokaliziranoj koroziji nije povećala.

Ključne riječi: zubni implantati, jamičasta korozija, umjetna slina, antiseptik, ciklička polarizacija

Abstract

The goal of this work was to test the resistance to general and pitting corrosion of dental implants made from stainless steel and titanium alloy. Tests were conducted in artificial saliva and in artificial saliva with Curasept antiseptic in ratio 1:1. To simulate oral cavity conditions as close as possible, measuring was conducted at temperature $37\text{ C} \pm 2\text{ C}$, with $\text{pH}=5,1$. Technique used to monitor the corrosion behaviour of the sample in the medium was cyclic polarization. From the obtained results it is clear that steel implants have lower resistance towards general and localized corrosion than titanium implants. After adding Curasept antiseptic, the rate of general corrosion increases on both implants, while susceptibility to localized corrosion has not increased.

Keywords: dental implants, pitting corrosion, artificial saliva, antiseptic, cyclic polarization

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Korozija	2
2.1.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja	2
2.1.2. Podjela korozije prema izgledu korozijskog oštećenja	2
2.1.3 Podjela korozije prema korozivnim sredinama	2
2.1.4. Jamičasta korozija	3
2.2. Biomaterijali	4
2.3. Biokompatibilnost	6
2.3.1. Testovi za ispitivanje biokompatibilnosti u stomatologiji	6
2.4. Materijali koji se koriste u oralnoj kirurgiji.....	9
2.4.1. Mini implantati	10
2.4.2. Nehrdajući čelik	11
2.4.3. Titan i njegove legure	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Materijali	17
3.2. Metode	19
3.3. Eksperimentalni uvjeti	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Rezultati.....	21
4.2. Rasprava	23
5. ZAKLJUČAK	25
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	26
7. LITERATURA.....	27
8. ŽIVOTOPIS	29

1. UVOD

Usna šupljina je dinamičko okruženje u kojem su dentalni materijali svakodnevno i učestalo izloženi biokemijskim, mehaničkim i mikrobiološkim utjecajima. Vrlo je važno da dentalni materijali budu izrazito otporni na prethodno nabrojane utjecaje, jer će u suprotnom doći do slabljena stanja organizma zbog alergijskih reakcija i upalnih procesa koji će se javljati kao posljedica djelovanja korozivskih produkata koji su se apsorbirali u krv preko sluznice ili pak gutanjem sline. Čak da i ne dođe do slabljena općeg stanja organizma, sama promjena svojstava dentalnih materijala je nepoželjna. Iz navedenih razloga je vrlo važno provoditi testiranja materijala, koji se koriste u dentalnoj medicini, u uvjetima koji će simulirati uvjete usne šupljine, zbog međudjelovanja između poželjnih karakteristika stabilne temperature, pH te utjecaja bakterija, njihovog biofilma i nusprodukata koji remete tu ravnotežu. Biološku različitost vrlo je teško oponašati u laboratorijskim uvjetima, jer je slina promjenjiv i nepredvidljiv elektrolit, a usna šupljina nerijetko vrlo agresivna sredina. Uzajamno djelovanje materijala i biološkog sustava ovisiti će u konačnici o odnosu kemijskog sastava materijala i reakcije organizma. ¹

Dentalni implantati su metalni vijci koji se ugrađuju u zdravu kost. Njihova namjena je nadomjestiti zubni korijen koji je izgubljen iz bilo kojeg razloga (karijes, lom, nedostatak od rođenja...)²

Postoje tri glavna tipa legura za implantate, a to su³:

- legure kobalt-krom-molibdena
- nehrđajući čelik
- titan

Korozivska stabilnost ovih legura zasniva se na postojanosti zaštitnog pasivnog sloja. U prisutnosti kloridnih iona iz sline odnosno fluoridnih iona iz preparata za oralnu higijenu može doći do pucanja pasivnog filma i neželjenog otpuštanja metalnih iona.

Glavni cilj implantiranja jest postići oseointegraciju implantata, što znači odgovarajuću kemijsku i mehaničku vezu između implantata i okolnoga koštanog tkiva. Površina implantata mora se obraditi tako da se poveća prijanjanje između implantata i kosti, što kvalitativno ubrzava proces oseointegracije. ⁴

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biološkim agensima. U današnje je vrijeme potrebno posvetiti puno više pažnje koroziji metala, nego ranije, zbog povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije te zbog pojačane korozivnosti okoline.⁵

2.1.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

- a) Kemijska korozija
- b) Elektrokemijska korozija⁵

2.1.2. Podjela korozije prema izgledu korozijskog oštećenja

- a) Jednolika korozija
- b) Jamičasta(pitting) korozija
- c) Korozija u procijepu
- d) Interkristalna korozija
- e) Transkristalna korozija
- f) Kontaktna (galvanska) korozija
- g) Selektivno otapanje⁵

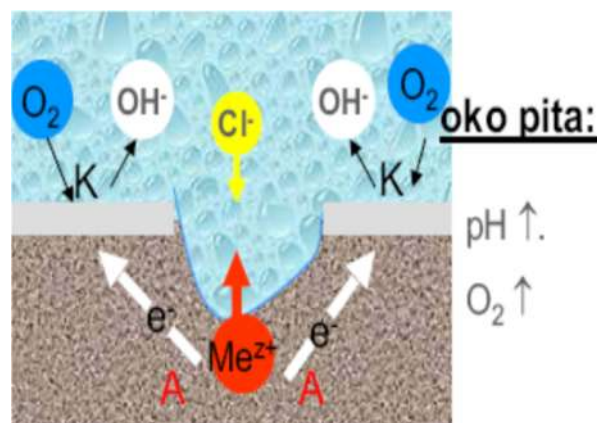
2.1.3 Podjela korozije prema korozivnim sredinama

- a) Atmosferska korozija
- b) Korozija u tlu

- c) Korozija zbog lutajućih struja
- d) Korozija u suhim plinovima
- e) Korozija u elektrolitima i neelektrolitima
- f) Korozija u moru
- g) Korozija u betonu
- h) Korozija u ljudskom tijelu
- i) Kontaktna korozija⁵

2.1.4. Jamičasta korozija

Jamičasta korozija ili pitting je korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava sa porastom temperature. Jamičasta korozija javlja se kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu između anodnog i katodnog dijela površine mogu biti uzrokovane: mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida u kojoj postoje defekti, kiselim džepovima vode te korozijom zbog soli, ulja, otopljenih plinova ili djelomične uronjenosti metala.



Slika 1. Jamičasta(pitting) korozija⁶

Uvjeti uspostavljanja jamičaste korozije su:

- postojanje oksidnog filma na površini metala – materijal je u pasivnom stanju
- prisutnost agresivnih iona u otopini – najuobičajenije vrste su Cl^- , F^- i SO_4^{2-} , te ioni Br^- , I^- i perkloratni ioni (ClO_4^-)
- potencijal mora prijeći (premda samo na trenutak i lokalno) kritičnu vrijednost E_{pit} ⁶

2.2. Biomaterijali

Biomaterijal možemo definirati kao bilo koji materijal koji se koristi za izradu naprava koje zamjenjuju neki dio ili funkciju tijela na siguran, pouzdan te ekonomski i fiziološki prihvatljiv način. Različiti materijali i naprave koriste se u liječenju bolesti ili ozljeda. Česti primjeri su šavovi, plombe, igle, kateteri, koštane pločice itd. Stručni tim za biomaterijale sa Sveučilišta Clemson je definirao biomaterijal kao sistemski i farmakološki inertnu tvar dizajniranu za implantaciju odnosno ugradnju u žive sustave.⁷

Biomaterijali se mogu klasificirati na sljedeći način:

1. Prema odgovoru organizma domaćina
2. Prema traženoj primjeni materijala
3. Prema karakteristikama materijala

Sa stajališta odgovora organizma domaćina na ugradnju, biomaterijale možemo podjeliti:

1. Prva generacija-bioinertni materijali
2. Druga generacija-bioaktivni i biorazgradivi ili biotopivi materijali⁸

Zahtjevi koje neki implantat mora ispuniti su sljedeći:

- 1) Biokompatibilnost – srastanje okolnog tkiva za biomaterijal
- 2) Farmakološka prihvatljivost (netoksičnost, nealergeno i neimunogeno ponašanje, nekancerogenost itd.)
- 3) Stabilnost i kemijska inertnost

- 4) Odgovarajuća mehanička svojstva
- 5) Odgovarajuća otpornost prema zamoru materijala
- 6) Dobro osmišljen oblik i struktura
- 7) Odgovarajuća težina i gustoća
- 8) Mora biti relativno jeftin, reproducibilan i jednostavnog postupka izrade i mora biti moguća proizvodnja većih serija implantata

Kao biomaterijali mogu se koristiti polimeri, metali, keramika te neki kompoziti. U tablici 1 dani su neki od primjera svake pojedine grupe materijala koji se primjenjuju kao biomaterijali te njihove prednosti, nedostaci i područje primjene.⁷

Tablica 1. Vrste materijala koji se koriste u medicini i stomatologiji⁷

Materijali	Prednosti	Nedostaci	Primjeri
Polimeri (najlon, silikon, guma, poliester, politetrafluoroetilen itd.)	- elastičan, jednostavan za proizvodnju	- mala čvrstoća, deformira se sa vremenom, moguća je degradacija	- šavovi, krvne žile i druga meka tkiva, uho, nos
Metali(titan i njegove slitine, kobalt, krom slitine, zlato, srebro, nehrđajući čelik itd.)	-snažni, tvrdi, rastezljivi	-moguća korozija, gustoća velika, teška izrada	- ligamenti, zubni implantati, koštane pločice, vijci
Keramika (alumina cirkonij, kalcijevi fosfati uključujući hidroksi apatit, ugljik.)	-izrazito biokompatibilna	- lomljiv, neelastičan, slabo podnosi opterećenja	- stomatološki i ortopedski implantati
Kompoziti(ugljik-ugljik, žičani ili vlaknasto pojačan koštani cement	-snažni, izrađeni po mjeri	- zahtjevna izrada	- koštani cementi i stomatološke smole

2.3. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost je svojstvo materijala da bude prihvaćen od strane živog organizma u koji se ugrađuje i ispunjava namjenu za koju je predviđen. ⁸

Inicijalna biokompatibilnost može se promijeniti tijekom vremena zbog korozije ili zamora materijala, zatim zbog promjene stanja domaćina (bolest, starenje), zbog promjene opterećenja, te zbog promijenjene funkcije. ¹

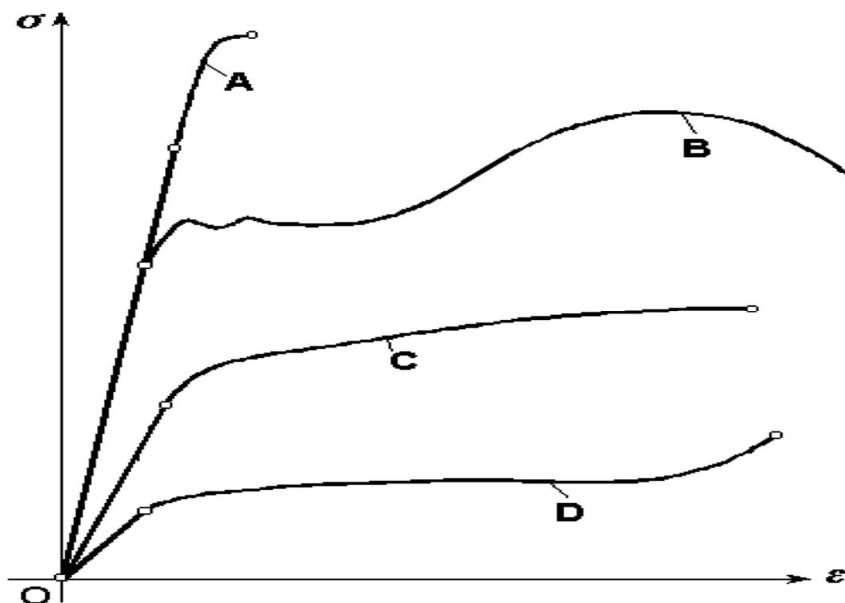
2.3.1. Testovi za ispitivanje biokompatibilnosti u stomatologiji

Odgovor organizma na prisustvo određenog materijala je dinamički proces uzevši u obzir činjenicu da se tijelo mijenja starenjem ili nekom vrstom oboljenja. Kao što i naše tijelo prolazi kroz promjene to se događa i sa materijalom uslijed korozije, trošenja ili pak zamora. Svaka od ovih pojava može promijeniti uvjete koji su na početku bili prihvatljivi i poželjni. Uloga najvećega broja stomatoloških materijala osniva se na njihovim fizičko-mehaničkim osobinama. Neželjena reakcija tkiva može biti posljedica toksičnosti upotrebljenog materijala no i raznih drugih čimbenika kao što je akumulacija infektivnog materijala.

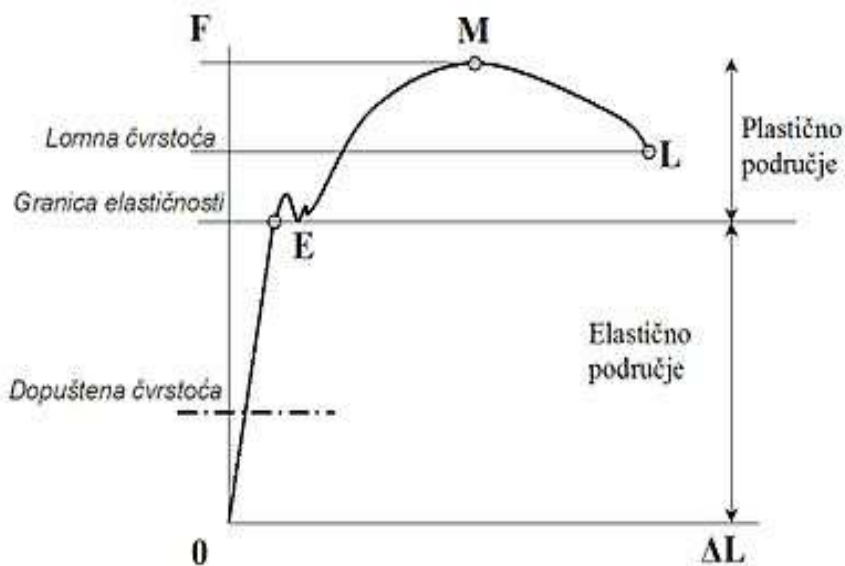
Biološka testiranja su in-vitro, in-vivo i klinička, a provode se na razini nespecifične toksičnosti, specifične toksičnosti i kliničkih testiranja te traju sve vrijeme korištenja određenog materijala. Osim njih provode se i druga in-vitro testiranja materijala kako bi se odredila njegova svojstva značajna za primjenu, poput mehaničkih i korozijskih svojstava.

Djelovanjem određene vrste naprezanja na materijal dolazi do njegovog odziva, tj. deformacije. Te dvije pojave su međusobno ovisne te opisuju mehanička svojstva materijala.

Sva svojstva koja spadaju u grupu čvrstoće materijala određuju se i prate na instrumentu koji se naziva kidalica, tj. provode se statičkim vlačnim testom. Krivulja koja se dobiva testiranjem u kidalici za određivanje mehaničkih svojstava zove se krivulja naprezanje-deformacija. ¹



Slika 2. Reprezentativni dijagrami naprežanje-deformacija ($F-\Delta L$) za različite tipove materijala: A – krhki materijali; B – čvrsti materijali; C – rastezljivi ili duktilni materijali; D – polimerni materijali¹



Slika 3. Reprezentativni dijagram naprežanje-deformacija ($F-\Delta L$) – točka E (granica elastičnosti, točka popuštanja), točka L (točka loma), točka M (maksimalna vlačna čvrstoća)⁹

Testovi za određivanje trenja provode se također na univerzalnom stroju za testiranje, a ovisno o tome koje kretanje želimo istražiti, slažemo elemente testa. U ortodontici, primjerice, možemo testirati trenje određenog smjera kretanja žice unutar pasivne konfiguracije bravica (oponašanje translatornog pomicanja zubi prilikom zatvaranja ekstrakcijskih prostora) ili kretanje žice po određenoj konfiguraciji bravica.

Parametri površinske hrapavosti opisuju neravnine na površini materijala koje su povezane sa načinom proizvodnje, rukovanjem i korozijom, a ovisno o redu veličine mjere se profilmetrom ili pomoću mikroskopa atomskih sila.

Elektrokemijska testiranja provode se radi proučavanja korozijskih procesa različitih materijala u ljudskom tijelu, jer je međudjelovanje između materijala i domaćina zapravo elektrokemijski proces. Gustoća korozijske struje, korozijski potencijal, potencijal pucanja pasivnog filma i potencijal repasivacije mogu se kvantificirati iz cikličkih polarizacijskih krivulja. Gustoća korozijske struje proporcionalna je brzini korozije testiranog materijala, a odnos korozijskog potencijala, potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije određuje otpornost ispitivanog materijala na lokaliziranu koroziju.

Kemijske analize materijala provode se za svaki materijala prije i nakon izlaganja nekom eksperimentalnom uvjetu da bismo utvrdili stupanj promjene kemijskog sastava površine uzrokovan korozijom ili drugim oštećenjem materijala.

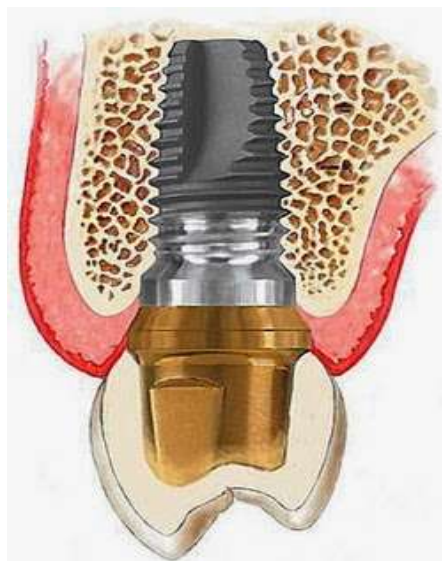
Kvalitativna analiza površine može se provesti optičkim ili elektronskim mikroskopom, pri čemu se mogu zabilježiti promjene nastale nakon izlaganja nekom korozivnom mediju. Za materijale koji se ugrađuju na vidljiva mjesta potrebno je spektrofotometrijski ispitati i postojanost boje i optička svojstva translucencije i opalescencije, kako prilikom testiranja novog materijala, tako i tijekom primjene (promjena temperature, obojana hrana, pušenje..)

Termomehanička analiza ispituje svojstva materijala i kako se ona mijenjaju sa promjenom temperature, metoda mjerenje je termodilatometrija. Inkompatibilnost materijala zbog različitih koeficijenata kontrakcije i ekspanzije ispituje se optičkim dilatometrom. Test termalnog šoka koristi se i za određivanje relativnog nivoa rezidualnog stresa, koji nastaje zbog razlike između termalne kontrakcije različitih materijala. Takva istraživanja su važna i tijekom izrade višekomponentnih proteinskih nadomjestaka, kao i kod dentalnih materijala kod kojih promjena temperature mijenja radne karakteristike, kao što je slučaj kod termoaktivirajuće ortodonske žice.¹

2.4. Materijali koji se koriste u oralnoj kirurgiji

U oralnoj kirurgiji se uglavnom upotrebljavaju isti materijali koji se upotrebljavaju i u drugim granama stomatologije, ali se koriste i materijali koji su tipični za ovu stomatološku disciplinu. Materijali koji se upotrebljavaju u oralnoj kirurgiji a ne upotrebljavaju se uopće ili se koriste rjeđe u ostalim stomatološkim granama jesu:

- sintetički materijali kojima se nadomješta kost
- materijali od kojih se izrađuju epiteze i resekcione proteze
- materijali od kojih se izrađuju implantati
- materijali za šivanje



Slika 4. Zubni implantat¹⁰

Postoje tri glavna tipa legura za implantate, a to su³:

- legure kobalt-krom-molibdena
- nehrđajući čelik
- titan

Glavni cilj implantiranja jest postići oseointegraciju implantata, što znači odgovarajuću kemijsku i mehaničku vezu između implantata i okolnoga koštanog tkiva. Površina implantata mora se obraditi tako da se poveća prijanjanje između implantata i kosti, što kvalitativno ubrzava proces oseointegracije. ⁴

Metali za implantate se koriste u raznim oblicima. Prvi metal posebno razvijen za tu uporabu je „Sherman-ov vanadijev čelik“ koji se koristio u proizvodnji pločica i vijaka za prijelom kostiju. Većinu metala koji se koriste za proizvodnju implantata (npr. Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo i W) tijelo može tolerirati u malim količinama. Ponekad su ti elementi metala u prirodnom obliku neophodni, npr. za stanične funkcije (Fe), sintezu vitamina B₁₂ (Co) i poprečno povezivanje elastina u aorti (Cu), ali ih tijelo ne može tolerirati u velikim količinama. Biokompatibilnost metalnih implantata je od velike važnosti jer mogu lako korodirati u „neprijateljskom“ okruženju u tijelu. Posljedice korozije uključuju gubitak materijala, što oslabljuje implantat, i još važnije, produkti korozije odlaze u tkivo što dovodi do neželjenih učinaka. Iz tog razloga se implantati uglavnom izrađuju iz legura koje karakterizira visoka korozijska postojanost. ⁷

2.4.1. Mini implantati

Mini implantati koriste se kao :

- stabilizirajući elementi za proteze
- nadoknada sitnijih zuba, osobito prednjih
- zamjena za standardne implantate kada vilična kost postane preuska (sa vremenom atrofira)

Mini implantati imaju svakako najveću vrijednost kao stabilizatori proteza. Dakle, koriste se najčešće kod bezubih pacijenata sa totalnim protezama kao i kod pacijenata kod kojih je preostao mali broj zubi. Razlog tome je što se kod ovih pacijenata kao čest problem za primjenu standardnih implantata javlja nedovoljna širina vilične kosti, naročito ako je proteklo dosta vremena od gubitka zuba. Naime, vilična kost nakon vađenja zuba postepeno atrofira (topi se i nestaje), pa vremenom postaje preuska za standardne implantate. Osim toga, kao posljedica atrofije vilice, kod ovih pacijenata je čest slučaj da postojeća proteza ima veoma lošu retenciju (labavo fiksiranje za greben vilice), što izaziva osjećaj nesigurnosti i

nelagode. Javljaju se poteškoće prilikom žvakanja kao i pri govoru. Pacijent ima osjećaj da proteza može u svakom trenutku ispasti te je grčnjem okolnih mišića pokušava zadržati. Ovakve probleme efikasno rješava primjena mini implantata koji postaju stabilizirajući elementi na koje se proteza veoma čvrsto fiksira. Sama procedura ugradnje mini implantata je potpuno bezbolna uz primjenu lokalne anestezije, kratkotrajna i minimalno invazivna. Osim toga mini implantati su i značajno jeftiniji od standardnih tako da predstavljaju veoma popularno rješenje.

Prednosti implantata u odnosu na ostale načine nadoknade izgubljenih zuba:

- Nakon vađenja zuba kost na mjestu izgubljenog zuba vremenom iščezava. Ova pojava se sprječava samo ukoliko se na tom mjestu postavi implantat.
- Ukoliko se izgubljeni zub nadoknađuje sa implantatom, nije potrebno brusiti (i na taj način oštetiti) susjedni zub kao nosač mosta.
- Umjetni zubi na implantatima su fiksne nadoknade što znači da se nakon postavljanja ne vade, za razliku od proteza, te daju osjećaj sigurnosti pacijentu.¹¹

2.4.2. Nehrđajući čelik

Nehrđajući čelici su čelici koje karakterizira visoka otpornost na koroziju zbog toga što sadrži znatan udio kroma (više od 11%) koji stvara zaštitni pasivni sloj na površini čelika. Prvi nehrđajući čelik korišten u proizvodnji implantata je čelik 18-8 (tip 302 u klasifikaciji prema AISI-American Institute for Steel and Iron), koji ima veću čvrstoću i otporniji je na koroziju od običnog čelika. Vanadijev čelik se više ne koristi za implantate jer se je njegova otpornost na koroziju pokazala neadekvatnom. Austenitni nehrđajući čelici, posebice tipovi AISI 316 i 316L, najčešće se koriste za implantate. Ovi čelici su nemagnetični i korozijska otpornost im je puno bolja od drugih. Uključivanje molibdena im povećava otpornost na jamičastu koroziju u prisutnosti klorida.⁷

Austenitni nehrđajući čelik tipa AISI 316L se najčešće koristi u ortopediji i ortodontici jer ima povoljna mehanička svojstva, visoku vlačnu čvrstoću i dobra svojstva otpornosti na

koroziju u različitim okruženjima. Međutim, u ljudskom tijelu kao agresivnoj sredini dolazi do pojave lokalizirane korozije jer je osjetljiv je na djelovanje klorida. Zbog toga se austenitni nehrđajući čelik često zamjenjuje sa dupleks nehrđajućim čelikom. Ta kombinacija, sa dvije faze, delta feritna i austenitna faza, metalnoj strukturi daju posebna mehanička svojstva. Osim visoke čvrstoće, ovi čelici pokazuju poboljšane korozijske karakteristike u dodiru sa kloridima zbog visokog udjela kroma, ali i prisutnosti molibdena i nikla. Krom doprinosi ukupnoj otpornost stvaranjem pasivnog filma kompleksne spinelne strukture. Molibden povećava stabilnost pasivnog filma što nehrđajućem čeliku daje veću otpornost prema lokaliziranoj koroziji, uključujući i jamičastu koroziju, naročito u sredinama koje sadrže kloridne ione. Korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika, u stimuliranim fiziološkim uvjetima, je proučavalo mnogo autora koristeći različite eksperimentalne tehnike.¹²⁻¹⁸

Kocijan¹³ je proučavao korozijsko ponašanje AISI 316L pri potencijalu otvorenog kruga, te pri potencijostatičkim uvjetima. Koncentracija otopljenih korozijskih produkata u obliku iona određena je diferencijalnom pulsnom polarigrafijom i induktivno spregnutom plazmom atomske emisijske spektrometrije.

Burstein i Liu¹⁴ su izvijestili o jamičastoj koroziji AISI 316L u prisutnosti govedeg seruma. U eksperiment su uključena mjerenja strujnih tranzijenata na mikro elektrodama, kod kontroliranog potencijala, ispod potencijala pittinga.

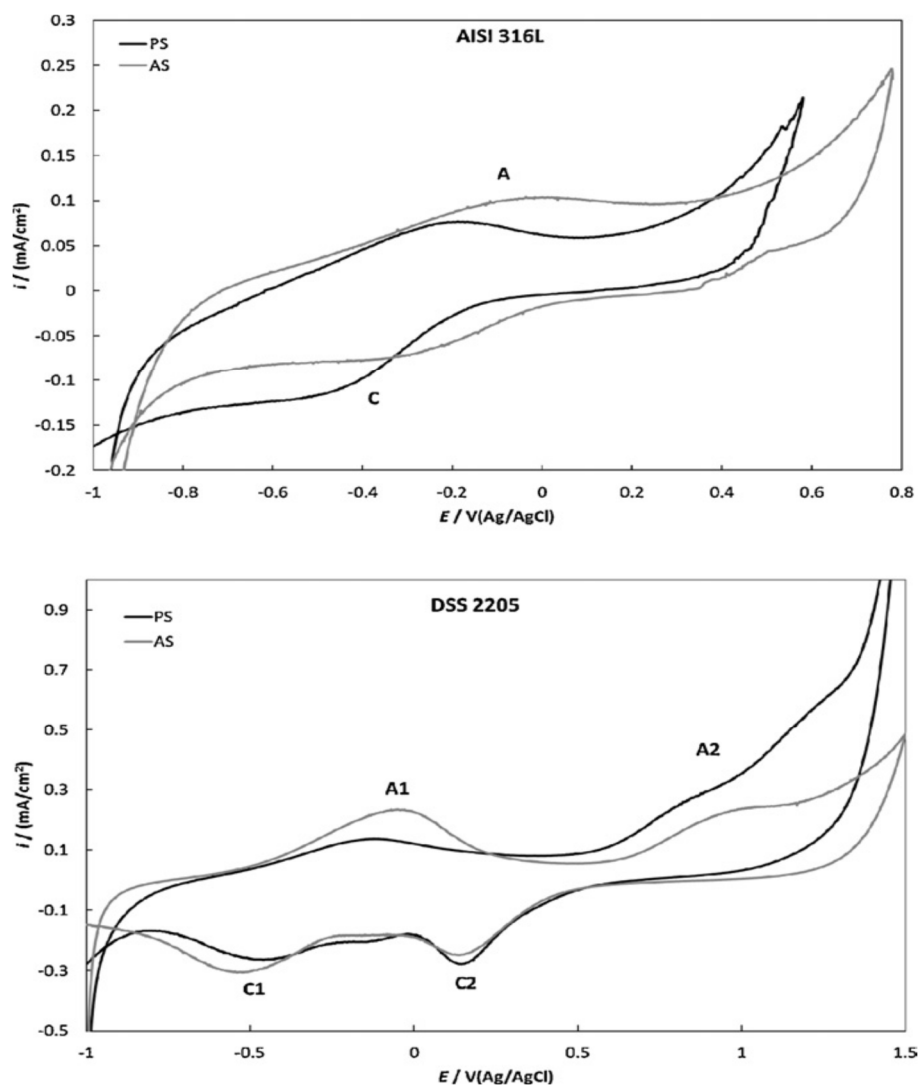
Shahryari i suradnici¹⁵ su proveli elektrokemijsku cikličku potenciodinamičku polarizaciju (CPP) biomedicinskog, 316 LVM nehrđajućeg čelika. To je učinkovita metoda koja se može koristiti za značajno poboljšanje otpornosti materijala na opću koroziju a time utječe i na njegovu biokompatibilnost. Povećana debljina CPP formiranog pasivnog filma obogaćena krom(IV) ionima i kisikom, razlog je bolje otpornosti materijala na koroziju.

Nekoliko autora¹⁶ proučavalo je utjecaj klorida na korozijska svojstva AISI 316L i 2205 dupleks nehrđajućeg čelika. Elektrokemijskim ispitivanjem ponašanja dva tipa čelika u 0.9% otopini klorida nađeno je da DSS2205 ima širi raspon pasivacije od AISI 316L.

Torres i suradnici¹⁷ istražuju DSS2205 u kloridnim otopinama, nakon raznih toplinskih tretmana. Mjerenja su provedena potencijostatičkom polarizacijskom metodom u 0,9% otopini NaCl, pri 37° C. Rezultati su pokazali da je toplinski tretman imao negativan utjecaj na otpornost na koroziju, što znači da se brzina korozije povećava sa temperaturom kod koje je provođen toplinski tretman.

Souto i suradnici¹⁸ su proučavali pasivaciju i otpornost prema jamičastoj koroziji duplex nehrđajućeg čelika DIN 17006 (21%Cr, 7%Ni, 2%Mo, 2%Mn i 1%Cu) u neutralnoj i alkalnoj otopini sa i bez dodatka kloridnih iona. Oni su dokazali da prisutnost NaCl-a povećava otapanje metala kroz pasivni sloj.

U radu „Surface analysis of localized corrosion of austenitic 316L and duplex 2205 stainless steel in simulated body solutions“¹² provedena su ispitivanja korozijske postojanosti nehrđajućeg čelika tipa 2205DSS i AISI 316L u različitim medijima koji simuliraju ljudski organizam: umjetnoj slini (AS) te simuliranoj fiziološkoj otopini (PS) te je pokazano da su glavne karakteristike cikličkih voltagrama približno su jednake za oba materijala u oba medija. Za uzorak DSS 2205 u umjetnoj slini zapažena su četiri strujna vrha. Prvi anodni strujni vrh je na potencijalu -0,2V. On se može pripisati formiranju Fe(II) hidroksida na Cr(III). Drugi pik se nalazi u transpasivnom području, pri potencijalu 0,9V, i on je povezan sa oksidacijom Cr(III) u Cr(VI). Pri ovom potencijalu također je moglo doći do oksidacije Ni(II), formiranih tijekom pasivacije, u nikal(IV) oksid (NiO₂). Redukcijskim procesom na potencijalu 0,2V, Cr(VI) reduciran je do Cr(III) te je željezni oksidni sloj (hidroksidni) reduciran pri potencijalu od -0,5V. Izmjereni prekidni potencijal za DSS 2205 prema Ag/AgCl u AS približno iznosi 1,25 V. Tijekom proučavanja AISI 316L u AS, uočena su samo dva strujna vrha na cikličkim voltamogramima. Prvi vrh A, pri -0,2V u anodnom krugu pojavljuje se zbog elektro-nastajanja Fe(II) hidroksida, dok je drugi vrh pri -0,5V u katodnom krugu, odziv na redukciju željezovog oksidnog-hidroksidnog sloja. Potencijal pucanja pasivnog filma za AISI 316L čelik u AS je puno niži i iznosi 0,4V. Ciklički voltagrami za PS otopinu su slični rezultatima dobivenima za AS otopinu. Glavna primjećena razlika je povećanje gustoće korozijske struje zbog veće koncentracije klorida u PS. Zbog toga je došlo do pomaka potencijala pucanja pasivnog filma za DSS 2205 i AISI 316L prema negativnijim vrijednostima.¹²



Slika 5. Ciklički voltagrami snimljeni za uzorke nehrđajućeg čelika, AISI 316L i DSS 2205, u umjetnoj slini i simuliranoj fiziološkoj otopini¹²

2.4.3. Titan i njegove legure

Legure titana kao TMA (Ti-Mo-Sn-Zr), Ti-Nb, Ni-Ti i Cu-Ni-Ti u pravilu se koriste kao biomaterijali, osobito kao ortodonske žice, zbog svoje elastičnosti i efekta pamćenja oblika, koji omogućuju tom materijalu povratak u prvobitno stanje, nakon izloženosti određenom naprezanju. Ove osobine, koje nisu uočene u žicama od nehrđajućeg čelika, dopuštaju ortodontima da primjenjuju djelovanje sile na zube, bez da uzrokuju nelagodu pacijentu.¹⁹

Izvrсна svojstva titana, kao što su visoka biokompatibilnost, otpornost na koroziju, niska toplinska vodljivost, tvrdoća, mala gustoća, mala težina, neutralan okus, dobra rendgenske vidljivost i prihvatljiva cijena, čine ga modernim materijalom u stomatologiji. Do danas nije opažen nijedan slučaj sustavne ili lokalne, alergijske ili toksične reakcije na titan i njegove slitine. Titan ima i neka loša svojstva: niski modul elastičnosti, visoko talište i ekstremnu reaktivnost taline s kisikom.

U stomatologiji se titan najprije počeo upotrebljavati u dentalnoj implantologiji. Proučavanjem njegovih bioloških svojstava i razvojem novih kirurških tehnika postao je nezamjenjiv materijal za ugradnju implantata. Nakon dugogodišnjih istraživanja svojstava titana u okviru implantologije, rezultati su pokazali da bi se titan mogao upotrebljavati i u ostalim granama stomatologije, osobito u stomatološkoj protetici.²⁰

Postoje četiri razreda nelegiranog titana koji se koristi za implantate kao što je prikazano u tablici 2. Razlikuju se s obzirom na sadržaj nečistoća: kisika, željeza i dušika koje treba pažljivo kontrolirati. Kisik ima veliki utjecaj na žilavost i čvrstoću.⁷

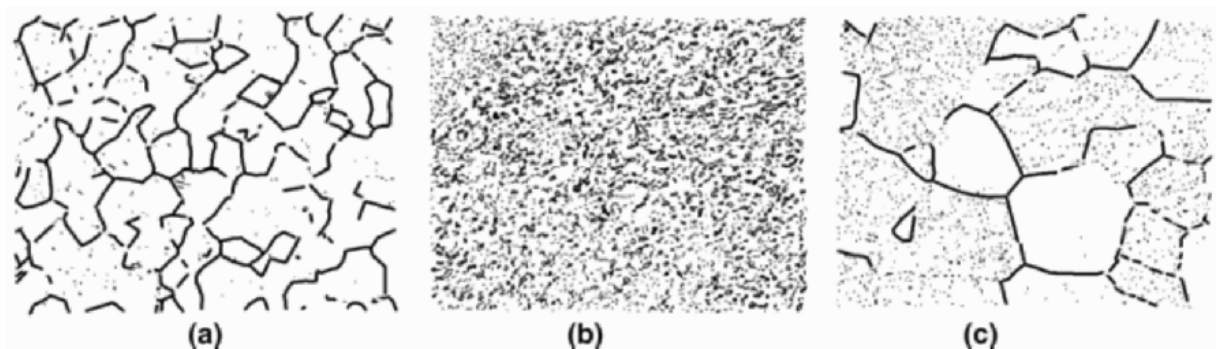
Tablica 2. Kemijski sastav čistog titana u masenim udjelima⁷

Element	Razred 1	Razred 2	Razred 3	Razred 4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,25	0,40
Ti	Ostatak	Ostatak	Ostatak	Ostatak

Titan je alotropski materijal koji ima heksagonsku gusto pakiranu strukturu (α -Ti) do 882°C i centriranu kubičnu strukturu (β -Ti) iznad te temperature. Dodavanje legirajućih elemenata titanu omogućava raznolikost svojstava :

1. Aluminij stabilizira α fazu, odnosno povisuje temperaturu fazne transformacije iz α u β fazu
2. Vanadij stabilizira β fazu snizujući temperaturu fazne transformacije iz α u β fazu.

α legure imaju jednofaznu mikrostrukturu (slika 5), što potiče dobru sposobnost zavarivanja. Stabilizirajući utjecaj visokog sadržaja aluminija u ovoj grupi legura, rezultira izvrsnom čvrstoćom i otpornošću na oksidaciju pri visokim temperaturama (300-600°C). Ove legure ne mogu se ojačati toplinskom obradom budući da su jednofazne, a perciptacija druge ili treće faze povećava čvrstoću u postupku očvršćavanja perciptacijom. ⁷



Slika 6. Mikrostruktura α legura (a), $\alpha - \beta$ legura(b), te β legura(c) ⁷

Titan karakterizira vrlo niski elektrodni potencijal $E^0 (\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}) = -1,75 \text{ V}$ pa vrlo brzo reagira s kisikom iz okoliša pri čemu nastaje oksidni sloj izvrsnih barijernih svojstava zbog čega je daljnja korozija titana praktički zaustavljena.⁵ Ipak, u prisutnosti fluoridnih iona, posebice kod nižih pH kada dolazi do nastajanja malih količina fluorovodične kiseline, može doći do otapanja zaštitno sloja TiO_2 .²¹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovome radu korišteni su implantati od nehrđajućeg čelika (Leone) i legura titana (Orthoeasy). Korozivna stabilnost ovih implantata ispitivana je u antiseptiku Curaseptu te u umjetnoj slini.

Korišteni implantati se koriste kao zamjena za korijen zuba. Implantat također stavljamo kada nema dovoljno zubi da bi bili uporište za mostove od krunica. Na njima također možemo uglaviti i fiksne proteze kao i cijele ili cirkularne mostove kada u čeljusti nema niti jednog zuba.

Leone mini implantati mogu biti opterećeni zatezanjem (opruge, žice, lanci) kako bi postigli zubnu pokretljivost sa biomehaničkom prednosti maksimalnog pričvršćivanja, te u kritičnim situacijama pričvršćivanja uslijed nedostatka zuba. Leone mini implantati su proizvedeni od kirurškog nehrđajućeg čelika.²²



Slika 7. Leone implantat od nehrđajućeg čelika²³

Ortodontski implantati Orthoeasy služe za učvršćivanje ortodontskih naprava u liječenju krivo pozicioniranih zuba, čeljusti i žvačnog sustava. Vijci se implantiraju pod kirurškim uvjetima i ostaju u pacijentovim ustima do kraja liječenja/ djelomičnog liječenja.²⁴



Slika 8. Orthoeasy implantat²⁵

Antiseptik Curasept se koristi za sprječavanje nastanka plaka i potiče remineralizaciju zubi. Koristi se za kemijsku kontrolu plaka i kao dopuna mehaničkom odstranjivanju zubnih naslaga.²⁶

Sastav Curasepta: Pročišćena voda, ksilitol, propilen glikol, Peg-40 hidrogenirano ricinisovo ulje, L-askorbinska kiselina, klorheksidin diglukonat, natrijev fluorid (0,05 %), natrijev benzoat, natrijev metabisulfid, natrijev citrat; pH=6,2.

Sastav umjetne sline: KCl (0,4g/L), NaCl (0,4g/L), CaCl₂ * 2H₂O (0,906g/L), NaH₂PO₄ * 2H₂O (0,690g/L), Na₂S * 9H₂O (0,005g/L) i urea(1g/L).

3.2. Metode

Korozijska ispitivanja provedena su metodom cikličke polarizacije. Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku jamičaste korozije u primijenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, na primjer, inhibitorima. Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jakost struje između radne i pomoćne elektrode, a zatim se potencijal vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma gustoće struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pucanja pasivnog sloja E_{pit} (ukoliko do pojave jamičaste korozije dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava lokalizirane korozije evidentna, nastaje histerezno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za jamičastu koroziju, E_{rep} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći jamičastoj koroziji u odabranoj sredini. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pucanja pasivnog sloja i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu ka nastajanju jamičaste korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{rep}), pozitivniji od potencijala pitinga (E_{pit}), tendencija ka lokaliziranoj koroziji ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu će doći do pojave jamičaste korozije na ispitivanom uzorku.²⁷

3.3. Eksperimentalni uvjeti

Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, radne, protu i referentne elektrode. Radnu elektrodu je predstavljao implantat pri čemu su ispitivanja provedena na glavi uzorka dok je navoj bio izoliran pomoću teflonske vrpce i silikona. Površina glava implantata od nehrđajućeg čelika iznosi 32,5 mm²(veći implantati) i 29,5 mm² (manji implantati), dok površina glave implantata od legure titana iznosi 35,8 mm². Protu elektroda je bila platinska žica, a referentna zasićena kalomel elektroda (Hg/Hg₂Cl₂).

Elektrolit je bila umjetna slina i umjetna slina i antiseptik Curasept u omjeru 1:1. Volumen elektrolita je bio 200mL. Sva mjerenja su provedena pri temperaturi 37 °C ± 2 °C, želeći time simulirati temperaturu ljudskog tijela. Za svaki od uzoraka u oba elektrolita mjerenja su ponavljana tri puta.



Slika 9. Elektrokemijska ćelija

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati

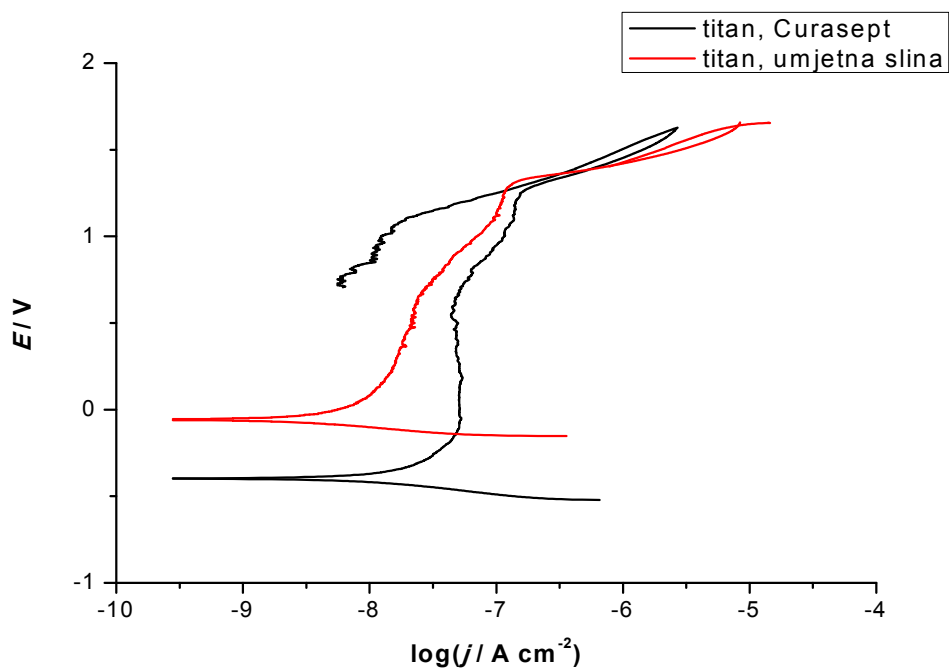
Cikličkom polarizacijom svakog uzorka dobivene su polarizacijske krivulje pojedinog implantata u ispitivanom mediju. Iz njih su određeni korozijski parametri (gustoća korozijske struje j_{kor} , korozijski potencijal E_{kor} , nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca b_a i b_k , potencijal pucanja pasivnog sloja E_{pit} te potencijal repasivacije E_{rep}) prikazani u tablicama 3 i 4 dok su tipične polarizacijske krivulje prikazane na slikama 10 i 11.

Tablica 3. Korozijski parametri dobiveni iz cikličkih polarizacijskih krivulja za implantate od titana i nehrđajućeg čelika u antiseptiku Curaseptu i umjetnoj slini u omjeru 1:1 (Cu) i u umjetnoj slini (FS), j_{pas} je određivana pri potencijalu od 500 mV

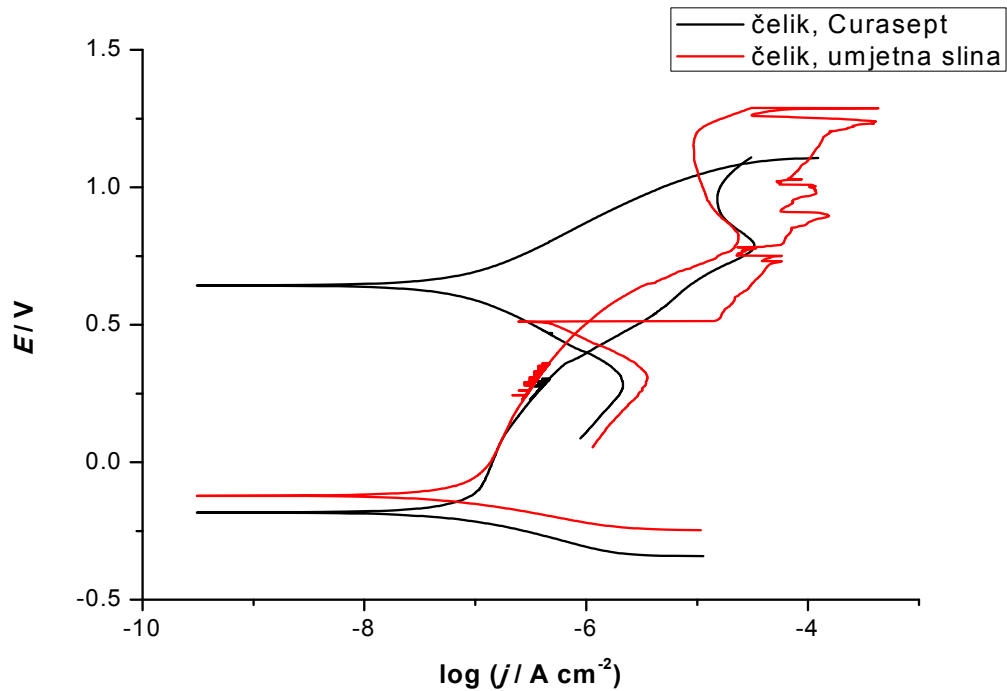
UZORAK	$j_{kor}/$ nA cm ⁻²	$E_{kor}/$ mV	$b_a/$ mV dek ⁻¹	b_k mV dek ⁻¹	$j_{pas}/$ nA cm ⁻²	$E_{pit}/$ V	$E_{rep}/$ V
titanFS1	2,9	-63	310	-73	27,0	1,319	1,319
titanFS2	2,9	-61	222	-65	28,2	1,321	1,321
titanFS3	2,2	-108	222	-62	27,9	1,375	1,375
titanCu1	1,9	-169	421	-59	25,1	1,256	1,256
titanCu2	14,4	-400	384	-101	50,2	1,266	1,266
titanCu3	5,8	-316	460	-115	26,5	1,241	1,241
titanCu4	1,9	13	201	-50	13,1	1,255	1,255
čelikFS1	130,7	-164	984	-100	1664,4	1,260	1,233
čelikFS2	54,4	-122	239	-75	972,7	1,289	0,505
čelikFS3	74,7	-132	384	-79	1609,9	1,183	-
čelikFS4	94,3	-90	297	-86	10781,1	0,996	-
čelikCu1	104,7	-189	621	-121	3559,8	1,113	1,096
čelikCu2	95,6	-183	647	-118	2893,5	1,105	1,085
čelikCu3	150,5	-496	83	-80	20782,5	0,995	0,966

Tablica 4. Srednje vrijednosti korozijskih parametara dobivenih cikličkom polarizacijom

UZORAK	$j_{kor}/$ nA cm ⁻²	$E_{kor}/$ mV	$b_a/$ mV dek ⁻¹	$b_c/$ mVdek ⁻¹	$j_{pas}/$ nA cm ⁻²	$E_{pit}/$ V	$E_{rep}/$ V
titanFS	2,7	-77	251	-67	27,7	1,338	1,338
titanCu	6,0	-218	366	-81	28,7	1,255	1,255
čelikFS	88,5	-127	476	-85	3757,0	1,182	0,869
čelikCu	116,9	-289	450	-86	9078,6	1,071	1,049



Slika 10. Cikličke polarizacijske krivulje za uzorak titana u umjetnoj slini i Curaseptu



Slika 11. Cikličke polarizacijske krivulje za uzorak čelika u umjetnoj slini i Curaseptu

4.2. Rasprava

Rezultati prikazani u tablicama 3 i 4 te na slici 10, koje karakterizira vrlo mala gustoća korozivne struje i struje pasivacije, široko pasivno područje i nepostojanje histereze u cikličkom voltamogramu; ukazuju na izvrsnu korozivnu otpornost titana u umjetnoj slini. Dodatkom antiseptika, Curasepta zamjećuje se da dolazi do malog porasta gustoće korozivne struje i struje pasivacije te pomaka korozivnog potencijala kao i potencijala pucanja pasivnog filma u katodnom smjeru. Sve ovo ukazuje da u prisutnosti Curasepta dolazi do blagog povećanja korozivne aktivnosti titanskog implantata, najvjerojatnije uslijed smanjenja debljine oksidnog sloja. Ipak, ni za jedan ispitivani uzorak nije uočena pojava lokalizirane korozije.

Korozijski parametri dobiveni za čelične implantate u umjetnoj slini ukazuju da čelik ima slabiju otpornost prema općoj i lokaliziranoj koroziji od titana. Kod tri od četiri ispitivana čelična implantata došlo je do pojave lokalizirane korozije. Dodatkom Curasepta, kao i u slučaju titana, dolazi do porasta vrijednosti gustoće korozijske struje te struje pasivacije što ukazuje na smanjenje korozijske otpornosti materijala. S druge strane, antiseptičko sredstvo nije povećalo sklonost implantata prema lokaliziranoj koroziji. Usprkos tome što su vrijednosti potencijala pucanja pasivnog filma nešto niže nego u čistoj slini, razlika između E_{pit} i E_{rep} je vrlo mala što ukazuje da dolazi do brze repasivacije nastalih oštećenja u pasivnom filmu. Može se pretpostaviti da iako dodatak fluorida povećava agresivnost medija, nešto viši pH antiseptičkog sredstva (6,2 u odnosu na 5,1 kod čiste sline) djeluje pozitivno na mogućnost repasivacije čelika.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitano je korozijsko ponašanje komercijalnih titanskih i čeličnih zubnih implantata. Dobiveni rezultati pokazuju da titan ima znatno veću otpornost prema općoj i lokaliziranoj koroziji u umjetnoj slini sa i bez dodatka antiseptika nego čelik.

Kod obje vrste implantanata uočeno je povećanje brzine opće korozije u prisutnosti antiseptika koji sadrži fluoridne ione dok otpornost prema lokaliziranoj koroziji nije značajnije promijenjena.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

AISI - Američki institut za čelik i željezo (eng. American Institute for Steel and Iron)

AS - umjetna slina (eng. artificial saliva)

b_a - nagib anodnog pravca

b_k - nagib katodnog pravca

CU - umjetna slina i antiseptik , 1:1

CPP - ciklička potenciodinamička polarizacija

E_{kor} - korozijski potencijal

E_{pit} - potencijal pucanja pasivnog filma

E_{rep} - potencijal pri kojemu dolazi do repasivacije

FS - umjetna slina

j_{kor} - gustoća korozijske struje

j_{pas} - gustoća struja u pasivnom sloju

PS - simulirana fiziološka otopina

7. LITERATURA

1. Katić, V., Špalj, S., Ispitivanje svojstava materijala za uporabu u dentalnoj medicini, *Medicina Fluminensis* 50 (2014) 268-278
2. <http://www.mojstomatolog.hr/sto-su-implantati/>, pristup: 21.07.2015.
3. http://www.sfzg.unizg.hr/download/repository/Osnove_stomatoloskih_materijala.pdf, pristup: 20.05.2015.
4. Čatovic, A., Jerolimov, V., Živko-Babić, J., Carek, V., Dulčić, N., Čatić, A., Lazić, B., Titan u stomatologiji, *Acta stomatologica Croatica* 32 (1998) 351-365.
5. Stupnišek Lisac, E. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
6. www.pfst.hr/uploads/KZMpredavanje_4.ppt, pristup: 25.06.2015.
7. Park, J., Lakes, R.S., *Biomaterials – an introduction*, Springer, New York, 2007.
8. Orlić, S., *Biomaterijali – interna skripta*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
9. https://hr.wikipedia.org/wiki/Dijagram_naprezanja, pristup: 21.07.2015.
10. <http://sigurnostzubnihimplantata.blogspot.com>, pristup: 21.07.2015.
11. <http://www.stomatologijakovacevic.com/mini-implantati>, pristup: 20.07.2015.
12. Conradi, M., Schon, P. M., Kocijan, A., Jenko, M., Vanesco, G. J., Surface analysis of localized corrosion of austenitic 316L and duplex 2205 stainless steel in stimulated body solutions, *Materials chemistry and Physics*, 130 (2011) 708-713
13. Kocijan, A., Milošev, I., Pihlar, B., The influence of complexing agent and proteins on the corrosion of stainless steels and their metal components., *Mater. Sci. Mater. Med.* 14(2003) 69-77
14. Burstein, G., T., Liu, C., Nucleation of corrosion pits Ringers solution containing bovine serum, *Corros. Sci.* 49(2007) 4296-4306
15. Shahryari, A., Omanović, S., Szpunar, J. A., Biomed, Enhancement of biocompatibility of 316LVM stainless steel by cyclic potentiodynamic passivation, *J., Mater. Res. A* 89A (2009) 1049-1062
16. Kocijan, A., Donik, C., Jenko, M., The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions, *Mater. Technol.* 43 (2009) 39-42

17. Torres, F.J., Panyayong, W., Rogers, W., Velesquez-Plata, D., Oshida, Y., Moore, B.K., Corrosion behavior of sensitized duplex stainless steel, *Biomed. Mater. Eng* 8 (1998) 2-36
18. Souto, R.M., Rosca, I.C.M., Gonzales, S., Resistance to localized corrosion of passive films on a duplex stainless steel, *Corrosion* 57 (2001) 300-306
19. Barceslos, A.M., Luna, A.S., Ferreira, N.A., Castro Braga, A.V., Bapista do Lago, D.C., Senna, L.F, Corrosion Evaluation of Orthodontic Wires in Artificial Saliva Solutions by Using Response Surface Methodology, *Materials Research*. 16 (2013) 50-64
20. Carek, V., Čatić, A., Čatović, A., Dalčić, N., Jerolinov, V., Lazić, B., Živko-Babić, J., Titan u stomatologiji, *Acta Stomatol Croat* (1998) 351-358
21. Lee, T.-H., Wang, C.-C., Huang, T.-K., Chen, L.-K., Chou, M.-Y., Huang, H.-H., Corrosion resistance of titanium-containing dental orthodontic wires in fluoride-containing artificial saliva, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 482–489
22. <http://www.leone.it/english/orthodontics/orthodontic-mini-implants.php?img=4>, pristup: 21.07.2015
23. <http://www.vetmetal.com/Proizvod/Ortodontski%20mini%20implanti/Ortodoncija/300.aspx> , pristup: 22.07.2015.
24. http://www.forestadent.com/documentpool/anleitungen/OrthoEasy-Pin_Anleitung_en.pdf, pristup: 23.07.2015.
25. <http://dental-koegel.de>, pristup: 24.07.2015.
26. <http://www.zdrav-osmijeh.com/products/Tekućina-za-usta-Curasept-ADS-205-.html>, pristup: 21.07.2015.
27. Pavlović, M.G., Stanojević, D., Mladenović, S., *Korozija i zaštita materijala*, Tehnološki fakultet Zvornik, 2012.

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 11.08.1992.g u Zagrebu. Završila sam Osnovnu školu Ksavera Šandora Đalskog, u Donjoj Zelini. 2007 godine upisala sam Prehrambeno tehnološku školu u Zagrebu, smjer prehrambeni tehničar. Praksu u sklopu srednje škole sam odradila u prehrambenim tvornicama Badelu, Francku, Krašu i Zvijezdi. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala upisala sam 2011. g., a u srpnju 2014 g. odradila sam praksu u Hidropneumatika d.o.o..