УНИВЕРЗИТЕТ "Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ" – СКОПЈЕ СТОМАТОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



Д-р Јана Бајевска

ЕФЕКТИ НА НАНОКОМПОЗИТЕН ПРИСТАП КАЈ ДЕНТАЛЕН КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛ

-МАГИСТЕРСКИ ТРУД-

MEHTOP

Проф. д-р Љубен Гугувчевски

Декември 2017

University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje Faculty of Dental Medicine



D-r Jana Bajevska

EFFECTS OF NANOCOMPOSITE APPROACH IN DENTAL CERAMIC MATERIAL

-MASTER'S THESIS

SUPERVISOR:

Prof. d-r Ljuben Guguvcevski

December 2017

Абстракт

Вовед. Промените кои ги носи науката во нанотехнолошкиот развиток во моментот се предизвик кој повлекува интерес на многу полиња особено во клиничката пракса на медицината и стоматологијата. Нано материјалите се очекува да ги исполнат барањата на супериорни перформанси и да продолжат таму каде што започнуваат ограничувањата на традиционалните керамички материјали воведувајќи можности за нови примени и развој. Вложени се значителни напори во поглед на нивното процесирање како и евалуацијата на нивните ефекти на полето на биокомпатибилноста и сеуште претставуваат жешка тема за истражување.

Цел на трудот. Цели на овој магистерски труд е да се испита биаксијалната сила на виткање на фабричкиот керамички материјал и нанокомпозитните експериментални материјали, проценувајќи го делувањето од зголемувањето на учеството на наночестичките, паралелно споредување на различните видови инкорпорирани наноматеријли, како и последователна анализа на обработените податоци од соодветната линиска контракција. Дополнителна цел е да се даде визуелно согледување на резултатите од нанокомпозитниот материјал со скенинг електронска микроскопија.

Материјал и метод. Сто примероци се изработија содржани во десет групи. Како почетен контролен материјал е користен немодифициран порцелански прав за фасетирање метални субструктури Ceramco 3 (Dentsply-Ceramco, York, PA, USA)додека истиот е искористен како микро основа за додавање TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички со учество од 2, 5 и 7 wt% за да се изработат дискови (со димензии на дебелина и дијаметар на диск 1,2±0,2 mm и 14±2 mm соодветно). При испитувањето на биаксијалната сила на виткање примероците беа оптоварени на универзална тестирачка машина (SHIMADZU Autograph AGS-X, Kyoto Japan) каде тестирачката глава со ударниот клип за време на тестирањето се движеше со брзина од 1±0,5 mm/min. Покрај тоа се пресметуваше линиската контракција на истите и примероците понатаму беа анализирани под видно поле на електронски микроскоп за оптичко скенирање VEGA3 LMU (Tescan, TESCAN ORSAY HOLDING, Brno-Kohoultovice, Czech Republic).

Резултати. Титаниум оксидните наночестички инкорпорирани во комерцијалниот керамички прав немаа сигнификантно влијание врз биаксијалната

сила на виткање на испитуваните примероци, додека додавањето на алуминиум оксидните наночестици во мали количини од 2wt% демонстрираа зајакнување наспроти нивното зголемено учество кое резултираше со негативен тренд на намалување на биаксијалната сила на виткање. Присуството на циркониум оксидни наночестички не даде ефекти врз биаксијалната сила на виткање при испитувањето на модифицираните дискови. Во поглед на учеството на различните наночестички те при паралелната споредба на исти тежински проценти Al_2O_3 наночестички во зголемени тежински делови покажаа неповолно влијание врз зајакнувањето во поглед на биаксијалната сила на виткање.

Линиската контракција на примероците не беше под влијание на учеството на титаниум оксидните наночестички при различни wt%, додека зголемено присуство на алуминиум оксидни наночестички имаше позитивно влијание (р < 0.05) во намалувањето на линиската контракција обратно пропорционално на нивното количество. Присуството на циркониум оксидни наночестички во зголемен удел се покажа дека ја подобрува линиската контракција. Во поглед на паралелната споредба на исти тежински проценти на вклучени поединечно различни типови наночестички најмала контракција се јави нано-Al₂O₃ модифицираната керамичка група.

Заклучок. Ефектот на нано- Al_2O_3 во тежински делови од 2wt% е позитивно зајакнувачки врз биаксијалната сила на виткање додека зголемени количини имаат спротивно делување, додека истата цел на испитување не претрпе разлики при инкорпорирањето на нано-TiO₂ и ZrO₂ честици. Линеарната контракција на нанокомпозитите е поволно афектирана кога се вклучени Al_2O_3 и ZrO₂ наночестички, додека истата не е под влијание при присуството на TiO₂ наночестички. Потребни се понатамошни подесувања на механизмите на згуснување односно компакција, хомогеноста, рутите и параметрите на процесирање, коефициентот на термичка експанзија и постапката и методот на синтерување кај нанокомпозитните материјали.

Клучни зборови. Дентална керамика, наноматеријали, нанокомпозити, тест на биаксијална сила на виткање, нано-титаниум диоксид, нано-алуминиум диоксид, нано-циркониум диоксид.

Abstract

Introduction. The current changes that science brings in nanotechnological development are challenging and withdraw interest in various fields especially in medical and dental clinical practice. Nanomaterials are expected to meet the demands for superior performance and to carry on where the limitations of traditional ceramic materials begin opening possibilities for new applications and development. Significant efforts are being made in terms of their processing and evaluating their effects on biocompatibility and they continue to present hot topic for research.

Objectives. The aims of this master's thesis are to evaluate the biaxial flexure strength of the conventional ceramic material and the experimental nanocomposite materials, both evaluating the influence of the increase of nanoparticle participation and parallel comparison of the different kinds of incorporated nanomaterials. Moreover to examine the linear contraction accordingly and to give visualization of the results of the nanocomposite material under scanning electronic microscopy.

Materials and Methods. In total a hundred specimens were made contained in ten groups. As starting material was used unmodified porcelain powder for veneering metal substructures Ceramco 3 (Dentsply-Ceramco, York, PA, USA)- and the same material was used as micro base for incorporating TiO₂, Al₂O₃ and ZrO₂ nanoparticles in weight percent of 2 wt%, 5 wt% and 7 wt% to produce discs with thickness and diameter dimensions 1.2±0.2 mm and 14±2 mm accordingly. During examination of the biaxial flexure strength load was applied on the samples on a universal testing machine (SHIMADZU Autograph AGS-X, Kyoto Japan) where the testing head with the dowel pin during testing performed speed of 1±0,5 mm/min. Additionally the linear contraction was calculated and the samples were analyzed under optical view of scanning electronic microscopy VEGA3 LMU (Tescan, TESCAN ORSAY HOLDING, Brno-Kohoultovice, Czech Republic).

Results. The titanium oxide nanoparticles incorporated in the commercial ceramic powder did not show significant influence on the biaxial flexure strength (BFS) in the tested samples, while including the aluminium oxide nanoparticles in small amounts of 2wt% demonstrated strengthening effect and a negative trend in increased amounts with reducing the biaxial flexure strength. The presence of zirconium oxide nanoparticles did not give effects on the biaxial flexure test during examination of the modified discs. In

terms of the participation of the different nanoparticles comparing the parallel groups with same weight percent the Al_2O_3 nanoparticles in high wt% have shown unfavorable influence regarding biaxial flexure strength.

The linear contraction of the samples was not influenced by the presence of the titanium oxide nanoparticles in different wt%, while the increased participation of aluminium oxide nanoparticles had positive influence (p < 0.05) by reducing the shrinkage inversely proportional of their amount. The presence of zirconium oxide nanoparticles in increased parts has shown to improve the linear contraction. Regarding parallel comparison of different types nanoparticles included separately with same weight percent the lowest contraction stood under the name of nano-Al₂O₃ modified ceramic.

Conclusion. The effect of nano-Al₂O₃ in weight percent of 2wt% is positively strengthening of the biaxial flexure of the nanocomposite samples while increased amounts showed susceptibility to reduction of the tested parameter. The BFS of the experimental samples where TiO_2 and ZrO_2 were present didn't undergo result differences. The linear contraction of the nanocomposite is beneficially affected when Al₂O₃ and ZrO_2 nanoparticles are included, while it's not influenced by the presence of nano-TiO₂. Further adjustments are required regarding the mechanisms of densification i.e. compaction, homogenization, the routes and parameters of processing, and also the coefficient of thermal expansion and the procedure of sintering method concerning nanocomposite materials.

Key words. Dental ceramics, nanomaterials, nanocomposites, biaxial flexure test, nano-titanium dioxide, nano-aluminium dioxide, nano-zirconium dioxide.

Содржина

1.	Вовед1 стр.
2.	Литературен преглед4 стр.
	2.1 Наноматеријали4 стр.
	2.2 Нанокерамика6 стр.
	2.3 Дентална керамика8 стр.
	2.4 Преглед на литература11 стр.
3.	Цели на трудот18 стр.
4.	Работни хипотези18 стр.
5.	Материјал и метод19 стр.
	5.1 Карактеристики на наноматеријалот19 стр.
	5.2. Подготовка на примероците20 стр.
	5.3 Биаксијален тест за силата на свиткување – клип врз три топки врз
експе	рименталните примероци24 стр.
	5.4 Одредување на линиска контракција на синтеруваните
прим	ероци
	5.5. Скенинг Електронска Микроскопија (SEM) (Scanning Electron
Micro	scopy)
	5.6 Статистичка обработка
6.	Резултати29 стр.
	6.1. Резултати од биаксијална сила на виткање
	6.1.1 Меѓугрупни разлики во биаксијална сила на виткање кај Ceramco 3; C3-
TiO ₂ 2	2 wt%; C3- TiO ₂ 5 wt%; C3- TiO ₂ 7 wt%29 стр.
Al ₂ O ₃	6.1.2 Меѓугрупни разлики во биаксијална сила на виткање кај Ceramco 3; C3-2 wt%; C3-Al ₂ O ₃ 5 wt%; C3-Al ₂ O ₃ 7 wt%31 стр.
	6.1.3 Меѓугрупни разлики во биаксијална сила на виткање кај Ceramco 3; C3-
ZrO_2	2 wt%; C3- ZrO ₂ 5 wt%; C3- ZrO ₂ 7wt%
	6.1.4 Меѓугрупни разлики во биаксијална сила на виткање кај Ceramco 3; C3-

Al ₂ O ₃ 2 wt%; C3-TiO ² 2 wt%; C3-ZrO ₂ 2 wt%	36 c	тр).
--	------	----	----

6.1.6 Меѓугрупни разлики во биаксијална сила на виткање кај Ceramco 3; C3- Al_2O_3 7 wt%; C3-TiO₂ 7 wt%; C3-ZrO₂ 7 wt%...... 42 стр.

7.2. Евалуација на резултатите од биаксијалната сила на виткање на синтеруваните

примероци......71 стр.

Кратенки и симболи

- ANOVA Анализа на варијанса
- BFS Biaxial flexure strenght
- C3 Ceramco 3
- CI конфиденс интервал
- СТЕ коефициент на термичка експанзија
- g/cm³ –грам на кубен сантиметар
- GPa- гигапаскал
- d- дијаметар
- EU- Европска Унија
- HEBM-високо енергетско мелење на топки
- Hz- херц
- ISO- Интернационална организација за стандардизација
- К- Келвин
- kg/mm² –килограм на милиметар квадратен
- КЈ mol⁻¹ –килоџул на мол на минус прва
- LZS стакло керамика литиум циркониум силиктна стакло керамика
- mm -милиметар
- mg милиграм
- ml -милилитар
- min минута
- МРа-мега паскал
- MPa m^{1/2} мега паскал по метар на една половина
- N Њутн
- nm нанометар
- ppm делови на милион

- s секунда
- SEM скенинг електронска микроскопија
- SD стандардна девијација
- SPS- синтерување во електрично пристаниште
- Тт- температура на топење дадена во Келвини
- vol% волуменски процент
- wt% тежински процент
- XRD рентген дифракција
- XPRD рентген дифракција на прав
- °С –степени целзиусови
- % -процент
- µm микрометар

1. ВОВЕД

На полето на медицината и стоматологијата евидентни се повеќе технолошки еволуции кои ја смениле клиничката практика. Нанотехнологијата се смета за трансформативна технологија која има потенцијал да стимулира научни иновации со значителен придонес за општеството.¹

Стапката на примена на нанотехнологијата во стоматологијата е помалку од револуционерна, со историски напредок во оваа област кој оди заедно со многу нови прашања и предизвици кои даваат можности за подобрување.²

Според документирањето на Генералниот директорат за истражување и иновации на Европската комисија³ нанонаука е наука за феноменот и манипулацијата на материјалите на атомски, молекуларен и макромолекуларен размер, каде својствата значително се разликуваат од тие на поголем размер. Во резимето на прегледот е наведено дека макро и микро материјалите поседуваат континуирани физички својства, но кога честичките ќе добијат нано-размерна димензија, принципите на класичната физика не се веќе во можност да го опишат нивното однесување (движење, енергија итн.) и кај овие димензии важат принципите на квантната механика. Истиот материјал (како пример е земено златото) при наноразмер може да има својства (пр. оптички, механички и електрични) кои се многу различни (дури и спротивни) на својствата кој ги има материјалот во останатите димензии.

Причините поради кои традиционалната дентална керамика навлегува во наноструктурен развој се потребата за надминување на ниската сила на виткање и фрактурна отпорност својствени за денталните порцелански системи и посакуваните својства на тврдина и јачина кои ги покажуваат наноматеријалите.⁴ Визијата која стои позади ова гледиште на авторите е мотивот кога тие би достигнале доволна цврстина би можеле да се употребат како монолитни реставрации.

Досегашните употребувани методи за зајакнување на кршливоста на овие материјали опфаќаат дисперзионо зајакнување на стакла со додавање на кристални честички, контролирана кристализација на стакла, размена на јони (хемиско калење), термичко калење итн.

Еден правец во овој развоен напор е да се оптимизира микроструктурата на сегашните силикат-базирани стакла и стакло керамики со имплементирање на нанокомпозитен концепт.⁴

Генерално, во литературата³ стои дека големи подобрувања во фрактурната отпорност и во цврстината на керамиката често може да се постигнат со вградување на честички со нанометриска големина во матрикс од поголеми зрна кај нивните граници. Ова може да опфаќа инкорпорација на нанокерамика во маса од керамика, нано-метал во керамика или нано-керамика во метал.³ Воопштено истиот извор изјавува дека нанокомпозитниот материјал може да демонстрира различни механички, електрични, оптички, електрохемиски, каталитични и структурни својства кои се различни од тие на индивидуалните компоненти.

Денталните порцелани од самиот вовед во стоматолошката протетика претставуваат епохална ера на континуиран развоен процес во постигнување на оптички и механички својства за одлични перформанси.

Фелдспатната керамика обезбедува одлична естетика која не се намалува со тек на време, заедно со многу добра биокомпатибилност, механичка отпорност кон компресивни сили и многу добро спротивставување кон хемиска деградација, сепак конвенционалниот дентален порцелан поседува многу ниска тензиона јачина, соодносно слаба сила на виткање и фрактурна отпорност типична за кршливи тела. 5,6,7

Во суштина (Denry и Kelly, 2014; Li и cop., 2014) керамичките материјали кои се користат во стоматологијата и се обидуваат да ги исполнат сите очекувања вообичаено имаат стаклен матрикс и варијабилна кристална содржина.⁸

Нанокерамичкиот материјал има мала големина на зрна и својствената порозност на материјалите е значително редуцирана, од една страна подобрувајќи ја флексибилноста, јачината и пластицитетот, а од друга страна правејќи го еластичниот коефициент сличен на природна коска, значително подобрувајќи ја механичката компатибилност и биокомпатибилност.⁹

Nihara и сор.¹⁰ ги класифицирале нанокомпозитите во четири групи врз основа на големината на зрната на матриксот и големината на честичките на секундарната фаза. Првите 3 групи во оваа класификација спаѓаат во микро-нано категорија односно нано-големина на честички на секундарна фаза дисперзирани во

микрокристален матрикс. Овие состави се познати како керамички нанокомпозити, додека кај нано-нано групата на керамика секундарна фаза на наночестички се вградени во нанозрнест матрикс.

2. Литературен преглед

2.1 Наноматеријали

Според EU Препораката за дефиниција на наноматеријал (Commission Recommendation 2011/696/EU, EC 2011) секоја одредена супстанца со барем една димензија во опсег на големина меѓу 1 и 100 nm се смета за наноматеријал.¹¹

Нанометарски размер конвенционално се дефинира како 1-100 nm. Еден нанометар е еден билионити дел од метар (10⁻⁹ m). Изјаснувањето дека формално е ограничено според големината на наночестички (d = 100 nm), а физички е одредено според различните ефекти на големина¹² Fiiipponi и сор.³ го појаснуваат дека горната граница е нормално 100nm, но ова често е "течна" граница: често објекти со поголеми димензии (дури 200nm) се дефинираат како наноматеријали додека причината зошто 1-100 nm опсегот е приближен е што самата дефиниција се фокусира на ефектот што димензијата ја има на одреден материјал – на пример осигурување на квантен феномен – наместо на која точна димензија овој ефект се појавува. Тие наведуваат дека нанонауката не е само наука за малото, туку наука каде материјалите со мали димензии покажуваат нови физички феномени колективно наречени квантни ефекти, кои зависат од големината и драматично различни од својствата на макроразмерните материјали.

Според авторите (Scher и cop., 2003; Link и El-Sayed, 2003; Rajh и cop., 1999) големината, формата и кристалната структура на наночестичките се важни параметри кои ги контролираат нивните хемиски, оптички и електрични својства и ја афектираат нивната каталитичка активност. ¹²

Термодинамичката нестабилност на наноправовите при процесот на синтерување е водена од тенденцијата да се редуцира прекумерно големата површинска зона на единица волумен, а синтерувачкиот стрес може да достигне многу високи вредности, додека пак целосното згуснување на нанопрашоци се комплетира на температури пониски од конвенционалните правови.¹³

Како што големината на честичките се намалува, процентот на атоми кои постојат на површината се зголемува.¹⁴ Површинските атоми со ослабени врски имаат одлучувачки ефект врз својствата на нанодимензионалните структурни елементи оттука големата површинска енергија ги прави наноструктурните елементи исклучително активни, и да се редуцира нивната вишок енергија, тие реагираат енергично со околината, што ги менува својствата на честичките и околината.¹⁵

Според мислењето на Научниот комитет за нови и новоидентификувани здравствени ризици на Европската комисија¹¹ наномедицината како едно од најветувачките полиња на апликација на нанотехнологиите која користи нови физички, хемиски и биолошки својства поврзани со нано размерни структури во медицински продукти и медицински уреди, може да е поврзана со опасности.11 Нивниот фокус на литература која се однесува на стоматолошката дејност укажува на откритието дека наночестички може да се генерираат преку абразивно трошење или стругање на материјал (Frogget и сор. 2014). Како пример се изнесуваат смолабазираните композити кои се користат во реставративната и естетската стоматологија. Честичките во наноголемиски опсег биле детектирани во остатокот по стругање или полирање дентални композити на лабораториска површина како и во аеросолта по полирање на нано-композитни реставрации на предни заби (како што е цитирано кај (Van Landuyt и cop.2012, 2014; и Bogdan и cop. 2014). Притоа во документираното мислење¹¹ се потенцира дека има само ограничен број на ограничувања на професионално изложување на наночестички (пр. наноразмерен TiO₂, карбонски нанотуби и влакна, во публикациите NIOSH 2011, 2013) правејќи да е невозможно да се шпекулира за поврзани ризици по здравјето од ослободени наночестички при стругање или полирање дентални композити како и постоење на недостиг на информации потребни со цел да е воспостават такви ограничувања.

2.2 Нанокерамика

Нанокристалните оксидни правови со висока чистота, кои поседуваат карактеристична должина на скала под 100 nm ако се оформени и синтерувани да формираат густи тела, задржувајќи финална големина на зрната под 100 nm, се нарекуваат нанокристална керамика или нанокерамика.^{4,16} Резултирачките својства, според (Mayo, 1996; Gleiter, 2000; Min и сор., 2008) на нанокерамиката може да биде значително различни од тие на нивните традиционални партнери, односно грубогранулирани керамики бидејќи често доживуваат супериорни механички, електрични и термички својства.¹⁶

Споредено со конвенционалната керамика, нанокерамиката има уникатни својства, што ја прави жешка тема во студирањето на науката на материјалите, најпрво поради суперпластичноста бидејќи керамиката е во суштина вид на кршлив материјал; сепак нанокерамиката покажува добра цврстина и еластичност како и јачина и тврдина кои се зголемуваат значително. ⁹

Од механичка гледна точка, најдено е од (Weibel и cop., 2006; Мауо и cop., 1996) дека спротивно на кршливоста на микро-гранулираната керамика, наногранулираните керамики се типично способни за истрпливост со значајна елонгација пред кршење на умерени температури (0,5 Tm).¹⁷

Процесирањето на керамиката проследувајќи ги фазите, збиднувањата на наноструктурно ниво и суштинските процеси ги опишуваат Klabunde KJ и сор.¹⁴ во следниот параграф: -Од нанофазни прашоци најпрво со компактирање на прашок составен од индивидуални керамички честички (обично помалку од 50nm големина) во суровинска форма (често наречена зелено тело). Понатаму овој компактиран прав се загрева на зголемени температури. Згуснувањето настанува како резултат на дифузија на слободни места од порите (до границите на зрната) што доведува до контракција на примерокот. Овој процес се нарекува синтерување без притисок. Нанофазните прашоци е најдено дека компактираат лесно како нивните аналогни субмикрометриски честички. За да се избегне раст на големината на честичките, примероците треба да се синтеруваат на најниска можна температура за време доволно да се отстрани преостанатата порозност и да се воспостават кохерентни граници на зрната. Успешното синтерување според (Edelstein и Cammarato, 1996) ја зголемува тврдината на материјалот додека ако тврдината се намалува со синтерување тогаш настанува само раст на зрната. ¹⁴ Температурата на печење и времето поминато на висока температура треба да се минимални со цел да не се дозволи раст над нанодимензиите.¹⁵

Според забелешките од литературата на Zhan GD и сор.¹⁸ голем влог во истражувањата е напорот за продуцирање нанокристална керамика за да се истражат својствата (Мауо, 1993 и 1998). Сепак според овие студии авторите парафразираат¹⁸ дека го назначиле проблемот од постигнување висока густина (95% од теоретската густина) без прекумерен раст на зрна. Се интерпретира¹⁸ ставот (Mayo 1993) дека досега проблемот од изработување нанокристална керамика и композити не зависел од способноста на некој да добие нанокристален прав. Наместо тоа нагласена е способноста на некого да манипулира со тој наноправ во густ керамички композит со нанокристална (100nm) големина на зрно на матрикс. Оттука гледиштето на Zhan GD и сор.¹⁸ дека развојот на нанокомпозитите со додавање на секундарна фаза може да ја надмине својствената кршливост на нанокерамиката, додека истражувањето на процесирање целосно густа маса на нанокерамика и нанокомпозити кои задржуваат нанокристална големина на зрно на матрикс (100 nm), и поседуваат умерена фрактурна цврстина е сеуште предизвикувачки проблем.

2.3 Дентална керамика

Денталните керамики претставуваат неметални, неоргански структури, кои примарно содржат соединенија од кислород со еден или повеќе метални или полуметални елементи металоиди (алуминиум, бор, калциум, цериум, литиум, магнезиум, фосфор, калиум, силициум, натриум, титаниум и циркониум).¹⁹ Денталната керамика се состои од силикатни стакла, порцелани, стакло керамика или високо кристални цврсти тела.¹⁹

Денталните порцелани чиј вовед во стоматолошката протетика започна со идентификација на компонентите и соодносот - каолин (50%), фелдспат (25-30%) и силика (20-25%) користен од страна на кинеските грнчари и првата примена во 1774 година од страна на француските фармацевт Alexis Duchateau и стоматолог Nikolas Dubois de Chermant со помош на производителите на порцелан во фабриката Guerhard во Saint-Germain-en-Laye,⁴ се значајни како вековно старата традиција на изработка на порцелан еволуираше BO процес кој продолжува ja да револуционеризира денешната модерна стоматологија.²⁰

Фасетниот порцелан се состои од стакло и кристална фаза од флуорапатит, алуминиум оксид или леуцит.²¹ Стаклената фаза на денталниот порцелан типично сочинува 70-80vol% од печеното тело.²²

Фелдспатниот порцелан е алумосиликатно стакло кое потекнува од терциерниот систем $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и е направен од топење мешавини од чисти природни фелдспати (ортоклас $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ и албит $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), каолин $(Al_2O_3.SiO_2.2H_2O)$, кварц (SiO₂), и метални оксидни адитиви со типичен состав 52–62 wt% SiO₂, 11–16 wt% Al_2O_3 , 9–11 wt% K_2O , 5–7 wt% Na_2O , и адитиви.⁴ Фелдспатниот порцелан според (Kelly et al., 1996) стаклестата структура ја добива од топењето на фелдспатот.²³

Фелдспатно стакло како што го опишува Shen J и сор.⁴ се продуцира со топење на висока температура (1200–1600°С) на мешавина од фино зрнест суровински материјал и сузбивање на стопеното стакло во ладна вода за да се искрши на мали фрагменти наречени фрит. Оваа постапка може да се повтори неколку пати со цел да се добие хомоген фрит. Фритот последователно се меле во фини стаклени честички, типично 25µm, за да понатаму биде смешан со водена или органска течност и полимерни поврзувачи и да формира каша од прав.

Се укажува²³ дека првите протетички изработки направени од овие материјали биле напуштени поради нивниот висок опацитет. Така, истиот извор изнесува, дека во 1838 година, Elias Wildman направил порцелан кој бил потранслуцентен со светлост блиска до природниот заб, со карактеристична висока транслуценција. Редукцијата или комплетното отстранување на содржината на каолин е наведено (Kelly et al., 1996) дека овозможило зголемување на количината на фелдспатот и оттука поголема трансмисија на светлина поради отсуството на мулит, резултира во миграција на порцеланскиот состав од мулитната зона во леуцитната зона.²³

Апиsavice КЈ и сор.¹⁹ ги разграничуваат термините нарекувајќи ги овие керамики порцелани, бидејќи содржат стаклен матрикс и една или повеќе кристални фази иако терминот порцелан традиционално се однесува на индустрија на продукти добиени од каолин како главна компонента. Тие не може да се класифицираат како стакло керамика бидејќи формацијата на кристал не настанува преку процес на контролирана нуклеација, односно формација на кристали и раст.¹⁹

За да се постигне повисок коефициент на термичка експанзија (СТЕ) на стаклото, треба да се изберат компоненти со висок СТЕ (пр. метални оксиди Na_2O , K_2O , Al_2O_3) во големи количини додека за контраст стакла кои содржат висока количина на алкални земјени оксиди (MgO, Li₂O, ZnO, и CaO) имаат понизок СТЕ.⁴

Современите дентални порцелани задржуваат композитна структура на стакла, керамика или стакло керамика.²⁰ Кристални керамички и стакло-керамички компоненти се додадени за да ја зајакнат и зацврстат стаклената фаза и да осигураат дека фасетните материјали се компатибилни со нивната субструктура, притоа метални оксиди се потребни да ги опацифицираат стаклата и да додадат боја.²⁰

Според неодамнешни информации фелдспатните дентални порцелани вообичаено содржат меѓу 15 и 25 vol% леуцит,²⁴ додека во издвоените податоци на Cattell и cop.²⁵ леуцит зајакнати керамики може типично да содржат меѓу 17 и 41 wt% на леуцит (Piché и cop., 1994), со биаксијална сила на виткање за леуцит зајакнатите фрит материјали варирајќи од 56 до 137 MPa (Shareef и cop., 1994).

Фритовите базирани на леуцит се користат од раните 1960ти години кај металкерамичките реставрации поради високиот коефициент на термичка експанзија на

леуцитот, што ја крева термичката експанзија на масата порцелан до ниво каде е компатибилна со металниот супстрат, сепак според истражувањата (Mackert и Russell, 1996) во денешно време леуцитот, исто така, се користи и кај целосно керамичките реставрации, не заради термичка компатибилност туку, како зајакнувачки материјал.²⁶

Се потврдува ставот на (Cattell и сор., 2001; Ong и сор., 2000; Lee и сор., 2004; Gorman и сор., 2000; Seghi и сор,. 1995) дека мноштвото дентални порцелани кои се користат кај метал-порцелан реставрациите се фелдспат-базирани стакло-керамики чија микроструктура се состои од дисперзирани леуцитни кристали во стаклен матрикс додека исто така присутна е стакло керамика (IPS d.SIGN: Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein)²⁷ која содржи десперзирани флуорапатитни кристали во дополнение на леуцитните кристали во фелдспатниот стаклен матрикс, оттука имајќи микроструктура различна од другите комерцијално достапни дентални керамики.²⁸

Во 1986, Morena и сор. пријавиле дека фрактурната цврстина на дентален порцелан кој содржи леуцитни кристали е повисока од таа на стаклест порцелан.²⁹

Настанатото големо несовпаѓање на коефициентите на термичка експанзија со разликата во експанзијата меѓу стаклениот матрикс и леуцитните честички предизвикува резидуален стрес во стаклениот матрикс кога стаклеститот порцелан се лади од температури на печење (Asaoka и cop., 1992) притоа ако несовпаѓањето на коефициентите на експанзија (α) е во опсегот од +2,7 х 10⁻⁶/°C до -3,7 х 10⁻⁶/°C (α матрикс- α честичка), скоро не се продуцираат микропукнатини (Miyata, 1986). ²⁹

Фелдспатните порцелани за метал-керамички реставрации имаат просечна сила на виткање меѓу 60-80 МРа, коефициент на еластичност околу 70 GPa, фрактурна отпорност од 0,78 МРа • m^{0,5}, сила на смолкнување 110 МРа, дијаметрална јачина на тензија 34 МРа, компресивна јачина околу 172 МРа и Кпоор тврдина 460 kg/mm².³⁰

Според Seghi и сор., 1990 механичките својства на фелдспатните порцелани се најниски од керамичките материјали употребени во стоматологијата и нагласена е големата содржина на стаклена фаза.²⁴

2.4 Преглед на литературата

Историски значајното истражување кое имаше силно влијание во напредувањето на керамичките реставрации според McLean JW и Hughes TH³¹ покажало дека употребата на алумина кристали како зајакнувачка фаза во стаклен матрикс дава значително подобрување на механичките својства на печените примероци, при што коефициентот на прекин добиен оттука изнесувал приближно двојно од тоа на нормален порцелан. Воопштено, тие навеле дека механичката цврстина се зголемувала со намалувањето на големината на зрната на зајакнувачката фаза и со намалување на порозноста, особено во услови на вакуум.

Почнувајќи од високиот коефициент на еластичност на Al_2O_3 од 350 GPa и високата фрактурна цврстина од 3,5 до 4 MPa•m^{1/2} (Craig и Powers, 2002), Al_2O_3 се користеше успешно за да се зајакне стаклото и композитниот стакло-матрикс во последните 10 години, со опсежна примена во керамичките матрикси (Guazzato и cop., 2004; Boccaccini и Winkler, 2002), додека потенцијално зголемување на тврдината и вискозноста на стакло може да се постигне со употребата на интермедиерни оксиди како Al_2O_3 (Chaim и cop., 1989).³²

Алумина се верува според (Cava, 2007 и Levin, 1998) дека постои во повеќе од 15 различни кристалографски фази, кои можат да одредат различна микроструктура и својства ако се аплицираат кај хибридна керамика.⁸ За илустрација низ литературата (Guazzato и cop., 2004; и Albakry и cop., 2003) алуминозната керамика е типичен пример за зајакнување со дисперзија на кристална фаза. ³²

Претходна студија на Matsuo и сор.³³ покажала дека температурата на транзиција на стаклото на денталните порцелани е строго зависна од содржината на алуминиум оксид.

Меѓу овој тип на нанокристални нанокомпозити базирани на керамика, системот Al_2O_3 -базирани нанокомпозити е еден од најтешките за продуцирање, бидејќи Al_2O_3 поседува една од највисоките хомологни температури за синтерување до целосна густина и може да подлегнат на повеќе фазни трансформации за време на консолидација кога γ -алумина се користи како почетна фаза.^{18, 32}

Додавањето на деградирачки средства како силика има посакувачки ефект врз намалување на температурата на која настанува фузија или рекристализација на зрната без значајно влијание врз механичките својства на печените примероци.⁶² Подетално, додека високо чиста алумина бара температура на печење од 1750 °С, кај мешавина која била деградирана до 85% чистота на алумина, балансот во главно е чиста силика, рекристализација настанува на 1500°С, додека мешавина сочинувајќи 60% алумина, балансот да е повторно главно силика, може да се пече на 1300 °С. Овие зрна делуваат само како зајакнувачка фаза така што не е потребна рекристализација на алумина е посочено во статијата.³¹

Со голема густина (4,32 g/cm³), и фрактурна цврстина (3,2 MPa•m^{1/2}), висок коефициент на еластичност (230 GPa), кои се подобри од вообичаените дентални порцелани (Reidy и cop., 2006), кристалната TiO_2 фазна керамика била успешно користена за да се зајакне стакло и стакло-матрикс композитот, додека го делат мислењето (Cheong и cop., 1999; Kuntz и cop., 2004) дека поради потешкотијата во продуцирањето на керамика со нанокристална големина на зрна матрикс повеќето од истражувањата на наноразмерни ефекти кај керамички композити се кај композити со микрокристални матрикси и нанокристална секундарна фаза.³²

За да го проценат зголемувањето на механичките својства на денталниот порцелан Коп и сор.³⁴ модифицирале два вида стакло (сода-крон стакло и борсиликатно стакло) и алуминозен порцелан (со 30wt%, 40wt%, и 50 wt% алумина корундум) во композитен порцелан дисперзирајќи во нив различни видови цирконија (моноклиничка, тетрагонална и кубична) со просечна големина од 400 nm. Во случајот на борсиликатниот стаклен матрикс двојно повисока сила на виткање била постигната со кубичната цирконија, наспроти сода-крон стаклото каде максимална сила на виткање била забележана кај композитните порцелани со присутна моноклиничка цирконија. Најденото зголемување на силата на виткање и фрактурната отпорност на стакло матрикс порцеланите изнесувало 20-80% по дисперзијата на 50wt% цирконија за да по додавањето на цирконија повеќе од 50wt% тие се намалиле. Во случајот на порцелани алуминозен матрикс фрактурната отпорност била зголемена 2 пати, до 2,6 MPa \cdot m^{1/2} по дисперзија од 23wt% цирконија и понатамошно додавање на цирконија над 23wt% предизвикало фрактурната отпорност да се намали. Силата на виткање не покажала промена или намалување како што цирконија била додадена. Резултатите исто така покажале дека дисперзијата на нестабилизирана моноклиничка цирконија е поефективна од таа на парцијално стабилизираната цирконија кај алуминозен порцелански матрикс.

Nicola и сор.³⁵ во својот експеримент користејќи суровински добиен порцелан ги испитувале ефектите на додаден прашок од моноклиничка наноцирконија (5, 10 и 15wt%) изнесувајќи забележувања за зголемување на механичката сила на компресија со зголемување на содржината на цирконијата во примероците.

Во испитувањето на Fujieda и cop.³⁶ каде експериментално биле додавани наночестички од сребро (10nm) и платина (5nm) во концентрација од 500 ppm на комерцијален порцелан било најдено зголемување на механичките својства на порцеланот со зголемување на коефициентот на Young и фрактурната отпорност во споредба со контролната група, при што сребрените наночестички имале поголемо зголемување на фрактурната отпорност од тие на платина.

Во понатамошнота работа Uno и сор.³⁷ испитувајќи го зајакнувањето на денталниот порцелан со додавање сребрени наночестички во концентрација од 100, 200, 500 и 1000 ppm нашле зголемување на фрактурната отпорност и Vickers тврдината со исклучок на Ад100 и вредности на фрактурната отпорност значително поголеми кај Ад500 и Ад1000.

Fujieda и cop.³⁸ го дополнуваат влијанието на сребрените наночестички врз статичкиот замор заклучувајќи дека додавањето на горе споменатите концентрации го зголемувале параметарот на замор сугерирајќи дека може да биде ефективен во инхибирањето на фрактурите од замор на денталниот порцелан во усната шуплина.

Mohsen заедно со група автори³⁹ ја процениле фрактурната цврстина на дентален порцелан на кој му биле додадени сребрени и хидроксилапатитни наночестички добивајќи зголемена фрактурна цврстина во групата на примероци со наночестички од сребро наспроти намалената фрактурна цврстина кај примероците со хидроксилапатитни нано-вклучувања.

Різіtansorn³² со пристапот на нанокерамика изнесол резултати на зголемени вредности на механички својства на порцеланска маса со инкорпорирање на неколку типа микро и наноматеријал. Со учеството на Al_2O_3 во керамиката прикажал статистички сигнификантна зголемена униаксијална сила на свиткување од 42,8-97,8% каде зајакнувањето со 10-100nm наноструктурен и аморфен Al_2O_3 (фиброзна форма, гама фаза) изнесува највисоки вредности, со сигнификантно зголемена фрактурна цврстина и униформна керамика според Weibull коефициентот. Кај групата примероци со додавање на whisker тип наноструктурен и аморфен TiO_2 50-200nm била забележана максимална цврстина, статистички изразена фрактурна отпорност во споредба со чистиот дентален порцелан, а вредностите на сила на виткање презентирале сигнификантно зголемување од 32,3-57,3%.

Во обидот на креирање керамички-микро/нанокомпозит Sanitanapapong и сор.⁴⁰ модифицирале порцелански фабрички фрит со додавање 20wt% ZrO₂ и со процес на т.н метод на синтерување во две фази и нашле зголемување на леуцитната фаза како функција на времето на калење, со големина ~100-300nm иницирани од површината на ZrO₂ зрна за разлика од тие ~5-10µm присутни кај комерцијалните порцелани.

Продолженото истражување на оваа тема Pisitansorn и сор.⁴¹ овој пат користејќи синтерување во една фаза резултирало со леуцитни честички со големина меѓу 35-250nm во стаклениот матрикс иницирани од површината на цирконија зрната индицирајќи нанокомпозитна структура. Кај сите примероци модифицирани со ZrO₂, вредностите на сила на виткање, фрактурна отпорност и тврдина биле нешто поголеми од тие на денталните порцелани.

Поаѓајќи од наодот на претходно споменатите две испитувања, Vudhivanich и $cop.^{42}$ за влијанието на количината на ZrO_2 содржина при двофазното синтерување експериментирале со адитиви од 0-65wt% ZrO_2 на порцелански фабрификувани прашоци забележувајќи зголемување на вредноста на големина на нанолеуцит кристалната фаза со зголемување на количината на ZrO_2 (односно кај 5-10 wt% нашле 18,19 nm и 22,89 nm; Sanitnapapong и $cop.^{40}$ и Pisitanusorn и $cop.^{41}$ пријавиле вредности од 19,90 nm и 15,76 nm кај порцеланот со 20 wt% адитив) и спротивно сигнификантно намалување на количеството и на големината на кристалната фаза од леуцит кај количество на ZrO_2 над 10 wt%, востановувајќи најголема количина на нанолеуцитна содржина од 54 wt% кај примероците со само 10 wt% за разлика од ~ 30 wt% постигната после синтерувањето со 20 wt% ZrO_2 при двофазото синтерување кај Sanitanapapong и $cop.^{40}$

Нанотехнологија користејќи сол-гел (bottom-up) процесирање била употребена да продуцира нано-размерни леуцитни кристали (80nm) за дисперзија во стаклен матрикс, сепак овие нанолеуцитни композити можеле да достигнат просечна сила на виткање од 109 (10,7) MPa.⁴³

Chen и сор.⁴⁴ развиле фино-гранулирана, транслуцентна леуцитна стакло керамика со минимално микронапукнување и највисока просечна биаксијална сила на виткање 253,8 (53,3 SD) МРа пријавена до сега за дентална леуцит стакло керамика. Ова било постигнато, користејќи комбинација од конвенционален top– down редукција на големина и стаклен прав користејќи мелење со триење, заедно со

контролирано изведување на кристализацијата.

Тheocharopoulos и сор.⁴⁵ од почетно синтетизирано алуминосиликатно стакло со планетарно мелење и топлински третман на стаклото предизвикале зголемена површинска нуклеација и раст на нано-размерни леуцитни кристали. Во експерименталната стакло-керамика се продуцирале фини (0,185 μ m²) и нано размерни (0,048–0,055 μ m²) леуцит стакло керамики, содржејќи добро бондирани леуцитни кристали со минимално микронапрукнување на матриксот. Биаксијалната стакло-керамички гри пати повисока од таа на комерцијалните споредбени стакло-керамички групи. Просечните MPa измерени јачини биле: мелени со триење: 252,4 (38,7) SD, планетарно мелени: 225,4 (41,8) SD [4 часа мелење] 255,0 (35,0) SD [2 часа мелење], Сегатсо-3: 75,7 (6,8) SD и IPS Empress: 165,5 (30,6) SD.

Во испитувањето на Kaizer MR и сор.⁸ со методот на жешко пресување за стакло-базирана керамика, студија дизајнирана да се аплицира 10_{wt%} наноструктурна поликристална (ПА) или транслуцентни монокристални алумина (МА) честички со или без силика обложување во моделирањето на оптичките и механичките својства на денталната керамика покажала резултати со слични вредности за сите групи освен за ПА, која покажала понизок тест за биаксијална сила на виткање од контролната. Авторите наведуваат дека ефектот на додавање алумина честички не бил јасен врз биаксијалниот тест на виткање на порцеланот поради релативно високата порозност запазена за овие групи која, иако присутна кај контролната група поголема изразеност регистрирале кај алумина модифицираната хибридна керамика. Додавање на МА на порцеланот го зголемил неговиот еластичен коефициент (Е), додека додавањето на ПА честичките резултирало со понизок Е. Подобрата интеракција на МА честичките со стаклениот матрикс промовирано од обложувањето со силика во споредба со другите групи е наведено (Yoshimura и сор., 2012; Yoshimura и сор., 2007) дека овозможил позитивниот ефект на зголемена кристална содржина да го надмине негативниот ефект од порозноста. Варијација во Poisson's одност (v) со додатокот на алумина честички, не била забележана.

На пазарот веќе постојат материјали кои го опфаќаат концептот на IPS нанокомпозитен керамички материјал. e.max Ceram претставува керамика наменета фасетирање алуминосиликатна стакло за на литиум дисиликатни и циркониум оксидни скелети која при контролирана волуменска кристализација резултира со различни концентрации на нано-флуорапатитни кристали со дијаметар од 100nm и должина помалку од 300nm и микро-

флуорапатитни кристали со дијаметар од 300nm и должина од 2-5 микрометри во вкупна количина меѓу 19 и 23 wt%.4 Испитувајќи ја силата на виткање на различни керамики за фасетирање на циркониум оксидни скелети вклучително и IPS e.max Ceram фасетната керамика и контролна група на керамики наменети за метал, Fisher и сор.⁴⁶ со методите на виткање на 3-точки, 4-точки и биаксијална сила на виткање сумирале дека вредностите на јачина на фасетните керамики за фасетирање цирконија биле слични на тие за метал-керамичката техника.

Мерењето на големината на 6 комерцијални порцелански правови во студијата на Sinmazişik и Öveçoğlu²⁸ покажало просечна големина на честички од 32,4 μ m за IPS Classic (Ivoclar Vivadent), 32,2 μ m за IPS d.SIGN (Ivoclar Vivadent), 41,4 μ m кај IPS InLine (Ivoclar Vivadent) , 33,8 μ m на Vita VMK 95 (Vita), 26,1 μ m на Vita Omega 900 (Vita) и 31,6 μ m во случајот со Ceramco III (Ceramco-Dentsply). Кај сите прашоци во нивното истражување дистрибуцијата на големина на честичките на прашоците не е Gaussian крива и не е бимодална и се присутни големини на честички во широк опсег варирајќи 0,5 и 105 μ m, според што порцеланските прашоци се конструирани со различни големини кои го зголемуваат пакувањето на честичките за време на кондензацијата. Тие наведуваат ако честичките се сите со иста големина густината на пакувањето нема да биде ни приближно добра.

Според производителот VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany 47,48,49 просечната големина на честички на комерцијалните дентални порцелани Vita VM 7, Vita VM 9 и Vita VM 13 изнесува 18 μ m.

Во истражувањето на Rasmussen и сор.⁵⁰ каде биле анализирани три групи на груби, медиум, и фини честички, синтерувачката контракција на компактниот прав била сигнификантно помала кај бимодалната (мешавина од двокомпонентна големина) и тримодална дистрибуција (мешавина од трикомпонентна големина) од тие на комерцијалниот прав. Тие испитувајќи ја оптималната дистрибуција на честички за редуцирање на синтерувачка контракција на дентален порцелан потврдиле дека мешањето на помали (медиум или фини) честички со крупни (тесна дистрибуција или бимодална) генерално ќе доведе до прашок со помала контракција отколку било која од компонентите. Мешањето на специфични пропорции од честички со различна големина значително ја редуцирала синтерувачката контракција (р = 0,01) кај сите мешавини освен една тримодална мешавина која ги имала најмалите честички.

Научните наоди во литературата укажуваат дека се потребни дополнителни експериментални истражувања и постои потреба за верификација на влијанието и ефектите на наноматеријалите во денталната керамика.

3. ЦЕЛИ НА ТРУДОТ

Со оглед на слабостите што се својствени за денталните порцелански материјали и во обид да се пресретнат со супериорните карактеристики на наноматеријалите, основната цел на оваа студија е да се забележи влијанието на нанокомпозитниот пристап врз алумосиликатните стакла со додавење на различни тежински проценти нанопрашоци.

Целите на трудот се:

1. Да се определи силата на виткање на комерцијален дентален фелдспатен порцелан без и со додадените наночестички;

2. Да се спореди влијанието на типот на наночестички и концентрацијата врз силата на виткање на модифициран фабрички дентален порцелан наспроти конвенционалната група;

3. Да се процени на влијанието на различните типови наночестички врз контракцијата на примероците;

4. Да се процени и визуелно да се согледаат резултатите од нанокомпозитниот материјал со електронски микроскоп за оптичко скенирање

4. РАБОТНИТЕ ХИПОТЕЗИ И ТЕЗИ

- Првата нулта хипотеза гласи дека биаксијалната сила на виткање на комерцијалната керамика нема да се разликува од таа на модифицираните керамики со наночестички.
- Втората нулта хипотеза гласи дека контракцијата на фабрички добиената керамика нема да се разликува од таа на керамиката во која се додадени наноматеријали.

5. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД

Како материјал за изработување на примероците беше користен конвенционален порцелан наменет за метал-керамичка техника на фасетирање Ceramco 3 (Dentsply-Ceramco, York, PA, USA)- Lot 13002789 кој по својот состав претставува фелдспатен порцелан кој содржи леуцитна фракција (30,2%)⁴⁵, боја А2 дентин порцелан и три типа нанопрашоци.

Според производителот тежинскиот процент на дентинскиот порцелан на Ceramco 3 е следниот: 62-66 wt% SiO₂; 12-14 wt% Al₂O₃; 9-11 wt% K₂O; 4-6 wt% Na₂O; 0-2 wt% CeO₂; 1-3 wt% CaO; 0-2.0 wt% BaO; 0-1 wt% LiO₂; 0-2 wt% Tb₂O₃; 0-0,6 wt% пигменти.²⁰

Коефициентот на термичка експанзија (СТЕ) на комерцијалната керамика

Ceramco 3 дентинска маса изнесува 12,6 µm/m·K (25-500°С) компатибилен за

фасетирање легури со опсег на СТЕ од 13,9-15,1 x 10-6K-1 (25-600 °C). 51

5.1 Карактеристики на наноматеријалот

Беше добавен Al_2O_3 (алуминиум оксид), ZrO_2 (циркониум оксид) и TiO_2 (титаниум оксид) во форма на прашок. Според производителот (Nanoshel LLC, Wilmington De, USA) – лична комуникација (Nanoshel LLC, email, 04.12.2016), наведени се следните спецификации и SEM микрографии:

Име на продуктот	\underline{ZrO}_2	<u>TiO₂,</u>	$\underline{Al}_2\underline{O}_3$
Боја	бел прашок	бела	бела
Чистота	99%	99+%	99.99%
Големина на зрна (nm)	80 nm	10-25 nm	<100nm
Кристал форма	моноклинична	анатасе	алфа





SEM на циркониум оксиден наноправ (Сл. 1), титаниум оксиден наноправ (Сл. 2), и алуминиум оксиден наноправ (Сл. 3).

5.2 Подготовка на примероците

Вкупно беа изработени 100 примероци, од нив од немодифицираниот порцелански материјал беше подготвена 1 група од по 10 примероци претставувајќи контролна група, додека од керамиката модифицирана со прашок од наноматеријал беа содржани 9 групи од фасетен порцелан за метал керамика со по 10 примероци. Од нив 3 групи сочинуваа смеша од нано - Al_2O_3 во 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% соодветно. Во следните три групи беа вклучени ZrO₂ наночестички во подгрупи од 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% и истите тежински проценти од нано-TiO₂ беа вклучени во примероците на порцелански фрит во крајните три групи.

Изведувањето на планираните постапки се изврши на следните научно образовни институции:

- Универзитет "Св. Кирил и Методиј", Стоматолошки факултет – Скопје

- Универзитет "Св. Кирил и Методиј", Машински факултет – Скопје, Лабораторијата за калибрација на сила и момент на сила

-Универзитет Гоце Делчев – Штип, Теренска лабораторија за животна и работна средина; Оддел за електронска микроскопија

Примероците беа изработени во форма на дискови користејќи како помошно средство калап добиен од пластичен шприц со дијаметар 14,90 mm и дебелина од 2 mm, кој за својата намена беше секциониран, а клипот за притискање беше исполиран и служеше како база на дискот. Со одредување на потребната дебелина на калапот клипот за притискање беше повлекуван од горната ивица за потребното растојание.

Потребна количина на порцелански прав и наноматеријал беше мерена на дигитална аналитичка вага (Sartorius AC 211 S, Göttingen, Germany). За изведување на порцеланската каша се користеа стаклена плочка и шпатула (Сл.4 а,б). Сите групи на примероци беа замешани со конвенционална рачна метода на мешање на собна температура според оптималниот однос на прав/течност од 700 mg/0,25 ml.^{28,45} Потребната количина на прашок беше замешана со помош на дејонизирана / дестилирана вода. Кашата потоа во инкременти се нанесуваше во калапот на чие дно беше поставена впивателна хартија и беше поставен на вибрирачко постоље на 50 Hz (Vibraflex 2 Ugin Dentaire, France) во траење од 90 секунди (Сл.4в). Додека калапот се исполнуваше со масата, вибрациите преку кондензација ја носеа вишокот течност на површината и со помош на абсорбирачка хартија, таа со впивање се отстрануваше. Примерокот со помош на закосено стакленце се нивелираше за да се обезбеди еднаква дебелина (Сл. 4г). Потоа така кондензираниот диск од постољето со притискачот од шприцот се подигнуваше над калапот и со помош на скалпел се отстрануваше и поставуваше на азбестна огноотпорна платформа (Сл. 4 д, ŕ).











в.)



г.)







ŕ.)

Сл. 4 а,б,в,г,д,ѓ Приказ на фазите на изработка на примероците за испитување

Примероците потоа беа печени во печка за порцелан (Multimat®2 Touch+Press Degudent Dentsply) – (Сл. 5) користејќи програма за печење наведена според производителот (Табела 1), а соодветно по обработката примероците беа подложени на програма на самоглазирање.



Сл. 5 Multimat®2 Touch+Press Degudent Dentsply

Табела 1. Програма за печење наведена според производителот

Ceramco 3	Време на	Време на предгреење	Стапка на зголемување	Тип на средина	Долна температура	Температура на	Горна температура	Време на	Стапка на
	сушење (min)	(min)	°C	(mm Hg)	°C	ослободување на вакуум °С	°C	држење (min)	ладење
Dentin I & II	5	5	55	вакуум (720)	650	960	960	0	брзо
Natural glaze	3	3	70	воздух	650	945	945	0.5	брзо

Обработката на сите керамички примероци се изведуваше рачно со технички насадник со брзина од 15000 вртежи во минута користејќи дијамантски гранулиран цилиндричен борер и фина обработка до постигнување соодветна површина за испитување на примероците. За испитување на биаксијалната сила на виткање беа доработени примероците доколку покажеа поголема контракција при синтерувањето за потребите на тестот.

Димензиите (дебелината и дијаметарот на диск) на примероците измерени со дигитален шублер (Iskra, Ljubljana; Slovenia; прецизност 0,01mm) изнесуваа 1,2±0,2 mm и 14±2 mm соодветно.

5.3 Биаксијален тест за силата на свиткување – клип врз три топки

Силата на виткање во три точки беше измерена според ISO 6872:2015. Тестот е стандардизиран во групата на тестови за испитување на дентални материјали како ASTM F394 со EVS-EN ISO 6872:2015

Примероците беа поставени во соодветен адаптер и оптоварени на универзална тестирачка машина (SHIMADZU Autograph AGS-X, Kyoto Japan) (сл. 4) при Лабораторијата за калибрација на сила и момент на сила (акредитирана лабораторија при Машинскиот факултет во Скопје) со опсег на мерење од о N до 10000 N (\pm 0,001 N) и брзина од 0,001-1000 mm/min се до точка на кршење и потоа јачината на виткање во три точки беше пресметувана. Тестирачката глава со ударниот клип за време на тестирањето се движеше со брзина од 1 \pm 0,5 mm/min, а преку порцеланските примероци беше поставена полиетиленска лента со дебелина 0,05 mm за распределување на притисокот врз површината на примерокот.



Сл.6 Универзална тестирачка машина (SHIMADZU Autograph AGS-X , Kyoto_Japan)

Добиената вредност на кршење во њутни (N) потоа беше пресметана со следната формула за добивање на биаксијалната сила на виткање во три точки.

 $\sigma \text{=}$ - 0, 2387 P (X-Y) /b² каде

σ – максимален центричен затегнувачки стрес во мегапаскали (MPa)

Р - вкупното оптоварување предизвикувач на фрактура изразено во њутни (N)

b – дебелина на испитуваниот примерок кај местото на потекло на фрактурата изразено во милиметри (mm)

💷 🔍 🛒 🖏 🤅
Каде што,

X = $(1 + \upsilon) \ln (r2/r3)^2 + [(1 - \upsilon)/2] (r2/r3)^2$, и

Y = (1 + υ) [1+ln (r1/r3)²] + (1 - υ) (r1/r3)², при што

v – Poisson-ов коефициент (кој доколку за дадената керамика не е познат се користи
Poisson-ов = 0,25)

r1 – радиус на кружната потпора прикажана во милиметри (5 mm)

r2- радиус на оптоварувачката ареа дадена во милиметри (0,8 mm)

r3- радиус на испитуваниот примерок мерено во милиметри (mm).

5.4 Одредување на линиска контракција при печење

Контракцијата која настанува при печењето за синтерување беше мерена со дигитален шублер од процентуалната промена на дијаметарот во однос на оргиналниот дијаметар пред печењето за синтерување. Дијаметарот на примерокот беше просек од 4 мерења направени околу обемот на примерокот.

<u>Do - D</u> x IOO = % контракција при синтерување⁵⁰

Do

Каде што,

• Do е цилиндричниот дијаметар на калапот мерен во mm,

· D е дијаметар на печениот примерок мерен во mm.

5.5 Скенинг Електронска Микроскопија (SEM) (Scanning Electron Microscopy)

Примероци чија површина беше третирана со 5% НF (флуороводородна киселина (IPS Ceramic Etching Gel, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) во траење од 10 секунди⁸ и покриени со злато (Q150 ES Quorum Technologies Ltd, Laughton, East Sussex UK) беа проследени на електронски микроскоп за оптичко скенирање модел VEGA3 LMU (Tescan, TESCAN ORSAY HOLDING, Brno-Kohoultovice, Czech Republic) (сл. 5) на Одделот за електронска микроскопија при Теренската лабораторија за животна и работна средина и електронска микроскопија на Универзитетот "Гоце Делчев" во Штип на различни зголемувања меѓу 1000х и 30000х, управувани на 30 kV, работно растојание 8-12 mm.



Сл.7 Скенинг Електронска Микроскопија (SEM)

5.6 Статистичка обработка

За обработување на податоците беше употребена компјутерска статистичка програма IBM SPSS Statistics 20. Резултатите од испитувањето беа подложени на следните анализи:

□ Групите со нумерички одлики се прикажани со методи на дескриптивна статистика (просек, стандардна девијација; ±95,00% СІ; минимална и максимална вредност.

-Распределеноста на податоците беше определена со Shapiro-Wilk тест (p), Lilliefors тест и Kolmogoro-Smirnov тест.

□ Статистичката значајност во биаксијалната сила на виткање и линеарната контракцијата кај повеќе од две групи со нумерички податоци беше одредувана со Analysis of Variance (F / p) и Kruskal-Wallis Anova by Ranks (H / p).

□ Присутната значајна разлика беше проследена со Post hoc (p) тест – Tukey HSD / Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби.

Статистичката значајност е дефинирана за р < 0,05. Изработените анализи од статистичката обработка се изнесени со табели и графикони.

6. РЕЗУЛТАТИ

Во текот на испитувањето е извршена статистичка обработка на податоците каде првично се вршеше проценка на влијанието од зголемувањето на количината на тежинските проценти на еден вид наночестички и истовремено споредување на разликите на влијанието со контролната група, наспроти резултатите од истите wt% од различните типови наночестички меѓусебно и комерцијалниот порцелански прав.

6.1. Резултати од биаксијалната сила на виткање на синтеруваните примероци

6.1.1 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-TiO₂ 2 wt%; C3-TiO₂ 5 wt%; C3-TiO₂ 7 wt%

Кај првата група на примероци (N = 10) во текот на истражувањето користена како контролна група (C3) изработена од комерцијална метал-керамичка фасетна маса, биаксијалната сила на виткање на примероците се движи во интервалот 70,85±12,31 MPa; ±95,00%CI:62,04-79,65; со минимална вредност од 56,16 MPa, а максимална од 97,21 MPa.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% титаниум оксидни нано честички биаксијалната сила на виткање се движи во рамките на 81,96±10,82 MPa; ±95,00%CI:74,23-89,70; со минимална вредност од 66,83 MPa, а максималната изнесува 96,81 MPa.

Следната група примероци (N=10) каде беа додадени 5 wt% титаниум оксидни нано честички според вредностите на испитувањето на биаксијалната сила на виткање просекот варира во интервал 79,70±11,74 MPa; ±95,00%CI:71,31-88,10; со минимална вредност од 61,69 MPa, а максималната изнесува 94,22 MPa.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% титаниум оксидни нано честички со пресметаните вредности во мегапаскали просечната вредност во интервал изнесува 77,84±7,70 MPa; ±95,00%CI:72,33-83,35; со минимална вредност од 67,31 MPa, а максималната изнесува 87,24 MPa.

Графикон 1. Графички приказ на дескриптивната статистика на биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3 и примероците со инкорпорирани TiO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%.



Error Bars: +/- 2 SD

Табела 2. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со инкорпорирани TiO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% .

ANOVA

biaxial flexure

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	691.644	3	230.548	1.980	.134
Within Groups	4191.006	36	116.417		
Total	4882.650	39			

За F= 1,980 и p > 0,05 (p=0,134) не постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

6.1.2 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-Al₂O₃ 2 wt%; C3-Al₂O₃ 5 wt%; C3-Al₂O₃ 7 wt%

Кај контролната група C3 на примероци (N = 10) биаксијалната сила на виткање на примероците се движи во интервалот 70,85 \pm 12,31 MPa; \pm 95,00%CI:62,04-79,65; со минимална вредност од 56,16 MPa, а максимална од 97,21 MPa.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% алуминиум оксидни нано честички биаксијалната сила на виткање се движи во рамките на $82,19\pm7,89$ MPa; $\pm95,00\%$ CI:76,55-87,83; со минимална вредност од 75,29 MPa, а максималната изнесува 98,22 MPa.

Примероците (N=10) каде беа додадени 5 wt% алуминиум оксидни нано честички според вредностите на испитувањето просечната вредност варира во интервал 65,42±7,27 MPa; ±95,00%CI:60,22-70,62; со минимална вредност од 52,98 MPa, а максималната изнесува 76,18 MPa.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% алминиум оксидни нано честички со пресметаните вредности во мегапаскали просечната вредност во интервал изнесува 49,86±8,11 MPa; ±95,00%CI:44,06-55,66; со минимална вредност од 40,43 MPa, а максималната изнесува 65,83 MPa.

Графикон 2. Графички приказ на дескриптивна статистика на биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3 и примероци со вклучени Al_2O_3 -наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%.



Табела 3. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероци со вклучени Al_2O_3 -наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%.

ANOVA

biaxial flexure

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	5417.749	3	1805.916	21.728	.000
Within Groups	2992.109	36	83.114		
Total	8409.858	39			

За F(3,36)= 21,728 и р < 0,001 (р=0,000) постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

Табела 4. Приказ на последователен тест (пост хок) Tukey HSD тест кај Ceramco 3 и примероци со вклучени Al_2O_3 -наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%

Multiple Comparisons

		Mean Difference (h			95% Confide	ence Interval
(I) ceramic	(J) ceramic	J)	Std. Error	Sig.	Lower Bound	Upper Bound
C3	AI2O3 2 wt%	-11.34500	4.07711	.041	-22.3256	3644
	AI2O3 5wt%	5.42400	4.07711	.550	-5.5566	16.4046
	AI2O3 7wt%	20.98520	4.07711	.000	10.0046	31.9658
AI2O3 2 wt%	C3	11.34500	4.07711	.041	.3644	22.3256
	AI2O3 5wt%	16.76900	4.07711	.001	5.7884	27.7496
	AI2O3 7wt%	32.33020	4.07711	.000	21.3496	43.3108
AI2O3 5wt%	C3	-5.42400	4.07711	.550	-16.4046	5.5566
	AI2O3 2 wt%	-16.76900	4.07711	.001	-27.7496	-5.7884
	AI2O3 7wt%	15.56120	4.07711	.003	4.5806	26.5418
AI2O3 7wt%	C3	-20.98520	4.07711	.000	-31.9658	-10.0046
	AI2O3 2 wt%	-32.33020	4.07711	.000	-43.3108	-21.3496
	AI2O3 5wt%	-15.56120	4.07711	.003	-26.5418	-4.5806

Dependent Variable: biaxial flexure Tukey HSD

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Се јавува зголемување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 70,85 \pm 12,31 кај контролната група до 82,19 \pm 7,89 МРа кај групата примероци со присутни 2 wt% Al₂O₃ од 11,34 \pm 4,07 (95%CI, 0,36 до 22,33), кое е статистички

значајно (р=0,041).

Присутно е намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 70,85±12,31 кај контролната група до 65,42±7,27 МРа кај групата примероци во кои се додадени 5 wt% Al_2O_3 од -5,42 ± 4,08 (95%CI, -16,40 до 5,55), кое не е статистички сигнификантно (p=0,55).

Постои намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 70,85±12,31 кај контролната група до 49,86±8,11 МРа кај групата примероци со инкорпорирани 7 wt% Al_2O_3 од -20,99±4,77 (95%CI, -31,97 до -10,00), кое е статистички сигнификантно (p<0,001).

Се јавува намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $82,19\pm7,89$ MPa кај групата со 2 wt% Al₂O₃ до $65,42\pm7,27$ во групата со 5 wt% Al₂O₃ од – $16,97\pm4,08$ (95%CI, -27,75 до -5,79), кое е статистички значајно (p=0,001).

Се јавува намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $82,19\pm7,89$ MPa кај групата со 2 wt% Al₂O₃ присутни наночестички до $49,86\pm8,11$ MPa кај групата со вклучени 7 wt% Al₂O₃ наночестички од $-32,33\pm4,08(95\%$ CI, -43,31 до -21,35), кое е статистички сигнификантно (p<0,001).

Постои намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $65,42\pm7,27$ кај групата со 5 wt% Al_2O_3 наночестички до $49,86\pm8,11$ MPa кај групата со 7 wt% Al_2O_3 наноматеријал од -15,56±4,08 (95%CI, -26,54 до -4,58), кое е статистички сигнификантно (p=0,003).

6.1.3 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-ZrO₂ 2 wt%; C3-ZrO₂ 5 wt%; C3-ZrO₂ 7 wt%

Кај контролната група C3 на примероци (N = 10) биаксијалната сила на виткање на примероците се движи во интервалот 70,85±12,31 MPa; ±95,00%CI:62,04-79,65; со минимална вредност од 56,16 MPa, а максимална од 97,21 MPa.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% циркониум оксидни нано честички биаксијалната сила на виткање се движи во рамките на 73,04 \pm 11,03 MPa; \pm 95,00%CI:65,14-80,93; со минимална вредност од 60,07 MPa, а максималната изнесува 96,29 MPa.

Следната група примероци (N=10) каде беа додадени 5 wt% циркониум оксидни нано честички според вредностите на испитувањето варира во интервал 73,26±6,28 MPa; ±95,00%CI:68,76-77,75; со минимална вредност од 62,88 MPa, а максималната изнесува 79,63 MPa.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% циркониум оксидни нано честички со пресметаните вредности во мегапаскали просечната вредност во интервал изнесува 73,75±8,72 MPa; ±95,00%CI:67,51-79,99; со минимална вредност од 64,93 MPa а максималната изнесува 88,93 MPa.

Графикон 3. Графички приказ на дескриптивната статистика на биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3 и примероците со додадени ZrO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%.



Табела 5. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со инкорпорирани ZrO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt%.

ANOVA

biovial flovura

plaxial liexure					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	49.576	3	16.525	.170	.916
Within Groups	3499.620	36	97.212		
Total	3549.197	39			

За F(3,36)= 0,170 и р > 0,05 (р=0,916) не постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

Графикон 4. Графички приказ на биаксијална сила на виткање според делување кај Ceramco 3 и групите со инкорпорирани наночестички од 2 wt%; 5 wt% и 7 wt% TiO_2 , 2 wt %; 5 wt% и 7 wt% Al_2O_3 , и 2 wt%; 5 wt% и 7 wt% ZrO_2



6.1.4 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-TiO₂ 2 wt%, C3-Al₂O₃ 2 wt%, C3-ZrO₂ 2 wt%

Табела 6. Табеларен приказ на дескриптивна статистика на биаксијалната сила на виткање кај испитуваните групи со инкорпорирани поединечно трите типа наночестички (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) со иста вредност на додадени количини од 2 wt% и фабрички добиенот порцелански прав.

Descriptives

biaxial flexur	re							
					95% Confiden Me	ice Interval for an		
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum
C3	10	70.8452	12.31180	3.89333	62.0379	79.6525	56.16	97.21
TiO2 2 %	10	81.9650	10.81572	3.42023	74.2279	89.7021	66.83	96.81
AI2O3 2 %	10	82.1902	7.88648	2.49393	76.5485	87.8319	75.29	98.22
ZrO2 2%	10	73.0358	11.03280	3.48888	65.1434	80.9282	60.07	96.29
Total	40	77.0091	11.46250	1.81238	73.3432	80.6749	56.16	98.22

Графикон 5. Графички приказ на дескрипивната статистика на биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3 и примероци со додадени TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%.



Табела 7. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со инкорпорирани TiO₂, Al_2O_3 и ZrO₂ наночестички во тежински делови 2 wt%.

ANOVA

biaxial	flexure
Maxia	noxano

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1051.855	3	350.618	3.100	.039
Within Groups	4072.316	36	113.120		
Total	5124.171	39			

За F(3,36)= 3,100 и р < 0,05 (р=0,039) постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

Табела 8. Приказ на последователен тест (пост хок) Тикеу HSD тест кај Ceramco 3 и примероци со додадени TiO2, Al2O3 и ZrO2 наночестички во тежински делови 2 wt%.

Tukey HSD						
		Mean Difference (l-			95% Confide	ence Interval
(I) ceramic	(J) ceramic	J)	Std. Error	Sig.	Lower Bound	Upper Bound
C3	TiO2 2 %	-11.11980	4.75647	.108	-23.9300	1.6904
	AI2O3 2 %	-11.34500	4.75647	.098	-24.1552	1.4652
	ZrO2 2%	-2.19060	4.75647	.967	-15.0008	10.6196
TiO2 2 %	C3	11.11980	4.75647	.108	-1.6904	23.9300
	AI2O3 2 %	22520	4.75647	1.000	-13.0354	12.5850
	ZrO2 2%	8.92920	4.75647	.256	-3.8810	21.7394
AI2O3 2 %	C3	11.34500	4.75647	.098	-1.4652	24.1552
	TiO2 2 %	.22520	4.75647	1.000	-12.5850	13.0354
	ZrO2 2%	9.15440	4.75647	.236	-3.6558	21.9646
ZrO2 2%	C3	2.19060	4.75647	.967	-10.6196	15.0008
	TiO2 2 %	-8.92920	4.75647	.256	-21.7394	3.8810
	AI2O3 2 %	-9.15440	4.75647	.236	-21.9646	3.6558

Multiple Comparisons Dependent Variable: biaxial flexure

Се јавува намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $82,19\pm7,89$ кај групата примероци со присуство на 2 wt% Al2O3 наночестички до 73,04±11,03 MPa кај групата со вклучување на 2 wt% ZrO2 наноинклузии од -9,15±4,76 (95%СІ, -21,96 до 3,66), кое не е статистички значајно (р=0,236).

Постои намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од

81,96±10,82 MPa кај додадените 2 wt% TiO₂ во комерцијалниот Ceramco 3 до 73,04±11,03 MPa кај групата со присутни 2 wt% ZrO₂ при од -8,93±4,75 (95%CI, -21,74 до 3,88), кое не е статистички сигнификантно (p=0,256).

Се посочуваат⁵² различни причини за несигнификантноста на последователниот post hok Tukey HSD test како конзервативната или либералната природа на одреден тест, но фундаментално е поради разликите во дистрибуциите кои се употребени кај one-way ANOVA и Tukey post hoc тестот (Hsu, 1996). Дали заклучоците од двата теста се во согласност зависи од дистрибуцијата на просеците. (Kirk, 2013).

6.1.5 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-TiO₂ 5 wt%, C3-Al₂O₃ 5 wt%, C3-ZrO₂ 5 wt%

Табела 9. Приказ на дескриптивна статистика на биаксијалната сила на виткање кај испитуваните групи со инкорпорирани поединечно три типа наночестички (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) со иста вредност на додадени количини од 5 wt% и фабрички добиенот порцелански прав.

Descriptives

biovial flavora

biaxial liexule											
					95% Confidence Interval for Mean						
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum			
C3	10	70.8452	12.31180	3.89333	62.0379	79.6525	56.16	97.21			
TiO2 5 %	10	79.7036	11.73873	3.71211	71.3062	88.1010	61.69	94.22			
AI2O3 5%	10	65.4212	7.26899	2.29866	60.2213	70.6211	52.98	76.18			
ZrO2 5%	10	73.2554	6.27924	1.98567	68.7635	77.7473	62.88	79.63			
Total	40	72.3064	10.72549	1.69585	68.8762	75.7365	52.98	97.21			

Графикон 6. Графички приказ на дескриптивната статистика од биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3 и примероци со вклучени TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 5 wt%.



Табела 10. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со инкорпорирани TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 5 wt%.

ANOVA

biaxial	flexure
MIGAIGI	nexare

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1051.603	3	350.534	3.674	.021
Within Groups	3434.806	36	95.411		
Total	4486.409	39			

За F(3,36)= 3,674 и р < 0,05 (р=0,021) постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

Табела 11. Приказ на последователен тест (пост хок) Tukey HSD test кај Ceramco 3 и примероци со присутни TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 5 wt%.

,						
		Mean Difference (I			95% Confide	ence Interval
(I) ceramic	(J) ceramic	J) J	Std. Error	Sig.	Lower Bound	Upper Bound
C3	TiO2 5 %	-8.85840	4.36832	.197	-20.6233	2.9065
	AI2O3 5%	5.42400	4.36832	.605	-6.3409	17.1889
	ZrO2 5%	-2.41020	4.36832	.945	-14.1751	9.3547
TiO2 5 %	C3	8.85840	4.36832	.197	-2.9065	20.6233
	AI2O3 5%	14.28240	4.36832	.012	2.5175	26.0473
	ZrO2 5%	6.44820	4.36832	.462	-5.3167	18.2131
AI2O3 5%	C3	-5.42400	4.36832	.605	-17.1889	6.3409
	TiO2 5 %	-14.28240	4.36832	.012	-26.0473	-2.5175
	ZrO2 5%	-7.83420	4.36832	.293	-19.5991	3.9307
ZrO2 5%	C3	2.41020	4.36832	.945	-9.3547	14.1751
	TiO2 5 %	-6.44820	4.36832	.462	-18.2131	5.3167
	AI2O3 5%	7.83420	4.36832	.293	-3.9307	19.5991

Multiple Comparisons

Dependent Variable: biaxial flexure Tukey HSD

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Се јавува зголемување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $64,42\pm7,27$ кај групата со 5wt% Al_2O_3 наноприклучоци до $79,70\pm11,74$ MPa кај групата со 5 wt% TiO₂ во фабричкиот материјал од 14,28±4,37 (95%CI, 2,51 до 26,05), кое е

статистички значајно (р=0,012).

Се јавува зголемување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од $64,42\pm7,27$ кај групата со 5 wt% Al_2O_3 наночестички до $73,26\pm6,28$ MPa кај групата со 5 wt% ZrO_2 наночестички од $7,83\pm4,37$ (95%CI, -3,93 до 19,60), кое не е статистички значајно (p=0,293).

Постои намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 79,70 \pm 11,74 MPa кај групата со додадени 5 wt% TiO₂ нановклучувања до 73,26 \pm 6,28 MPa кај групата со 5 wt% ZrO₂ наночестички од -6,45 \pm 4,37 (95%CI, -18,21до 5,31), кое не е статистички сигнификантно (p=0,462).

6.1.6 Меѓугрупни разлики во биаксијалната сила на виткање кај Ceramco 3; C3-TiO₂ 7 wt%, C3-Al₂O₃ 7 wt%, C3-ZrO₂ 7 wt%

Табела 12. Табеларен приказ на дескриптивна статистика на биаксијалната сила на виткање кај испитуваните групи со нановклучувања од TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ со иста вредност на додадени количини од 7 wt% и фабрички добиенот порцелански прав .

Descriptives

biaxial flexu	re							
					95% Confidence Interval for			
					we	an		
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum
C3	10	70.8452	12.31180	3.89333	62.0379	79.6525	56.16	97.21
TiO2 7 %	10	77.8445	7.70353	2.43607	72.3337	83.3553	67.31	87.24
AI2O3 7%	10	49.8600	8.11426	2.56596	44.0554	55.6646	40.43	65.83
ZrO2 7%	10	73.7478	8.72438	2.75889	67.5068	79.9888	64.93	88.93
Total	40	68.0744	14.18447	2.24276	63.5380	72.6108	40.43	97.21

Графикон 7. Графички приказ на дескриптивната статистика на биаксијалната сила на виткање кај примероците на Ceramco 3 и поединечно додадени TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 7 wt%.



Табела 13. Табеларен приказ на разлика во биаксијална сила на виткање со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со поединечно додадени TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 7 wt%.

ANOVA

biaxial flexure					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	4670.840	3	1556.947	17.648	.000
Within Groups	3175.927	36	88.220		
Total	7846.768	39			

За F(3,36)= 17,648 и р < 0,001 (р=0,000) постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во биаксијалната сила на виткање на нивните примероци.

Табела 14. Приказ на последователен тест (пост хок) Tukey HSD тест кај примероците на Ceramco 3 и поединечно додадени TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во тежински делови 7 wt% во фабричката керамичка маса.

Takey Hob						
		Mean Difference (I-			95% Confide	ence Interval
(I) ceramic	(J) ceramic	J)	Std. Error	Sig.	Lower Bound	Upper Bound
C3	TiO2 7 %	-6.99930	4.20048	.356	-18.3121	4.3135
	AI2O3 7%	20.98520	4.20048	.000	9.6724	32.2980
	ZrO2 7%	-2.90260	4.20048	.900	-14.2154	8.4102
TiO2 7 %	C3	6.99930	4.20048	.356	-4.3135	18.3121
	AI2O3 7%	27.98450	4.20048	.000	16.6717	39.2973
	ZrO2 7%	4.09670	4.20048	.764	-7.2161	15.4095
AI2O3 7%	C3	-20.98520	4.20048	.000	-32.2980	-9.6724
	TiO2 7 %	-27.98450	4.20048	.000	-39.2973	-16.6717
	ZrO2 7%	-23.88780	4.20048	.000	-35.2006	-12.5750
ZrO2 7%	C3	2.90260	4.20048	.900	-8.4102	14.2154
	TiO2 7 %	-4.09670	4.20048	.764	-15.4095	7.2161
	AI2O3 7%	23.88780	4.20048	.000	12.5750	35.2006

Multiple Comparisons

Dependent Variable: biaxial flexure Tukev HSD

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Се јавува зголемување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 49,84 \pm 8,11 кај групата со 7 wt% Al₂O₃ наночестички до 77,84 \pm 7,70 MPa кај групата со 7 wt% TiO₂ наноинклузии од 27,98 \pm 4,20 (95%CI, 16,67 до 39,30), кое е статистички

значајно (р<0,001).

Се јавува зголемување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 49,84±8,11 кај групата со присутни 7 wt% Al_2O_3 наноделови до 73,75±8,72 MPa кај групата со 7 wt% ZrO_2 нанододавања од 23,89±4,20 (95%CI, 12,58 до 30,20), кое е статистички значајно (p<0,001).

Постои намалување во резултатот на биаксијалната сила на виткање од 77,84 \pm 7,70 MPa кај групата со инкорпорирани 7 wt% нано-TiO₂ до 73,75 \pm 8,72 MPa кај групата со 7 wt% нано-ZrO₂ во почетниот фабрички порцелански прав од -4,10 \pm 4,20 (95%CI, -15,42 до 7,22), кое не е статистички сигнификантно (p=0,764).

6.2 Резултати од линиска контракција на синтеруваните примероци

Статистичката обработка на наредната цел се состои од проценка на влијанието од зголемувањето на количината на тежинските проценти од 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% на еден вид наночестички во поглед на линиската контракција која настанува кај експерименталните примероци за разлика од димензиите на зеленото тело во калапот за дисковите при процесот на печење односно синтерување и истовремено споредување на разликите на влијанието со контролната група, и дополнително статистичка анализа на резултатите од присуството на инклузиите од различен тип наночестички споредувањи при ист удел меѓусебно и комерцијалниот порцелански прав. 6.2.1 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco 3; C3-TiO₂ 2 wt%; C3-TiO₂ 5 wt%; C3-TiO₂ 7 wt%

Кај првата група на примероци (N = 10) во текот на истражувањето користена како контролна група (C3) изработена од комерцијална метал-керамичка фасетна маса, линиската контракција на примероците се движи во интервалот 17,13±2,37 mm; ±95,00%CI:14,43-18,82; со минимална вредност од 14,56 mm, а максимална од 20,74 mm.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% титаниум Оксидни нано честички линиската контракција на примероците се движи во рамките на 18,54±2,04 mm; ±95,00%CI:17,08-20,00; со минимална вредност од 16,44 mm, а максималната изнесува 20,01mm.

Следната група примероци (N=10) каде беа додадени 5 wt% титаниум оксидни нано честички според вредноста на испитувањето варира во интервал 18,20±2,39mm; ±95,00%CI:16,49-19,91; со минимална вредност од 15,70mm, а максималната изнесува 20,48 mm.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% титаниум оксидни нано честички со пресметаните вредности во милиметри просечната вредност во интервал изнесува 17,15±2,24 mm; ±95,00%CI:15,54-18,75; со минимална вредност од 15,17 mm, а максималната изнесува 20,94 mm.

Графикон 8. Графички приказ на дескриптивната статистика на линиската контракција кај Ceramco 3 и примероците со вклучување на TiO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% во комерцијалниот порцелански прав.



Табела 15. Табеларен приказ на разлика во линиска контракција со ANOVA (Analysis of Variance) кај Ceramco 3 и примероците со поединечно додадени TiO_2 2%, TiO_2 5% и TiO_2 7% во почетниот порцелански материјал.

ANOVA

Score					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	15.848	3	5.283	1.030	.391
Within Groups	184.665	36	5.130		
Total	200.512	39			

За F(3,36)= 1.030 и p > 0,05 (p=0,391) не постои статистички значајна разлика меѓу дадените групи со испитувани примероци во линиската контракција на нивните примероци.

47

6.2.2 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco 3; C3-Al₂O₃ 2 wt%; C3-Al₂O₃ 5 wt%, C3-Al₂O₃ 7 wt%

Кај првата група на примероци (N = 10) во текот на истражувањето користена како контролна група (C3) изработена од комерцијална метал-керамичка фасетна маса, линиската контракција на примероците се движи во интервалот 17,13±2,37mm; ±95,00%CI:14,43-18,82; со минимална вредност од 14,56 mm а максимална од 20,74 mm.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% алуминиум Оксидни нано честички линиската контракција на примероците се движи во рамките на 15,20±0,84 mm; ±95,00%CI:14,60-15,80; со минимална вредност од 13,89 mm а максималната изнесува 16,31mm.

Следната група примероци (N=10) каде беа додадени 5 wt% алуминиум оксидни нано честички според вредноста на испитувањето варира во интервал 11,74±1,20mm; ±95,00%CI:10,30-13,16; со минимална вредност од 7,72 mm а максималната изнесува 14,63 mm.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% алуминиум оксидни нано честички со пресметаните вредности во милиметри просечната вредност во интервал изнесува 9,38±1.04 mm; ±95,00%CI:8,63-10,13; со минимална вредност од 8,12 mm а максималната изнесува 11,81 mm.

Графикон 9. Графички приказ на дескриптивната статистика на линиската контракција кај Ceramco 3 и примероците со вклучување на Al_2O_3 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% во комерцијалниот порцелански прав.



Kruskal-Wallis H тест беше изведен за да се одреди дали има разлики кај линиската контракција меѓу четирите групи учесници со различна концентрација на ист тип наночестички (нано-Al₂O₃). Средните ранкови на резултатите на линиска контракција беа статистички различни меѓу групите, $\chi_2(3) = 31,204$, р < 0.001.

Споредби на парови (Табела 19) беа направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби. Оваа последователен тест (пост хок) анализа даде статистички значајни разлики во средните ранкови на линиската контракција меѓу контролна (33,25) и групата дискови со измешани 5 wt% нано-Al₂O₃ во микро почетниот прав (14,50) р=0,002, понатаму меѓу контролната (33,25) и групата со додадени 7 wt% Al₂O₃ наночестички (7,00) р<0,001, како и меѓу групата со 2 wt% нано-Al₂O₃ додатоци (27,25) и дополнително кај инкорпорираните 7 wt% нано-Al₂O₃ (7,00) (р=0,001), но не меѓу другите комбинации.

Табела 16. Средни ранкови:

Табела 17. Kruskal-Wallis H тест

 $C_3; C_3-Al_2O_3 \text{ 2wt\%}; C_3-Al_2O_3 \text{ 5wt\%}; C_3-Al_2O_3 \text{ 2wt\%};$

Ranks							
	ceramic	Ν	Mean Rank				
shrinkage	Control	10	33.25				
	AI2O3 2wt%	10	27.25				
	AI2O3 5wt%	10	14.50				
	AI2O3 7wt%	10	7.00				
	Total	40					

Test Statistics ^{a,b}						
	shrinkage					
Chi-Square	31.204					
df	3					
Asymp. Sig.	.000					
a. Kruskal Test	Wallis					
b. Grouping Variable: ceramic						

Табела 18. Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби C3; C3-Al₂O₃ 2wt%; C3-Al₂O₃ 5wt%; C3-Al₂O₃ 7wt%;

Each node shows the sample average rank of ceramic.								
Sample1-Sample2	Test Statistic	Std. Error	Std. Test Statistic	Sig.	Adj.Sig.			
AI203 7wt%-AI203 5wt%	7.500	5.228	1.435	.151	.908			
AI203 7wt%-AI203 2wt%	20.250	5.228	3.874	.000	.001			
Al2O3 7wt%-Control	26.250	5.228	5.021	.000	.000			
AI203 5wt%-AI203 2wt%	12.750	5.228	2.439	.015	.088			
Al2O3 5wt%-Control	18.750	5.228	3.587	.000	.002			
Al2O3 2wt%-Control	6.000	5.228	1.148	.251	1.000			

Each row tests the null hypothesis that the Sample 1 and Sample 2 distributions are the same. Asymptotic significances (2-sided tests) are displayed. The significance level is .05.

49

6.2.3 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco 3; C3-ZrO₂ 2 wt%, C3-ZrO₂ 5 wt%, C3-ZrO₂ 7 wt%

Кај првата група на примероци (N = 10) во текот на истражувањето користена како контролна група (C3) изработена од комерцијална метал-керамичка фасетна маса, линиската контракција на примероците се движи во интервалот 17,13±2,37mm; ±95,00%CI:14,43-18,82; со минимална вредност од 14,56mm а максимална од 20,74mm.

Во групата примероци (N=10) со додадени 2 wt% циркониум Оксидни нано честички линиската контракција на примероците се движи во рамките на $16,62\pm1,77$ mm; $\pm95,00\%$ CI:15,36-17,89; со минимална вредност од 13,49 mm, а максималната изнесува 18,79 mm.

Следната група примероци (N=10) каде беа додадени 5 wt% циркониум оксидни нано честички според вредноста на испитувањето варира во интервал 15,38±0.98mm; ±95,00%CI:14,68-16,08; со минимална вредност од 13,64 mm, а максималната изнесува 16,64 mm.

Групата случаи (N=10) со додадени 7 wt% циркониум оксидни нано честички со пресметаните вредности во милиметри просечната вредност во интервал изнесува 14,77±0,64 mm; ±95,00%CI:14,32-15,23; со минимална вредност од 13,76 mm, а максималната изнесува 16,04 mm.

Графикон 10. Графички приказ на дескриптивна статистика на линиската контракција кај Ceramco 3 и примероците со вклучување на ZrO_2 наночестички во тежински делови 2 wt%, 5 wt% и 7 wt% во комерцијалниот порцелански прав.



	shrinkage					
Chi-Square	11.452					
df	3					
Asymp. Sig.	.010					
a. Kruskal Wallis Test						
b. Grouping Variable: ceramic						

Test Statistics^{a,b}

Беше спроведен Kruskal-Wallis H за да се одреди дали постојат разлики во линиската контракција на групите со различна концентрација на циркониум оксидни наночестички. Медијалната вредност на линиската контракција беше статистички различна меѓу групите H(3)=91,452, p=0,010.

Табела 20. Приказ на средни ранкови на линиска контракција за C3; C3-ZrO₂ 2wt%; C3- ZrO₂ 5wt%; C3- ZrO₂ 7wt%

Ranks								
	ceramic	Ν	Mean Rank					
shrinkage	control	10	26.55					
	ZrO2 2wt%	10	26.05					
	ZrO2 5wt%	10	18.00					
	ZrO2 7wt%	10	11.40					
	Total	40						

Табела 21. Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби C3; C3-ZrO₂ 2wt%; C3-ZrO₂ 5wt%; C3-ZrO₂ 7wt%;

Each node shows the sample average rank of ceramic.								
Sample1-Sample2	Test Statistic	Std. Error	Std. Test Statistic	Sig.	Adj.Sig.			
ZrO2 7wt%-ZrO2 5wt%	6.600	5.227	1.263	.207	1.000			
ZrO2 7wt%-ZrO2 2wt%	14.650	5.227	2.803	.005	.030			
ZrO2 7wt%-control	15.150	5.227	2.898	.004	.023			
ZrO2 5wt%-ZrO2 2wt%	8.050	5.227	1.540	.124	.741			
ZrO2 5wt%-control	8.550	5.227	1.636	.102	.612			
ZrO2 2wt%-control	.500	5.227	.096	.924	1.000			

Each row tests the null hypothesis that the Sample 1 and Sample 2 distributions are the same. Asymptotic significances (2-sided tests) are displayed. The significance level is . 05 Споредби на парови беа направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби. Оваа последователен тест (пост хок) анализа (Tabela 21) даде статистички значајни разлики во средните ранкови на линиската контракција меѓу контролна (26,55) и групата со присутна 7 wt% ZrO_2 наноматерија (11,40) p=0,023, како и помеѓу групите со вклучени нано ZrO_2 од 2wt% (26,05) и 7wt% (11,40) p=0,030, но не и меѓу другите комбинации.

Графикон 11. Графички приказ на линеарната контракција кај комерцијалната група и експерименталните дискови со наноинклузии; 95% CI



6.2.4 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco 3 ; C3-Al₂O₃ 2 wt%; C3-TiO₂ 2 wt%; C3-ZrO₂ 2 wt%

Табела 22. Табеларен приказ на дескриптивна статистика на линиска контракција кај групите со 2 wt% одделно инкорпорирани нано- TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 во керамичка маса на Ceramco 3 (C3) и основната маса како контролна група (C3)

Score								
					95% Confidence Interval for Mean			
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum
C3	10	17.1262	2.36565	.74808	15.4339	18.8185	14.56	20.74
TiO2 2wt%	10	18.5431	2.04308	.64608	17.0816	20.0046	16.44	22.01
AI2O3 2wt%	10	15.2009	.84180	.26620	14.5987	15.8031	13.89	16.31
ZrO2 2wt%	10	16.6247	1.76870	.55931	15.3594	17.8900	13.49	18.79
Total	40	16.8737	2.14581	.33928	16.1875	17.5600	13.49	22.01

Descriptives

Графикон 12. Графички приказ дескриптивна статистика за линиска контракција кај комерцијалната група на примероци и експерименталните споредбени три групи со 2 wt% од поединечно Al₂O₃, TiO₂, и ZrO₂ нано-честички.



Беше спроведен Kruskal-Wallis H за да се одреди дали постојат разлики во линиската контракција на групите со иста концентрација на различни наночестички. Средните ранкови на линиската контракција беа статистички различни меѓу групите H(3)=15,033, p=0,002.

Табела 23. Средни ранкови

Табела 24. Kruskal Wallis H тест:

					Test Statistics ^{a,b}			
	_					Score		
	Ra	Chi-Square	15.033					
	Group	Ν	Mean Rank		df	3		
Score	C3	10	20.80		Asymp. Sig.	.002		
	TiO2 2wt%	10	30.05		a Kruskal Wallis			
	AI2O3 2wt%	10	9.85		Test			
ZrO2 2wt% Total		10	21.30		b. Groupin	a		
		40			Variable	Group		

C3; C3-Al₂O₃ 2wt%; C3- Al₂O₃ 2wt%; C3- Al₂O₃ 2wt%

Табела 25. Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби C3; C3-TiO₂ 2wt%; C3-Al₂O₃ 2 wt%; C3-ZrO₂ 2wt%;

Each node shows the sample average rank of Group.								
Sample1-Sample2	Test Statistic	Std. Error	Std. Test Statistic	Sig.	Adj.Sig.			
Al203 2wt%-C3	10.950	5.227	2.095	.036	.217			
Al2O3 2wt%-ZrO2 2wt%	-11.450	5.227	-2.191	.028	.171			
AI2O3 2wt%-TiO2 2wt%	20.200	5.227	3.865	.000	.001			
C3-ZrO2 2wt%	500	5.227	096	.924	1.000			
C3-TiO2 2wt%	-9.250	5.227	-1.770	.077	.461			
ZrO2 2wt%-TiO2 2wt%	8.750	5.227	1.674	.094	.565			

Each row tests the null hypothesis that the Sample 1 and Sample 2 distributions are the same. Asymptotic significances (2-sided tests) are displayed. The significance level is .

Споредби на парови беа направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби (Табела 25). Оваа последователен тест (пост хок) анализа даде статистички значајни разлики во средните ранкови на линиската контракција меѓу експерименталните примероци со 2 wt% нано-TiO₂ (30,05) и групата со додадени честички во наноголемина од 2 wt% Al_2O_3 (9,85) p=0,001, , но не меѓу другите комбинации.

6.2.5 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco; Al₂O₃ 5 wt%; TiO₂ 5 wt%; ZrO₂ 5 wt%

Табела 26. Табеларен приказ на дескриптивна статистика на линиска контракција кај групите со 5 wt% одделно инкорпорирани нано- TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 во керамичка маса на Ceramco 3 (C3) и основната маса како контролна група (C3)

Descriptives	Desc	cript	ives
--------------	------	-------	------

					95% Confidence Interval for Mean			
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound Upper Bound		Minimum	Maximum
C3	10	17.1262	2.36565	.74808	15.4339	18.8185	14.56	20.74
TiO2 5wt%	10	18.2008	2.39036	.75590	16.4908	19.9108	15.70	22.48
Al2O3 5wt%	10	11.7330	1.99108	.62963	10.3087	13.1573	7.72	14.63
ZrO2 5wt%	10	15.3773	.97629	.30873	14.6789	16.0757	13.64	16.64
Total	40	15.6093	3.15014	.49808	14.6019	16.6168	7.72	22.48

Графикон 13. Графички приказ на дескриптивна статистика за линиска контракција кај комерцијалната група на примероци и експерименталните споредбени три групи со Al_2O_3 5 wt%, TiO₂ 5 wt%, ZrO₂ 5 wt% во секоја од групите поединечно.



Score

Беше спроведен Kruskal-Wallis H за да се одреди дали постојат разлики во линиската контракција на групите со иста концентрација на различни наночестички. Средните ранкови на линиската контракција беа статистички различни меѓу групите Табела 27 Средни ранкови

Табела 28. Kruskal Wallis H тест:

Test Statistics^{a,b}

C3; C3-TiO₂ 5wt%; Al₂O₃ 5wt%; ZrO₂ 5wt%

	Ra	nks			Score		
	Group	N	Mean Rank		Chi-Square	26.531	
Score	C3	10	25.50		ar Asymp. Sig.	.000	
	TiO2 5wt%	10	31.45	a. Kruskal Wallis			
	ZrO2 5wt%	10	19.25		Test	-	
	Total	40			b. Grouping Variable: Grou		

Табела 28. Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби C3; C3-TiO₂ 5wt%; C3-Al₂O₃ 5wt%; C3-ZrO₂ 5wt%;

Each node shows the sample average rank of Group.								
Sample1-Sample2	Test Statistic	Test Std. Std. Tes Statistic Error Statistic		Sig.	Adj.Sig.			
AI2O3 5wt%-ZrO2 5wt%	-13.450	5.228	-2.573	.010	.061			
AI2O3 5wt%-C3	19.700	5.228	3.768	.000	.001			
Al2O3 5wt%-TiO2 5wt%	25.650	5.228	4.906	.000	.000			
ZrO2 5wt%-C3	6.250	5.228	1.196	.232	1.000			
ZrO2 5wt%-TiO2 5wt%	12.200	5.228	2.334	.020	.118			
C3-Ti02 5wt%	-5.950	5.228	-1.138	.255	1.000			

Each row tests the null hypothesis that the Sample 1 and Sample 2 distributions are the same. Asymptotic significances (2-sided tests) are displayed. The significance level is .

Споредби на парови беа направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби (Tabela 28). Оваа последователен тест (пост хок) анализа даде статистички значајни разлики во средните ранкови на линиска контракција меѓу контролна C3 група (25,50) и нано-Al₂O₃ честички од 5 wt% инкорпорирани во порцелански прав со микро големина (5,8) р=0,001 и групата со 5 wt% нано-Al₂O₃ (5,8) и групата на нано-TiO₂ честички со истите тежински проценти од 5 wt% (31,45) р<0,001 но не меѓу другите комбинации.

6.2.6 Меѓугрупни разлики во линиската контракција кај Ceramco 3; C3-Al₂O₃ 7 wt%; C3-TiO₂ 7 wt%; C3-ZrO₂ 7 wt%

Табела 30. Табеларен приказ на дескриптивна статистика на линиска контракција кај групите со 7 wt% одделно инкорпорирани нано- TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 во керамичка маса на Ceramco 3 (C3) и основната маса како контролна група (C3)

Descriptives

Score								
					95% Confidence Interval for			
					we			
	Ν	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum
C3	10	17.1262	2.36565	.74808	15.4339	18.8185	14.56	20.74
TiO2 7wt%	10	17.1471	2.24366	.70951	15.5421	18.7521	15.17	20.94
Al2O3 7wt%	10	9.3817	1.03948	.32871	8.6381	10.1253	8.12	11.81
ZrO2 7wt%	10	14.7714	.63542	.20094	14.3168	15.2260	13.76	16.04
Total	40	14.6066	3.61735	.57195	13.4497	15.7635	8.12	20.94

Графикон 14. Графички приказ на дескрпитивна статистика на линиска контракција кај комерцијалните група на примероци и експерименталните споредбени три групи со TiO_2 7 wt%, Al_2O_3 7 wt%, ZrO_2 7 wt% во секоја од групите поединечно.



Беше спроведен Kruskal-Wallis H за да се одреди дали постојат разлики во линиската контракција на групите со иста концентрација на различни наночестички. Средните ранкови на линиската контракција беа статистички различни меѓу групите H(3)=29,901, p<0,001.

Табела 31. Средни ранкови

Табела 32. Kruskal Wallis H тест:

C3; C3-TiO₂; 7wt%, C3-Al₂O₃ 7wt%, C3-ZrO₂ 7 wt%

Ranks								
	Group	Ν	Mean Rank					
Score	C3	10	29.50					
	TiO2 7wt%	10	30.00					
	AI2O3 7wt%	10	5.50					
	ZrO2 7wt%	10	17.00					
	Total	40						

ScoreChi-Square29.901df3Asymp. Sig..000a. Kruskal Wallis
Testb. Grouping
Variable: Group

Test Statistics^{a,b}

Споредби на парови беа направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби (Табела 33). Оваа последователен тест (пост хок) анализа даде статистички значајни разлики во средните ранкови на линиската контракција меѓу контролна група (29,50) и групата со нановклучувања од 7 wt% Al_2O_3 кон почетниот прав (5,50) p<0,001 и групата со нано- Al_2O_3 во присуство од 7 wt% (5,50) и групата со исти тежински проценти (7 wt%) на нано-TiO₂ (30,00) p<0,001, но не меѓу другите комбинации.

Табела 33. Пост хок споредби на парови направени користејќи Dunn's (1964) процедура со Bonferroni корекција за мултипли споредби C3; C3-TiO₂ 7wt%; C3-Al₂O₃ 7wt%; C3-ZrO₂ 7wt%;

Each node shows the sample average rank of Group.								
Sample1-Sample2	Test Std. St Statistic Error S		Std. Test Statistic	Sig.	Adj.Sig.			
Al2O3 7wt%-ZrO2 7wt%	-11.500	5.227	-2.200	.028	.167			
Al203 7wt%-C3	24.000	5.227	4.591	.000	.000			
Al203 7wt%-TiO2 7wt%	24.500	5.227	4.687	.000	.000			
ZrO2 7wt%-C3	12.500	5.227	2.391	.017	.101			
ZrO2 7wt%-TiO2 7wt%	13.000	5.227	2.487	.013	.077			
C3-Ti02 7wt%	500	5.227	096	.924	1.000			

Each row tests the null hypothesis that the Sample 1 and Sample 2 distributions are the same. Asymptotic significances (2-sided tests) are displayed. The significance level is . 05.

6.3. Резултати од Скенинг Електронска Микроскопија

Сл. 8. a,b,c,d.e Надолжен приказ на комерцијален керамички промерок (Ceramco 3)



a.











e.

Сл. 9. а,b,c,d,е Надолжен приказ на модифициран керамички примерок Ceramco 3 со инкорпорирани 5 wt% нано-TiO $_2$.





b.



c.





e.
Сл. 10. а,b,c,d.е Надолжен приказ на модифициран керамички примерок Ceramco 3 со инкорпорирани 5 wt% нано-Al_2O_3 честички



a.

b.



c.

d.



e.

Сл 11. a,b,c,d.e Надолжен приказ на модифициран керамички примерок Ceramco 3 со инкорпорирани $7\,{\rm wt}\%$ нано-ZrO $_2$



a.

b.



c.

d.



e.

Сл. 12 a,b,c,d,e,f,g,h Напречен приказ на фрактурна површина од модифициран керамички примерок Ceramco 3 со инкорпорирани 2 wt% нано-TiO $_2$



a.

b.





d.



e.



f.



g.

h.

Сл. 13 a,b,c,d.e,f Напречен приказ на фрактурна површина од модифициран керамички примерок Ceramco 3 со инкорпорирани 5 wt% нано- ZrO_2



a.

b.









f.

10. Дискусија

10.1. Евалуација на резултатите добиени од скенинг електронска микроскопија

На Сл. 8 е прикажан SEM приказ на леуцит содржечка стакло керамика и микроструктура по нагризување со 5% флуороводородна киселина во траење од 10 s.⁸ Микроструктурата на Ceramco-3 (Сл. 8) се состои од стаклен матрикс и леуцитни кристали. Испитани на поголемо зголемување, станува видлива дистрибуцијата на растворени леуцитни кристали (депресии) долж стаклените зрна.

Нагризувањето со киселина ја отстранува стаклената фаза кај квалификувани стакло/цирконија/стакло и литиум-дисиликат стакло–керамика и исто така ги нагризува леуцитните кристали со побрза стапка од стаклото кај стаклениот матрикс во порцеланот.⁵³

Според сознанијата на Theocharopoulos и сор.⁵⁴ Сегатсо-3 покажува грубогранулирани ирегуларно оформени леуцитни кристални структури со просечна големина на леуцитни кристали од 2,50 μ m², и леуцитната фракциона ареа од 30,2%, а со користење XRD бил потврден тетрагонален леуцит како единствена кристална фаза во сите тест групи. Понатаму во корелација со нашиот наод, авторите Theocharopoulos и сор.⁴⁵ прикажуваат поголеми стаклени ареи и оскудно дистрибуирани големи леуцитни кристали, изразено микронапукнување и интеракции на пукнатините со поголемите леуцитни кристали. Транс-грануларните фрактурни патишта биле исто идентификувани. Просечната најдена големина на честички за Сегатсо III правовите стои од 31,6 μ m со леуцитни кристали во различни големини (меѓу 1 и 7 μ m) заедно групирани. 7

Присутните пукнатини во стаклениот матрикс околу леуцитните кристали кај фасетниот порцелан и експерименталните примероци на СЕМ-микрографиите на сликите (сл. 8 а,б; 9 а; 10 а и 11 а) се смета дека се поврзани со големото несовпаѓање меѓу СТЕ на леуцитот (22 до 25 х 10 К-6/°С) и стаклениот матрикс (8 х 10 К-6/°С), што креира стресови околу леуцитните честички и гроздови кога порцеланот е оладен.²⁶ Авторите се повикуваат на литературата при толкувањето на тензионите стресови (ориентирани нормално на површината на честичките) и компресивните стресови (ориентирани тангенцијално на површината на честичките) како делумно олеснети со збратимување на леуцитот (Barreiro и сор., 1989) и со формацијата на микропукнатини во и околу кристалите (Mackert и сор., 2001).

Механизамот со кој леуцитот влијае на јачината и фрактурната цврстина не е комплетно јасен. Иако овие дефекти може да делуваат како иницијатори на пукнатини работата на истражувачи (Rasmussen и cop., 1998 и Denry и cop., 1996) покажала дека со стабилизиран кубичен леуцит на собна температура (односно содржејќи малку микронапукнување) се јавила значително пониска сила и фрактурна цврстина од порцелани со тетрагонален леуцит (односно содржејќи поголема количина на микропукнатини).²⁵ Споменатите автори во статијата хипотезираат дека маните може го зајакнале наместо ослабнале порцеланот преку зајакнување со микронапукнување поради дејството на штит на врвот на пукнатината.

Во нашите согледувања од СЕМ анализата (сл. 9а; 10а; 11а; 12b,c; 13b,c) микропукнатините беа помалку присутно изразени кај модифицираните примероци со инкорпорирани нано-честички.

Интересно е да се спомене дека во трудот на Theocharopoulos и сор.⁴⁵ експерименталните примероци прикажале униформната дисперзија на фини или наноразмерни леуцитни кристали со минимално или без микронапукнување кај меѓусоочувањето кристал/матрикс, а резултирале со сигнификантно (р < 0.05) повисока просечна биаксијална сила на виткање и карактеристични вредности на јачина од комерцијалните материјали. Микронапукнувањето било ограничено на леуцитните кристали од почетното стакло.

Поаѓајќи од резултатите од испитување стаклест порцелан наспроти групи со леуцит-зајакнати порцелани Rosa и cop.⁵⁵ сметаат дека, бидејќи порцеланот VITA VM 7 е без честички, отсуството на мани во неговата микроструктура може да допринело за сигнификантно повисоката сила на виткање запазена за овој материјал, независно од тест околината.

Порите регистрирани кај фрактурната површина на примероците (Сл. 12b;13c) на СЕМ микрографиите, настанати како резултат на гас заробен за време на процесирањето според Quinn и сор.⁵⁶ делуваат како ограничувачки мани на силата, но само ако допираат надворешна површина или друга пора. Сметаат дека се безопасни бидејќи мазно сферично меурче не е остра мана. Истите автори наведуваат дека ако пората/меурчето пробие низ површината или допре друга пора/меурче таа има мали остри тубери кои се екстремно ранливи места.

Различни автори (Albakry и сор., 2003; Quinn и сор. 2012; Yoshimura и

сор.,2007) се споменати кои наведуваат дека порите делуваат како стрес концентратори/зголемувачки ареи и го редуцираат капацитетот на носење товар на материјалите и оттука предизвикуваат значителна редукција во силата на материјалот, додека порозноста исто ја расфрла светлината и ја редуцира вкупната проодност на материјалот (Lee, 2007; Pecho и сор., 2015; Yoshimura и сор., 2009). ⁸

Наночестичките изгледа делуваат како наногроздови.⁸ Застапувано е дека недостатокот од интерфацијална интеракција меѓу матриксот и кристалните честички е доволно да попречат секаков очекуван зајакнувачки ефект.⁸ Празнина меѓу двете фази се цитира⁸ дека спречува растурање на стресови од матриксот на појаките честички (Liao и cop., 2013; Ni и cop., 2015) и може да делуваат како пори во рамките на порцеланскиот матрикс (Albakry и cop., 2003; Quinn и cop., 2012; Yoshimura и cop., 2007), понатаму компромитирајќи ги и механичките својства на материјалот, како и зголемување на неговиот опацитет поради растурање на светло (Albakry и cop., 2003; Quinn и cop., 2012; Yoshimura и cop., 2007; Lee, 2007; Pecho и cop., 2015; Yoshimura и Goldenstein, 2009). Приказите од скенинг микроскопијата во нашите забележувања не покажаа интерфацијална порозност и сликите на поголемо зголемување покажаа стакло кое премостува од порцеланскиот матрикс кон наночестичките, дури после нагризување со киселина.

Ѓоргиевска и сор.⁵⁷ со квалитативна и квантитативна на XRPD анализа на овие наноматеријали прикажале постоење на 100% корундум кај Al_2O_3 нанопрашокот; 95,1% баделит и 4,9% тетрагонална ZrO_2 фаза кај ZrO_2 нанопрашокот; и 92,3% анатасе и 7,7% рутиле кај TiO_2 нанопрашкот додека SEM микрографиите на наночестичките демонстрирале присуство на агломерати од Al_2O_3 наночестички со големина до 1,47 µm, додека другите два типа на наночестички значително помали до ~70 nm.

Наночестичките генерално е познато дека имаат тенденција да се држат заедно да формираат агломерати и/или агрегати.

Било забележано (Rhodes, 1980) дека кога кристалните големини на цирконија се редуцирани од 1 до 0,01 μm, некој инхибирачки процес ја попречува очекуваната зголемена кинетика оттука како презумпција на оваа инхибиција се посочуваат агломератите.⁵⁸

Микрографијата на добиените слики од скениниг електронската микрографија го покажува присуството на агломерати (Сл. 9d; 10b,c,d,e; 12 c, 13 e,f)

од наночестички во композициите. Забелешките на Arcaro и сор.⁵⁹ се дека колку е поголема содржината на наночестички поголем е бројот на честички присутен во агломератите, со тоа демонстрирајќи ја потешкотијата да се постигне униформна дисперзија на наноголеминските честички во рамките на матриксот и потребата да се подобри рутата на хомогенизација со користење, на пример, колоидални рути.

10.2. Евалуација на резултатите од биаксијална сила виткање на синтеруваните примероци

Дефинирано (Thompson и cop., 1994) фрактура на керамика при функција настанува со малку или без пластична деформација кога малечка мана или пукнатина пропагира на нестабилен начин под аплициран тензионен стрес (односно катастрофален неуспех). ⁶⁰

Резултатите добиени за биаксијалната сила на виткање на контролната група сочинета од конвенционален материјал Ceramco 3 на Sinmazişik G, Öveçoğlu ML^{28} дале вредности од 63,29±5,63 MPa кај групата каде била користена дестилирана вода како средство за замешување и 66,02±4,95 MPa кај групата каде била користена течност за моделирање; (d=12,5-13mm, b=1,9-2,2mm). Овие вредности ги наведуваат дека се во согласност со тие пријавени од компаниите производители. Според нив присуството на хомогена дисперзија на леуцитни кристали во микроструктурата и присуство на микропукнатини во леуцитните кристали придонесува за висока биаксијална сила на виткање, додека од друга страна нехомогено групирање на големи леуцитни кристали и големи ареи на стаклен матрикс се причина за ниските вредности добиени кај двете групи примероци на Ceramco 3.

Просечната биаксијална сила на виткање за Ceramco 3 кај Theocharopoulos и сор.⁴⁵ покажала вредност од 75,7 MPa 6,8(SD) за дадени димензии d=14mm и b=2mm на испитуваните примероци. Ceramco-3 стакло-керамиката покажала фрактура од поголеми стаклени ареи и интеракции на пукнатините со поголемите леуцитни кристали. Фракцијата на леуцитна ареа во Ceramco3 стакло-керамиката (30,2%) споредено со експерименталните материјали (25,2–29,3%) каде зголемена површинска нуклеација и раст на нано-размерни леуцитни кристали било постигнато со планетарно мелење и топлински третман на стакло индицирало дека зајакнувањето на стаклената фаза било помалку ефективна за Ceramco-3.

Титаниум оксидните наночестички инкорпорирани во комерцијалниот керамички прав немаа сигнификантно влијание врз биаксијалната сила на виткање

на испитуваните примероци, додека додавањето на алуминиум оксидните наночестички во мали тежински удели од 2wt% ја зголеми а понатаму во зголемено присуство даде негативен тренд на намалување на биаксијалната сила на виткање обратно пропорционален на количинскиот удел во експерименталните примероци. Присуството пак на циркониум оксидни наночестички не даде ефекти врз биаксијалната сила на виткање при испитувањето на модифицираните дискови. Во поглед на учеството на различните наночестички при паралелната споредба на исти тежински проценти Al_2O_3 наночестички присутни во зголемени wt% се покажаа како неповолни за зајакнување во поглед на биаксијалната сила на виткање. Оттука првата нулта хипотеза делумно се отфрла.

Добиените резултати во оваа теза асоцираат со тие на Pisitansorn³², кој во својата дисертација покажал значајно зголемени вредности на униаксијална сила на виткање, јакост, тврдина и фрактурна отпорност во групите со инклузии на нано – Al_2O_3 (10-100 nm, фиброзна-форма, y-фаза) со сигнификантно повисока вредност на порозност која пропорционално ce зголемувала co додадениот сооднос. Примероците со многу висока содржина на Al₂O₃ адитиви покажале тренд на благо намалување на јакост, додека примероците со ниска содржина на алумина кои имале повисоко згуснување (пониска порозност) покажале највисоки вредности. Иако формацијата на цврста фаза од нанокомпозитна структура на тетрагонален TiO_2 со релативно висока количина на кристална TiO₂ фаза влијаела на силата, ова зголемување разгледувано во дискусијата може било редуцирано со ефектот на порозност. Сигнификантната разлика на порозноста била поврзана со количината на додаден TiO₂ и исто така афектирал значителна редукција на фрактурната цврстина. Разлики во добиените вредности на биаксијалната сила на виткање кај експерименталните примероци наспроти други наоди може да се препишат на разликите во почетните кристалографски фази на суровинскиот материјал и различните параметри на процесирање на синтерувачкиот процес и тестирачкиот метод.

Земено во предвид толкувањето на Cesar и сор.⁶⁰ кои забележале при споредбата на леуцит-содржечки порцелани и стакло порцелани дека за сите други порцелани, значителни фракции на Al_2O_3 содржина детектирана во нивниот состав била искористена да се формира леуцит (KAlSi₂O₆), додека во порцеланите кои се само стаклени, содржината на Al_2O_3 најдена во овие материјали (8,8 и 15,1%, соодветно) во нивниот стаклен матрикс, може да доведе до запазена отпорност кон

бавна пропагација на пукнатини, бидејќи се застапува дека Al_2O_3 го зголемува интератомското бондирање и ја зголемува површинската енергија.⁶¹

Во поглед на пресудноста на влијанието на коефициентот на термичка експанзија на матриксот и додадените фази во литературата се присутни различни излагања. McLean JW и Hughes TH³¹ ги цитираат Batchelor и Dinsdale (1960) и Binns (1962) чии излагања имаат влијание и денес покажувајќи дека кога кристални зрна со висока цврстина и еластичност се воведени во стакло или порцелан со слична термална експанзија, цврстината и еластичноста на мешавините кога се печат прогресивно се зголемува со пропорцијата на кристалната фаза односно кристалите со висока цврстина делуваат како сопирачи на пукнатина. Претставено е дека во отсуство разлики термичка експанзија фрактурата на на поминува недискриминирачки низ стаклото или вклученото кристално зрно. Од друга страна се вели ако се користи стакло каде термичката експанзија не одговара на алумина кристалите, пропагацијата на пукнатини настанува полесно. Binns покажал дека кога термичката експанзија на стаклото е повисока од таа на алумина зрната, фрактурниот пат има тенденција да стане повеќе извртен и пукнатините прескокаат директно од зрно на зрно, заобиколувајќи ја кристалната фаза. Истото го објаснува со фактот што стаклото кое ги опкружува алумина зрната е во радијална компресија и тангенцијална тензија.

Во друга истражувачка статија⁶² случајот на синтетизирани Mg/Al₂O₃ нанокомпозитни примероци редукцијата на просечниот СТЕ авторите ја препишуваат на присуството на нано Al₂O₃ зајакнувања кои имаат пониска СТЕ вредност (7,6 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹) (Clyne и Withers, 1993) споредено со чист Mg (28,9 x 10⁻⁶K⁻¹) (Chawla и Chawla, 2006). Зголеменото присуство на наноголемина на Al₂O₃ честички во конкретниот случај довело кон зголемена сила на виткање. Во споменатиот експеримент авторите истражувачи хипотезираат дека инкорпорацијата на растеглив метал во цврст керамички матрикс ја зголемува неговата цврстина, а како веројатен зајакнувачки механизам се смета премостување на пукнатини поради присуството на хомогена растеглива метална мрежа во микроструктурата.

Коефициентот на термичка експанзија се променил од 9,5 x 10⁻⁶ °C⁻¹ за LZS стакло-керамиката до 4,4 x 10⁻⁶ °C⁻¹ за композитот со 5 vol% наноголеминска алумина која е значително пониска од таа (6,30 x 10-6 °C⁻¹) добиена за композитот со 5 vol% субмикрометриска алумина употребена како референтен материјал. Ова сигнификантно намалување во СТЕ со зголемувањето на количината на додадена

алумина го поврзуваат со фракција на трансформиран циркониум силикат и особено со формацијата на β-сподумен фаза (која има пониска СТЕ). ⁵⁹

Како што комерцијално достапен нано TiO₂ (d50 ~ 25 nm) во волуменска фракција на TiO₂ од 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 биле додавани на стакло керамика (11,7 Li₂O, 12,6 ZrO₂, 68,6 SiO₂, 7,1 Al₂O₃ (wt%)), со просечна големина на честички d50=4 µm запазено е дека СТЕ има тенденција да се зголемува линеарно со зголемувачки фракции на TiO₂ имајќи тенденција да ја достигнат вредноста на таа која се однесува на рутиле кристалната фаза (9,5 x 10⁻⁶ °C⁻¹). Максимална сила на виткање (235 ±84 MPa) била постигната кај композиции со 40% TiO₂ синтерувани на 1000 °C/30 min.⁶³

Механизмот на кој се препишува исходот од резултатите во експериментот ^{36,37,38} каде додавањето на Ag и Pt метални наночестички во Noritake Super Porcelain AAA (NS porcelain; Noritake Dental Supply Co., Nagoya, Japan) порцеланот довел до зголемување на фрактурната цврстина, во статиите не е разјаснет. Иако претежно авторите алудираат дека додавањето на сребрени наночестички кон матриксот генерирал компресивен стрес при ладење на собна температура поради коефициентот на термичка експанзија на сребрените наночестички кој е повисок од тој на стаклото, (тензионен стрес настанува во радијален правец а компресивен стрес во тангенцијална насока оттука пукнатина која се протега кон сребрените честички е инхибирана од компресивен стрес во тангенцијален правец предизвикувајќи пукнатините да ги заобиколат сребрените наночестички)^{36,37,38} додека Ag, Pt, и NS порцеланот имаат СТЕ 18,9×10⁻⁶, 8,8×10⁻⁶, и 9,1×10⁻⁶/К соодветно³⁶, бидејќи сребрените наночестики ја зголемиле фрактурната отпорност повеќе од платина, а различната термална експанзија била практично занемарлива за Pt наночестичките, се дискутира дека не се очекува значително зголемување во фрактурната отпорност базирано само врз овој механизам.³⁶ Друг можен механизам кој се предлага е феноменот на премостување пукнатини кој настанува кога растеглив метал дејствува да ја инхибира пропагацијата на пукнатини (својствената еластичност на металната фаза со тоа ја инхибира пропагацијата на пукнатини да преминуваат низ сребрените наночестички (Dlouhy и сор., 1997).³⁸ Последно се наведува, реакција на размена на јони и тоа меѓу јоните на натриум и стаклениот матрикс при што се продуцирал компресивен стрес кај површината³⁶ со тоа зголемувајќи ја фрактурната отпорност на NS порцеланот со хемиско зајакнување,³⁸ додека без директни докази се претпоставува и дека некои метални наночестички може да реагирале co компонентите на NS порцеланот, формирајќи соединенија кои го соджат металниот

елемент.36

Во студијата на Kaizer MR и сор.⁸ употребениот комерцијален порцелан бил одбран со СТЕ кој одговара на тој на алумина, заради помало концентрирање на резидуални стресови блиску меѓусоочувањето меѓу двете фази. Со методот на жешко пресување за стакло-базирана керамика, вклучувањето 10 wt% наноструктурна поликристални (ПА) или транслуцентни монокристални алумина (МА) честички со или без силика обложување се добиле резултати со слични вредности за сите групи освен за ПА, кој покажал понизок тест за биаксијална сила на виткање од контролната. Образложено е дека овие резултати се под влијание на релативно високата порозност запазена за овие групи во споредба со присутната кај контролната група.

Постоечките податоци произнесуваат е дека СТЕ на тетрагоналната форма на t-ZrO₂ базираната нанокерамика (1350°C, 2 h) изнесува 10 х 10⁻⁶ K⁻¹,⁶⁴ додека СТЕ на моноклиничка цирконија (7,5×10⁻⁶ K⁻¹) (Patil и Subbarao, 1969) е значително понизок од тој на тетрагонална циркониа (10,8×10⁻⁶ K⁻¹) (Fischer и Stawarczyk, 2007).⁶⁵

Косјап и сор.¹⁶ сублимирајќи ги среќавањата во литературата како предуслови за зголемување на веројатноста од успешно процесирање на YTZP нанокерамика сумирано цитираат да се синтетизира или да се купи нанокристален прав колку што може пофин без или со контролирано ниво на агрегати/агломерати (Vasylkiv и Sakka, 2001; Trunec и Maca, 2007; Zych Ł и Haberko K, 2007; Shukla и сор. 2003; Liu, 1998) и/или да се воведат техники на синтерување асистирани со притисок (Trunec и сор. 2008). Со користењето на многу фини правови објаснуваат¹⁶ дека синтерувачката активност се зголемува, односно колку е пофин правот пониска е температурата која е потребна за комплетно згуснување, последователно резултирајќи во пофина финална микроструктура. Понатаму посочуваат ако агломератите не се отстранат (и се избегне агломерацијата) за време на оформување резултирачките микроструктури на зелено тело може да поседуваат 2 типа на нехомогено дистрибуирани пори, односно интер- и интра-"агломерат" пори (Bowen и Carry, 2002), при што за време на синтерувањето аналогно елиминацијата на интер-агломерат пори бара високи температури, охрабрувајќи раст на зрна, што е штетно за одржување на големината на зрната на нанометарска скала (Legros и сор., 1999). Униаксијални методи на синтерување асистирани со притисок се со висока цена на чинење и може да се користат да се продуцираат тела со многу едноставни геометриски форми, додека комплексни форми може да се синтеруваат со користење на жежок изостатски

притисок, но со значително зголемени трошоци се образложенијата од нивна страна за алтернативните решенија на синтерување.

Xiong и cop.⁶⁶ забележуваат дека динамичното зголемување на пори изгледа како вообичаен феномен кај конвенционалното синтерување без притисок, притоа од извадоците (Srdić и cop., 2000; Trunec и Maca 2007; Xiong и cop., 2011) се изјаснуваат дека елиминацијата на поголеми преостанати пори треба да се постигне на повисока температура што исто дава опсежен раст на зрна.

Како алтернатива на конвенционалното синтерување на керамички правови, каде високата температура потребна за згуснување ќе промовира прекумерен раст на зрна што прави да е тешко да се припремат целосно-густи нанокерамики, стаклен прав успешно бил синтерувани и конвертиран во транспарентна $LaAlO_3/t-ZrO_2$ нанокерамика со процес на аморфно синтерување следено со контролирана кристализација.⁶⁷ Нивните резултати сугерирале дека повисок притисок наместо температура е неопходен за синтерување на транспарентно стакло.

Повеќе студии веќе покажуваат дека синтерување на високи притисоци може да даде целосно згуснување на нанокристалните TiO2 прашоци со минимален раст на зрна.³²

Pokropivny и сор.¹³ како пречки кои треба да се надминат ги набројуваат нехомогености во густината, пакувањето и големината на честичките во зеленото тело кои ќе ја ограничат финалната синтерувана густина бидејќи генерално нанокристалните правови се повеќе чувствителни на дефекти во зелени тела споредено со конвенционални прашоци. Како таков пример тие ја посочуваат генерацијата на пукнатина која се воочува кај керамика после синтерување на нехомогени ладни тела. Понатаму поради Hall – Petch односот меѓу граничниот напон и големина на честички, ладната компакција на наночестички бара стрес во гигапаскален опсег што наведуваат дека би значело дека се потребни нови неконвенционални рути на компакција. Успехот во консолидација на наноправ тие ја гледаат во контролата на натпреварот меѓу згуснувањето и вкрупнувањето бидејќи најчестиот проблем кој подразбира елиминација на пори кои потекнуваат од зеленото тело повлекува високи температури на последователно синтерување кое повлекува несакан раст на зрна и губење на саканите карактеристики на наноголемина.

Една од главните потешкотии во синтерувањето на нанокристална керамика е способноста да се задржи нанокристална големина на зрно и сеуште да се постигне целосна густина, додека пак синтерувањето со висок притисок е начин да се постигне густа нанокристална Al_2O_3 , но е ограничено на мали и едноставни примероци поради барањата за висок притисок.¹⁸ Поаѓајќи од оваа констатација авторите¹⁸ за добивање на навистина нанокристален алумина матрикс нанокомпозит користеле 20% 3Y-TZP ~900 nm како зајакнувачка фаза и како матрикс Y-Al₂O₃ ~32 nm и комбинацијата од синтерување во електрично пристаниште (SPS) и високо енергетско мелење на топки (НЕВМ). Се наведува дека рутата од многу брзо синтерување на стапка на загревање од 500°С/тіп и температура на синтерување ниска од 1100°С за 3 тіп со SPS техниката и механичко мелење на почетниот Y-Al₂O₃ наноправ со процес на високо енергетско мелење на топки може да резултира со целосно густ нанокристален алумина матрикс керамички нанокомпозит (20 vol% 3Y-TZP/Al₂O₃). Големината на зрната за матриксот и зајакнувачката фаза биле 96 и 265 nm, соодветно, додека во поглед на зајакнувањето големо подобрувањето е во фрактурната цврстина (~8.9 MPa •m $^{1/2}$) кај целосно густиот нанокомпозит и Vickers тврдината од 15,2 GPa.

Општо запазување (Kang, 2005) е дека брз раст на зрна настанува во финалната фаза на синтерување, во која синтеруваните тела емпириски постигнуваат повеќе од 93% од теоретската густина.⁶⁶ Кога големината на честичките е редуцирана до нанометриски размер станува поголем предизвик да се постигне хомогена микроструктура во зелените компакти и во синтеруваната маса.⁶⁶

10.3. Евалуација на резултатите од линиска контракција на синтеруваните примероци

Линиската контракција на примероците не беше под влијание на учеството титаниум оксидните наночестички при различни wt%, додека зголемено присуство на алуминиум оксидни наночестички имаше позитивно влијание (р < 0.05) во намалувањето на линиската контракција обратно пропорционално на нивното количество. Присуството на циркониум оксидни наночестички во зголемен удел се покажа дека ја подобрува линиската контракција. Во поглед на паралелната споредба на исти тежински проценти на различните типа наночестички најмала контракција се јавуваше кај името на нано-Al₂O₃. Според горенаведеното и втората нулта хипотеза делумно се отфрла.

Историските факти запишани кај Rasmussen и сор.50 ги содржат следните

податоци: - Линеарната синтерувачка контракција на дентален порцелански фрит е во опсегот од 11 до 15% (Hodson, 1959; Skinner и Phillips, 1967; O'Brien и cop., 1994) и волуменската контракција е во опсегот од 27 до 45%. При печењето на дентален порцелански фрит врз ригиден матрикс порцеланот останува прикачен за матриксот така што контракцијата е кон матриксот. Ова е можно бидејќи фелдспат-базираните дентални порцелани синтеруваат примарно преку вискозен ток (Young и cop., 1970; Peyton и Craig, 1971; Rasmussen и Cutler, 1972). Оваа едно-димензионална контракција кон ригидниот матрикс веројатно објаснува делумно зошто Rosenstiel (1987) нашол линеарна контракција од 27 до 35% за керамичкиот дел од металкерамичката реставрација.

Потсетувајќи се на Furnas (1928) кој го предложил следниот модел (Furnas-ов модел; Reed, 1988) за пакување на големини на честички кој подразбира дека додавање на мали честички на големи ќе ја зголеми густината на агрегатот споредено со таа на било која од компонентите ако малите честички се доволно мали да ги собере во меѓу просторите меѓу големите честички и денешната паралела интересно забележуваат Rasmussen и сор.⁵⁰ дека порцеланот се покажал добро во споредба со најдобрите резултати добиени за бимодални и тримодални правови. Нивната инспекција сугерира дека производителите можеби намерно додале многу фини честички на нивниот материјал со тоа давајќи им на нивните правови бимодална дистрибуција. Бидејќи денталните порцелански фритови се измешани пред компакцијата тие претпоставуваат дека последователно потребата за големини може да не се однесува.

Намалена контракција и намалена релативна густина се гледа и во студијата⁵⁹ каде со цел да се модифицира СТЕ на LZS (19,58 Li₂O 11,10 ZrO₂ 69,32 SiO₂ (mol%)) стакло-керамика биле додадени алумина наночестички во количини од 1; 2.5; и 5 vol% додека за споредба било LZS стакло состав содржејќи 5 vol% субмикрометриска алумина. Нивното објаснување кое ја поткрепува намалената контракција особено како што нано-присутната Al_2O_3 се зголемувала е издржано и во нашата теза со делувањето на алумина како огноотпорен елемент (нереагиран) кој спречува вискозен ток дури ако има некаква или малку стаклена фаза. Забележано било дека згуснувањето во поглед на контракцијата дека започнува околу 700°C и завршува околу 950°C над која температура настанува феномен на експанзија предизвикано од топењето на формираните кристални фази и започнување на кристализацијата. Порозноста и агломератите биле исто така зголемени аналогно на повишената

количина, но соодветно пак се намалувала големината на порите, додека за да се надминат потешкотиите во постигнувањето униформна дисперзија во статијата се предложени колоидални рути.

Иако резултатите не биле вклучени во статијата на McLean и Hughies³¹ било најдено дека додавањето на алумина во денталниот порцелан или ниско-топливото стакло ја намалува контракцијата при печење и значително ја зголемува отпорноста на порцеланот кон пиропластичен тек.

Контракцијата во резултатите на дисертацијата на Pisitansorn³² била највисока во групата со Al_2O_3 (0,1-0,5 µm, ирегуларна форма, α-фаза) додаток. Наведено е присуството на крути групации како причина згуснувањето да биде ретардирано и ефективната вискозност на материјалите да се многу повисоки отколку кај самиот матрикс. Според цитираното (Bernardo и Scarinci, 2004) понудено е објаснување дека зајакнувањето ја намалува способноста за вискозен тек на дентален порцелан длабоко зависејќи од неговиот однос. Додека, во рамките на истиот состав пак зајакнувањето со нанокристалниот TiO₂ (whisker тип наноструктурен и аморфен TiO₂ 50-200 nm) покажало најголема контракција воедно споредувајќи ја и микрокристалната алумина.

Титаниум диоксид, единствениот природно настанат оксид на титаниум при атмосферски притисок досега е утврдено (Ding и cop., 1996; Jamieson и Olinger, 1969; Gamboa и Pasquevich, 1992; Pistorius, 1976; Smith и cop., 2009; Ghosh и cop., 2003; Murrray и Wriedy 1987) дека доживува три полиморфи: рутиле, анатасе и брокит. ⁶⁸

Меѓу овие три фази рутиле е стабилна додека анатасе и броокит се метастабилни фази додека од кристалографска гледна точка, податочно (Gouma и Mills, 2001; Hanao и Sorrell, 2011) анатасе и рутиле се со тетрагонална кристална структура, додека броокит е со орторомбична кристална структура.⁶⁹

Чист масивен анатасе широко е прифатено (Ghosh и cop., 2003; Hirano и cop., 2003; Li и cop., 2005) дека почнува да се трансформира иреверзибилно во рутиле на воздух на ~ 600°C сепак, пријавените температури (Carp и cop., 2004; Hirano и cop., 2003; Kim и cop., 2001; Shannon и Pask 1965; Zhang и Banfield 2000; Gouma и Mills 2001; Jing и cop., 2008) на транзиција варираат во опсегот 400–1200°C, должејќи на употребата на различни методи на одредување на температурата на транзиција, суровинскиот материјал и методите на процесирање.⁶⁷ Транзицијата анатасе во рутиле, е заведена (Penn и Banfield, 1999; Shannon и Pask, 1965) како нуклеација и

процес на раст на зрна и според досегашните показатели (Shannon и Pask, 1965; Craido и Real, 1983; Rao и cop., 1959) реконструктивната анатасе во рутиле трансформација вклучува контракција на с-оската и севкупна волуменска контракција од 8% што ја објаснува поголемата густина на рутиле во однос на анатасе.⁷¹ Сепак, проценката и земањето во предвид на овие податоци водат кон општ заклучок дека фини прашоци со висока чистина покажуваат фазна трансформација на температури од 600 до 700° С. ⁶⁸

Рентген дифракција открила до 500°С температура синтетизиран чист анатасе полиморф на титаниа, додека на температури над 500°С температура на синтеза добиена била мешавина фаза на титаниа од анатасе и рутиле.⁶⁹

Наодот дека над 800 °C анатасе фазата се трансформира комплетно во рутиле се коментира¹⁴ како несакан метод за постигнување рутиле фаза бидејќи води кон формација на зародиш грла меѓу честичките. Klabunde и сор.¹⁴ пренесуваат дека активационата енергија за трансформација од анатасе до рутиле е во редот на 40 kJ mol⁻¹, така што рутиле е постабилна од анатасе (Zhu, 1996) додека кристалната шема за рутиле има многу поблиско атомско пакување и трансформацијата од анатасе до рутиле вклучува волуменска контракција и кооперативно движење на титаниум и кислородни јони, што се зголемува со зголемување на температурата.

Поаѓајќи од тезата дека со цел да се супресира правецот на акција на раст на зрна, температурата на синтерување бара намалување до мера каде не настанува прекинување на процесот на згуснување Маzaheri и сор.⁷⁰ во нивната студија ја демонстрираат формацијата на нанозрна за време на синтерување во два чекори на титаниа нанокерамика асистирана со добро-познатата анатасе-до-рутиле фазна трансформација. Оваа метода постапува со синтерување на одредена температура Т1, следено со брзо ладење до пониска температура Т2 (во случајот 700°С) и топење на таа температурна одредница половина час. Големината на зрна на нормално синтерувањите примероци била $1-2 \mu m$, додека при нивниот процес минималната големина на зрна која се постигнала преку синтерување во два чекори на крајот од првиот чекор на синтерување била околу ~250 nm, додека анатасе-во-рутиле трансформацијата на крајот од вториот чекор ја олеснила редукцијата на големината на зрна до околу 100 nm.

Методата на синтерување во два чекори дала ветувачки резултати и во студијата на Mazaheri и сор.,⁷¹ каде нанокристален 8YSZ прав бил синтеризиран

користејќи модифициран глицин-нитрат процес при што синтерувањето спроведено на T1 = 1250°C и T2 = 1050°C значително го спречил растот на зрна во финалната фаза на синтерување без нарушување на процесот на згуснување. Големината на зрна била намалена од 2.15 μ m (кај нормално синтерување) до 295 nm со примената на процесот на синтерување во два чекори. Намалувањето на зрната за 86% резултирало со зголемување на фрактурната цврстина до 96%.

Истражувачки тим⁷⁰ прикажува регистрирање на фазната трансформација која започнува над 600°С и дека се завршува на околу 800°С додека не значајна промена на големина на зрна настанува до 88% рутиле формација. Според Mazaheri и сор.⁷¹ морфологијата, дистрибуцијата на големина и степен на агломерација на употребениот наноправ, како и методите на оформување, силно влијаат на дистрибуцијата на пори во рамките на примерокот од зелено тело. Истите наведуваат дека иако била пресметана критичната големина на зрна теоретски сметајќи специфична големина на честичка на прав (W.D Kingery, 1990), има многу извештаи во литературата кои индицираат дека формацијата на некои агломерати го ретардираат згуснувањето.

Разликата што контракцијата на нанометриска ZrO_2 започнува на 650°С и примерокот е комплетно густ на 1200°С, додека кај комерцијална Y-стабилизирана тетрагонална ZrO_2 не се забележува згуснување до 1100°С и целосна густина се постигнува над 1400°С е бидејќи температурите на синтерување се драстично редуцирани поради кратките дифузиони растојанија во наноструктурната керамика (синтерување без притисок).⁷⁰ Експериментаните докази покажуваат (Chen & Wang, 2000; Mazaheri et al., 2008; Tartaj & Tartaj, 2009) дека побрза стапка на згуснување овозможува дадена густина да се постигне кај помала големина на зрна пред да заземе место сериозен раст на зрна.⁷²

11. Заклучоци

Врз основа на нанокомпозитното истражување, беше изнесено дека врз биаксијалната сила на виткање на примероците и нивната микроструктура значаен е изборот на нанокристални честички, нивната хемиска фаза, присуството на агломерати/агрегати, коефициентот на термичка експанзија, коефициентот на еластичност, механизмите на згуснување односно компакција, хомогеноста, параметрите на процесирање односно условите и постапката на синтерување.

Врз основа на спроведеното истражување може да се заклучи дека:

1. Титаниум оксидните наночестички инкорпорирани во комерцијалниот керамички прав Ceramco 3 во тежински делови од 2wt%, 5wt% и 7wt% немаат влијание врз биаксијалната сила на виткање на испитуваните примероци ;

2. Додавањето на алуминиум оксидни наночестички во мали количини од 2wt% ја зголемија биаксијалната сила на виткање додека при зголемено учество од 5wt% и 7wt% дава негативен тренд на намалување на биаксијалната сила на виткање обратнопропорционален на количинскиот удел во експерименталните примероци;

3. Присуството на циркониум оксидни наночестички од 2wt%, 5wt% и 7wt% не дава ефекти врз биаксијалната сила на виткање при испитувањето на модифицираните дискови;

4. Паралелната споредбата на одделно присуство на нано - TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 со исти тежински делови од 2wt%, 5wt% и 7wt% во различните групи примероци наночестичките на Al_2O_3 присутни во зголемени wt% имаат неповолно влијание врз зајакнување во поглед на биаксијалната сила на виткање;

5. Линиската контракција на примероците не е под влијание на учеството на титаниум оксидните наночестички при различни wt%;

6. Зголемено присуство на алуминиум оксидни наночестички има позитивно влијание на намалување на линиската контракција обратно пропорционално на нивното количество;

7. Присуството на циркониум оксидни наночестички во зголемен удел ја подобрува линиската контракција;

8. Во поглед на паралелната споредба на исти тежински делови на различните

типа наночестички најмала контракција има кај нано-Al₂O₃

9. Скенинг електронската микроскопија го прикажува присуството на агломерати/агрегати од TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 наночестички во матриксот од порцелански прав кај синтеруваните примероци.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maynard AD. Nanotechnology: assessing the risks. Nano Today. 2006; 1(2):22-33.

2. Uskoković V, Bertassoni LE. Nanotechnology in dental sciences: moving towards a finer way of doing dentistry. Materials. 2010; 3(3):1674-91.

3. Fiiipponi L, Sutherland D, editors. Nanotchnologies: Principles, Applications, Implications, and hands-on Activities: a Compendium for Educators. European union, Directorate General for Research and Innovation; 2012; pp. 19, 20, 112-113

4. Shen J, editor. Advanced ceramics for dentistry. Butterworth-Heinemann; 2013; pp. 116, 260, 256, 257, 346,

5. Masayuki KO, ISHIKAWA K, KUWAYAMA N. Effects of zirconia addition on fracture toughness and bending strength of dental porcelains. Dental materials journal. 1990; 9(2):181-92.

6. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. Dental materials. 2011; 27(1):83-96.

7. Sınmazışık G, Öveçoğlu ML. Physical properties and microstructural characterization of dental porcelains mixed with distilled water and modeling liquid. dental materials. 2006; 22(8):735-745.

8. Kaizer MR, Gonçalves AP, Soares PB, Zhang Y, Cesar PF, Cava SS, Moraes RR. Mono or polycrystalline alumina-modified hybrid ceramics. Dental Materials. 2016 31;32(3):450-60.

9. Wang W, Liao S, Zhu Y, Liu M, Zhao Q, Fu Y. Recent applications of nanomaterials in prosthodontics. Journal of nanomaterials. 2015 Jan 1;2015:3.

10. Tjong SC. Carbon nanotube reinforced composites: metal and ceramic matrices. John Wiley & Sons; 2009; pp. 134

11. SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), Final Opinion on the Guidance on the Determination of Potential Health Effects of Nanomaterials Used in Medical Devices, January 2015. pp. 23 Достапно на https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenihr_o_045.pd f (пристапено на 27.07.2017)

12. Saponjic ZV, Dimitrijevic NM, Tiede DM, Goshe AJ, Zuo X, Chen LX, Barnard AS, Zapol P, Curtiss L, Rajh T. Shaping Nanometer - Scale Architecture Through Surface Chemistry. Advanced Materials. 2005; 17(8):965-71.

13. Pokropivny V, Lohmus R, Hussainova I, Pokropivny A, Vlassov S. Introduction to nanomaterials and nanotechnology. Ukraine: Tartu University Press; 2007; pp. 61-63

14. Klabunde KJ, Richards R, editors. Nanoscale materials in chemistry. New York: Wiley-Interscience; 2001; pp. 110, 111, 113.

15. Belyakov AV. Problems in making a dense nanoceramic. Refractories and Industrial Ceramics. 2009;50(2):136-41.

16. Kocjan A, Pouchly V, Shen Z. Processing of zirconia nanoceramics from a coarse powder. Journal of the European Ceramic Society. 2015; 35(4):1285-95.

17. Mazaheri M, Zahedi AM, Haghighatzadeh M, Sadrnezhaad SK. Sintering of titania nanoceramic: densification and grain growth. Ceramics International. 2009; 35(2):685-91.

18. Zhan GD, Kuntz J, Wan J, Garay J, Mukherjee AK. A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (< 100 nm) nanocomposite material. Journal of the American Ceramic Society. 2003; 86(1):200-2.

19. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Phillips' science of dental materials. Elsevier Health Sciences; 12th ed. 2013. pp. 420, 421, 429

20. Naylor WP. Introduction to metal-ceramic technology. Quintessence Publishing Company; 2009. pp: 1, 15, 22

21. Aboushelib MN, De Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Dental Materials. 2005; 21(10):984-991.

22. Morena R, Lockwood PE, Evans L, Fairhurst CW. Toughening of dental porcelain by tetragonal ZrO2 additions. Journal of the American Ceramic Society. 1986; 69(4).

23. Volpato C, Fredel M, Philippi A, Petter C. Ceramic materials and color in dentistry. InCeramic Materials 2010. InTech. pp. 155-156

24. Denry I, Holloway JA. Ceramics for dental applications: a review. Materials. 2010; 3(1):351-68.

25. Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda WG, Miyazaki CL, Muta LM. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2006; 78(2):265-73.

26. Cesar, Paulo F., Humberto N. Yoshimura, Walter G. Miranda Júnior, and Cristina Y. Okada. "Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains." Journal of dentistry 33(9) (2005): 721-729.

27. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation IPS d.SIGN; Достапно на http://www.ivoclarvivadent.com/en/productcategories/ips-dsign (пристапено на 29.10.2017)

28. Sınmazışık G, Öveçoğlu ML. Physical properties and microstructural characterization of dental porcelains mixed with distilled water and modeling liquid. dental materials. 2006; 22(8):735-745

29. Masayuki KO, KAWANO F, ASAOKA K, MATSUMOTO N. Effect of leucite crystals on the strength of glassy porcelain. Dental materials journal. 1994; 13(2):138-47.

30. Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's restorative dental materials. Elsevier Health Sciences; 2012 pp. 257-258

31. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. British dental journal. 1965; 119(6):251-67.

32. Pisitansorn Attavit, 2007, PhD dissertation,: Fabrication and characterization of ceramic nanocomoposites in dental porcelain – based systems, The Graduate School Chiang Mai University (пристапено на 19. 04. 2016 год.). Достапно на http://library.cmu.ac.th/digital_collection/etheses/fulltext.php?id=19340&word=200 7&check_field=YEAR&select_study=&condition=2&search=9&philosophy=&master=

33. MATSUO K, MIZUTANI N, IWASE H, Toshihide KA, HASEGAWA J. Microstructure and homogeneity of dental porcelain frits. Dental materials journal. 1998;17(4):264-73.

34. Masayuki KO, ISHIKAWA K, KUWAYAMA N. Effects of zirconia addition on fracture toughness and bending strength of dental porcelains. Dental materials journal. 1990; 9(2):181-92.

35. Nicola O, Ghitulica C, Andronescu E, Visan C, Vasile BS. Composite ceramics reinforced with zirconia nanopowders. InAdvanced Materials Research 2008; (Vol. 47, pp. 1059-1062). Trans Tech Publications.

36. Fujieda T, Uno M, Ishigami H, Kurachi M, Wakamatsu N, Doi Y. Addition of platinum and silver nanoparticles to toughen dental porcelain. Dental materials journal. 2012;31(5):711-6.

37. Uno M, Kurachi M, Wakamatsu N, Doi Y. Effects of adding silver nanoparticles on the toughening of dental porcelain. The Journal of prosthetic dentistry. 2013; 109(4):241-7.

38. Fujieda T, Uno M, Ishigami H, Kurachi M, Kamemizu H, Wakamatsu N, Doi Y. Effects of dental porcelain containing silver nanoparticles on static fatigue. Dental materials journal. 2013;32(3):405-8.

39. Mohsen CA, Abu-Eittah MR, Hashem RM. Effect of Silver Nanoparticles and silver hydroxyapatite nanoparticles on Color and Fracture Strength of Dental Ceramic. Report and Opinion 2015;7(7)

40. Sanitnapapong C, Pisitanusorn A, Ananta S. Effects of tempering time on phase formation and microstructural evolution of zirconia modified-dental porcelain ceramics. Chiang Mai J. Sci. 2011; 38(2) : 176-186

41. Pisitanusorn A, Yimnirun R, Ananta S. Phase Formation, Microstructure and Mechanical Properties of ZrO2 Modified-Dental Porcelain Ceramics. Chiang Mai J. Sci. 2011; 38(4):590-600.

42. Vudhivanich N, Pisitanusorn A, Ananta S. Effects of Zirconia Content on Leucite Crystallization and Microstructural Evolution of Dental Porcelain Ceramic-Nanocomposites. Chiang Mai J. Sci. 2014; 41(2):435-46.

43. Yang J, Wu J, Rao P, Xin C, Chen D. The influence of nanosized leucite on dental porcelain properties. Key EngMater 2005; 280:1605–8.

44. Chen X, Chadwick TC, Wilson RM, Hill R, Cattell MJ. Crystallization of high-

strength fine-sized leucite glass-ceramics. J Dent Res 2010; 89:1510–6.

45. Theocharopoulos A, Chen X, Wilson RM, Hill R, Cattell MJ. Crystallization of highstrength nano-scale leucite glass-ceramics. Dental Materials. 2013; 29(11):1149-57.

46. Fischer J, Stawarczyk B, Hämmerle CH. Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. journal of dentistry. 2008; 36(5):316-21.

47. Vita VM 7 Working instructions; Достапно на https://www.vitazahnfabrik.com/en/Veneering-Materials/All-ceramics/VITAVM7-30463,27568.html (пристапено 29.01.2017 год.)

48. Vita VM 9 Working instructions; Достапно на https://www.vitazahnfabrik.com/en/VITAVM9-30433,27568.html (пристапено 29.01.2017 год.)

49. Vita VM 13 Working instructions; Достапно на https://www.vitazahnfabrik.com/en/Veneering-Materials/Metal-ceramics/VITAVM13-30403,27568.html (пристапено 29.01.2017 год)

50. Rasmussen ST, Ngaji-Okumu W, Boenke K, O'Brien WJ. Optimum particle size distribution for reduced sintering shrinkage of a dental porcelain. Dental Materials. 1997; 13(1):43-50.

51. Ceramco 3 Porcelain; Directions for use (пристапено на 28.01.2017 год.) Достапно на

http://www.degudent.com/Communication_and_Service/Download/Ceramics/Ceram co_3/Ceramco3_multilingual_NEU.pdf?Z_highmain=11&Z_highsub=1&Z_highsubsu b=0

52. <u>https://statistics.laerd.com/premium/stata/owa/one-way-anova-in-stata-23.php</u> (пристапено на 05.12.2017 год.)

53. Zhang Y, Lee JJ, Srikanth R, Lawn BR. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. Dental materials. 2013; 29(12):1201-8.

54. Theocharopoulos A, Chen X, Hill R, Cattell MJ. Reduced wear of enamel with novel fine and nano-scale leucite glass-ceramics. Journal of dentistry. 2013; 41(6):561-8.

55. Rosa V, Cesar PF, Pereira CF, Pinto MM, Yoshimura HN. Effect of test environment and microstructure on the flexural strength of dental porcelains. Journal of

Prosthodontics. 2011; 20(4):275-9.

56. Quinn GD, Hoffman K, Quinn JB. Strength and fracture origins of a feldspathic porcelain. Dental Materials. 2012; 28(5):502-11.

57. Gjorgievska E, Van Tendeloo G, Nicholson JW, Coleman NJ, Slipper IJ, Booth S. The incorporation of nanoparticles into conventional glass-ionomer dental restorative cements. Microscopy and Microanalysis. 2015; 21(02):392-406.

58. Wei W., 2012, Master's thesis,: Translucent TZP ceramics prepared by sintering freeze-granulated nanopowders. (пристапено на 20.08.2017); Достапно на http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A606197&dswid=-3084#sthash.N3A2EH5z.dpbs

59. Arcaro S, Nieto MI, Moreno R, de Oliveira AN. The influence of nano alumina additions on the coefficient of thermal expansion of a LZS glass–ceramic composition. Ceramics International. 2016; 42(7):8620-6.

60. Cesar PF, Soki FN, Yoshimura HN, Gonzaga CC, Styopkin V. Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains. dental materials. 2008 Aug 31;24(8):1114-22.

61. Doremus RH. Glass Science. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1994, pp. 339

62. Francis ED, Prasad NE, MILAC-nbn DR, Ratnam C, Kumar PS, Kumar VV. Synthesis of Nano Alumina Reinforced Magnesium-Alloy Composites. Synthesis. 2011 Feb;27.

63. Cesconeto FR, Arcaro S, Raupp-Pereira F, Neto JR, Hotza D, de Oliveira AN. TiO 2 nanoparticulated LZSA glass-ceramic matrix composites. Ceramics International. 2014; 40(7):9535-40.

64. Morozova LV, Kalinina MV, Arsent'ev MY, Drozdova IA, Shilova OA. Partially stabilized zirconium dioxide xerogels and nanocrystalline ceramics for restorative dentistry. Inorganic Materials: Applied Research. 2015; 6(5):485-92 pp. 490

65. Stawarczyk B, Özcan M, Roos M, Trottmann A, Sailer I, Hämmerle CH. Loadbearing capacity and failure types of anterior zirconia crowns veneered with overpressing and layering techniques. dental materials. 2011; 27(10):1045-53. 66. Xiong Y, Fu Z, Pouchly V, Maca K, Shen Z. Preparation of Transparent 3Y - TZP Nanoceramics with No Low - Temperature Degradation. Journal of the American Ceramic Society. 2014; 97(5):1402-6.

67. Mei L, Liu GH, He G, Wang LL, Li JT. Controlled amorphous crystallization: An easy way to make transparent nanoceramics. Optical Materials. 2012; 34(6):981-5.

68. Hanaor DA, Sorrell CC. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials science. 2011; 46(4):855-74.

69. Dam T, Jena SS, Pradhan DK. Equilibrium state of anatase to rutile transformation for nano-structured Titanium Dioxide powder using polymer template method. InIOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2016 Feb (Vol. 115, No. 1, p. 012038). IOP Publishing.

70. Mazaheri M, Hesabi ZR, Sadrnezhaad SK. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. Scripta Materialia. 2008; 59(2):139-42.

71. Mazaheri M, Valefi M, Hesabi ZR, Sadrnezhaad SK. Two-step sintering of nanocrystalline 8Y 2 O 3 stabilized ZrO 2 synthesized by glycine nitrate process. Ceramics International. 2009; 35(1):13-20.

72. Volpato CÂ, ´Altoé Garbelotto LG, Fredel MC, Bondioli F. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations. InAdvances in ceramicselectric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment 2011. InTech pp 402-403