

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET

Višnja Katić

**UTJECAJ SREDSTAVA ZA  
REMINERALIZACIJU CAKLINE NA  
KOROZIJU ORTODONTSKIH NIKAL-  
TITANSKIH ŽIČANIH LUKOVA**

DOKTORSKI RAD

Rijeka, 2016.



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET

Višnja Katić

**UTJECAJ SREDSTAVA ZA  
REMINERALIZACIJU CAKLINE NA  
KOROZIJU ORTODONTSKIH NIKAL-  
TITANSKIH ŽIČANIH LUKOVA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Špalj

Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Rijeka, 2016.



UNIVERSITY OF RIJEKA  
FACULTY OF MEDICINE

Višnja Katić

**INFLUENCE OF ENAMEL  
REMINERALIZATION AGENTS ON  
CORROSION OF ORTHODONTIC NICKEL-  
TITANIUM ARCHWIRES**

DOCTORAL THESIS

Mentors: Associate Professor Stjepan Špalj, PhD  
Assistant Professor Helena Otmačić Ćurković, PhD

Rijeka, 2016



Mentori rada: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Špalj, dr.med.dent.

Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, dipl. ing. kem. teh.

Doktorski rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ivana Brekalo Pršo
2. Prof. dr. sc. Sanja Martinez
3. Prof. dr. sc. Robert Domitrović
4. Izv. prof. dr. sc. Stjepan Špalj
5. Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

## ZAHVALE

Pri izradi ovog doktorskog rada provedena su istraživanja na suradnim ustanovama u laboratorijima Fakulteta za strojarstvo i brodogradnju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije i Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo u Zagrebu i Centru za istraživanje materijala Istarske županije – METRIS u Puli. Zahvaljujem osoblju svih laboratorija u kojima su provedena mjerenja na susretljivosti i bezrezervnoj pomoći.

Posebnu zahvalu zaslužuju stručni i vrijedni istraživači koji su pomogli u ostvarenju ovog doktorskog rada idejama, savjetima i pomoći u izvedbi. To su prof. Branko Tripalo, prof. Damir Semenski, prof. Lidija Ćurković, prof. Damir Ježek, dr. sc. Magdalena Ujević Bošnjak, Davor Mandić, dr. sc. Vilko Mandić i dr. sc. Katarina Marušić, i svima im od srca hvala.

Materijalna i financijska pomoć istraživanju osigurana je kroz projekt Hrvatske zaklade za znanost „Imunosne i regenerativne implikacije korozije dentalnih materijala u djece i adolescenata“ (IP-2014-09-7500), voditelj projekta Stjepan Špalj.

Hvala mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na podršci i pomoći tijekom laboratorijskog postavljanja i provođenja istraživanja, pri analizi rezultata i sugestijama, koje su me usmjeravale prema odgovorima na sva pitanja i nedoumice.

Nesebičan osobni angažman i kontinuirana podrška prof. Stjepana Špalja me svakodnevno ohrabruju da ustrajem na znanstvenom radu, za to mu neizmjereno hvala.

Posebna zahvala i priznanje mojoj obitelji koja me bezrezervno podržala u mom radu.



## SAŽETAK

Cilj istraživanja bio je ispitati otpornost na koroziju NiTi žica, u simuliranim uvjetima izloženosti umjetnoj slini i sredstvima za remineralizaciju cakline (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel) te utvrditi može li se otpornost na koroziju znatno poboljšati nitriranjem i rodiranjem površine.

NiTi žice bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) namočene su u umjetnu slinu (pH 4,8, 5,1, 5,5, 6,6), na 28 dana. Jednom tjedno po tri uzorka svake vrste žica namočeni su kroz 5 minuta u remineralizacijska sredstva, isprani destiliranom vodom te namočeni u umjetnu slinu pH 4,8. Količina otpuštenih iona nikla i titana izmjerena je pomoću masene spektrometrije. Elektrokemijska testiranja napravljena su na žicama bez intervencije i nakon 28 dana izloženosti umjetnoj slini (pH 4,8) i remineralizacijskim sredstvima.

Korozija nikal-titanskih žica ovisna je o vrsti prevlake i koncentraciji fluorovodične kiseline (HF) u remineralizacijskom sredstvu. Snaga regresijskih modela za predikciju otpuštanja nikla pod utjecajem koncentracije HF je vrlo velika za neobloženu (90%) i nitriranu (88%) NiTi žicu te umjerena za rodiranu NiTi (37%). Predikcijski modeli za otpuštanje iona titana u ovisnosti o koncentraciji HF značajni su za neobloženu (64%) i nitriranu (62%) NiTi. Količina otpuštenog nikla korelira linearno značajno s pH umjetne sline samo za neobloženu (48%) NiTi žicu. Predviđanje otpuštanja iona titana uslijed promjene pH umjetne sline ima najveću snagu za rodiranu (70%) i neobloženu NiTi (58%), te nešto manju za nitriranu NiTi (37%). Elektrokemijska testiranja pokazuju razlike između neobložene i nitrirane NiTi s jedne strane te rodirane NiTi s druge u gustoći korozijske struje, korozijskom potencijalu, potencijalu pucanja pasivnog sloja i potencijalu repasivacije pretežito kroz sve medije.

Korozija NiTi žica sa i bez prevlaka korelira s koncentracijom HF u remineralizacijskim sredstvima. Komercijalno dostupne prevlake na NiTi ortodontskim žicama ne poboljšavaju otpornost na koroziju, jer prevlake nisu homogene pa dolazi do pojave lokalizirane jamičaste korozije.

**Ključne riječi:** fluoridi, topikalni; kemijska svojstva; korozija; masena spektrometrija; nikal-titanska slitina; ortodontske žice; površinska svojstva.

## SUMMARY

Title: influence of enamel remineralization agents on corrosion of orthodontic nickel-titanium (NiTi) wires

Objectives: To investigate corrosion resistance of NiTi orthodontic wires in artificial saliva and enamel remineralisation agents (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel) and determine whether improvement of the corrosion resistance can be achieved by rhodium (Rh NiTi) and nitride (NNiTi) surface coating on basic wires.

Material and Methods: NiTi, RhNiTi and NNiTi wires were immersed in artificial saliva (pH 4.8, 5.1, 5.5, 6.6) for 28 days. Three specimen of every wire type were immersed to remineralisation agents once a week for five minutes, rinsed in distilled water and immersed to artificial saliva (pH 4.8). Ni and Ti ion release was determined by the use of mass spectrometry. Electrochemical testing was done on as-received wires and after immersion in artificial saliva (pH 4.8) and remineralisation agents.

Results: Corrosion of NiTi wires relates to the type of coating and the concentration of hydrofluoric acid (HF) within the remineralisation agents. Power of prediction of nickel ion release influenced by HF concentration is considerable for uncoated (90%) and nitrified (88%) NiTi while moderate for rhodium coated NiTi (37%). Prediction models for titanium ion release influenced by HF concentration were significant for uncoated (64%) and nitrified NiTi (62%). Nickel ion release correlates with the pH of artificial saliva for uncoated NiTi (48%). Prediction models for titanium ion release influenced by the pH of the artificial saliva is considerable for rhodium coated (70%) and uncoated (58%) NiTi while moderate for nitrified NiTi (37%). Electrochemical testing showed differences in uncoated and nitrified NiTi, when compared to RhNiTi regarding corrosion current density, corrosion potential, breakdown potential and repassivation potential mainly in all tested media.

Conclusion: Corrosion of NiTi wires without and with coating correlate with concentration of HF within enamel remineralisation agents. Commercially available coatings on NiTi orthodontic wires do not improve corrosion resistance. The localised (pitting) corrosion occurs because the coatings are porous.

**Key words:** Chemical Properties; Corrosion; Fluorides, Topical; Mass Spectrometry; Nickel-Titanium Alloy; Orthodontic Wires; Surface Properties.

## SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	1
1.1. Ortodonska terapija fiksnim napravama	1
1.2. Bijele mrljaste lezije i sredstva za remineralizaciju cakline	5
1.3. Elektrokorozijski procesi i metode zaštite	9
1.4. Otpuštanje nikla iz ortodontskih naprava	19
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	26
3. MATERIJAL I METODE	27
3.1 Materijal	27
3.1.1. Nikal-titanske (NiTi) žice	27
3.1.2. Sredstva za remineralizaciju cakline	28
3.1.3. Umjetna slina	29
3.2. Metode	30
3.2.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline	30
3.2.2. Karakterizacija NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana)	32
3.2.3. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica	35
3.2.4. Elektrokemijska ispitivanja	37
3.3. Statistička obrada podataka	39
4. REZULTATI	40
4.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline	40
4.2. Karakterizacija NiTi žica bez i sa prevlakama (nitrirana, rodirana)	42
4.2.1. Kemijski sastav	42
4.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza	43
4.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	44
4.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija	45
4.2.5. Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija	49
4.2.6. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica	51
4.2.6.1. Utjecaj profilaktičkih sredstava na otpuštanje iona	51
4.2.6.2. Utjecaj promjene pH umjetne sline na otpuštanje iona	74
4.2.7. Elektrokemijska mjerenja	82
5. RASPRAVA	120
5.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline	120
5.2. Karakterizacija NiTi žica bez i sa prevlakama (nitrirana, rodirana)	121

5.2.1. Kemijski sastav	121
5.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza	121
5.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	121
5.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija	122
5.2.5. Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija	122
5.2.6. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica	125
5.2.6.1. Utjecaj profilaktičkih sredstava na otpuštanje iona	125
5.2.6.2. Utjecaj promjene pH umjetne sline na otpuštanje iona	128
5.2.7. Elektrokemijska mjerenja	132
6. ZAKLJUČCI	134
7. LITERATURA	136
8. ILUSTRACIJE	151
8.1. Popis slika	151
8.2. Popis tablica	155
9. ŽIVOTOPIS	162
10. POPIS RADOVA	169

# 1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

## 1.1. Ortodontska terapija fiksnim napravama

Ortodoncija (grčki: *orthos*, pravilan; *odous*, zub) je specijalistička grana dentalne medicine koja se bavi ispravljanjem položaja zuba u odnosu na koštanu bazu pojedine čeljusti kao i međusobnog odnosa gornje i donje čeljusti. Ortodontska terapija teži postizanju najboljeg mogućeg sklada između estetike lica, okluzije, orofacijalnih funkcija i psihosocijalne kvalitete života uz najbolju moguću dugotrajnu stabilnost postignutih odnosa [1, 2]. Više različitih naprava može biti uključeno u terapiju radi rješavanja pojedinih nepravilnosti do postizanja konačnog rezultata terapije. Razvoj ortodontskih naprava povezan je s razvojem novih materijala, koji imaju poželjna biološka i biomehanička svojstva te omogućavaju atraumatske pomake zuba. Bolja svojstva materijala pridonose postizanju boljih terapijskih rezultata te je sve više osoba svih životnih dobi uključeno u neku fazu ortodontske terapije, ili kao sama ortodontska terapija, ili kao dio složenije rehabilitacije stomatognatog sustava u suradnji s drugim stomatološkim i medicinskim specijalističkim granama.

Velik dio ortodontske terapije danas se odvija uz pomoć fiksnih naprava s postraničnim umetanjem žica (engleski *edgewise*) za koje se u svakodnevnom govoru uvriježio termin fiksna ortodontska naprava. Takve naprave sastoje se od bravica, tuba i prstenova zalijepljenih na zube, u koje se umeću ortodontski žičani lukovi (slika 1).



Slika 1. Fiksna ortodonska naprava *edgewise* tipa sastoji se od prstenova, tuba i bravica zalijepljenih na zube, u koje se umeću žičani lukovi.

Ortodonska terapija fiksnim ortodontskim napravama *edgewise* tipa traje u prosjeku dvije do dvije i pol godine i dijeli se na tri faze:

1. faza nivelacije zubnog luka (traje u prosjeku godinu dana);
2. radna faza (traje u prosjeku jednu godinu);
3. finalizacija (traje u prosjeku pola godine) [2].

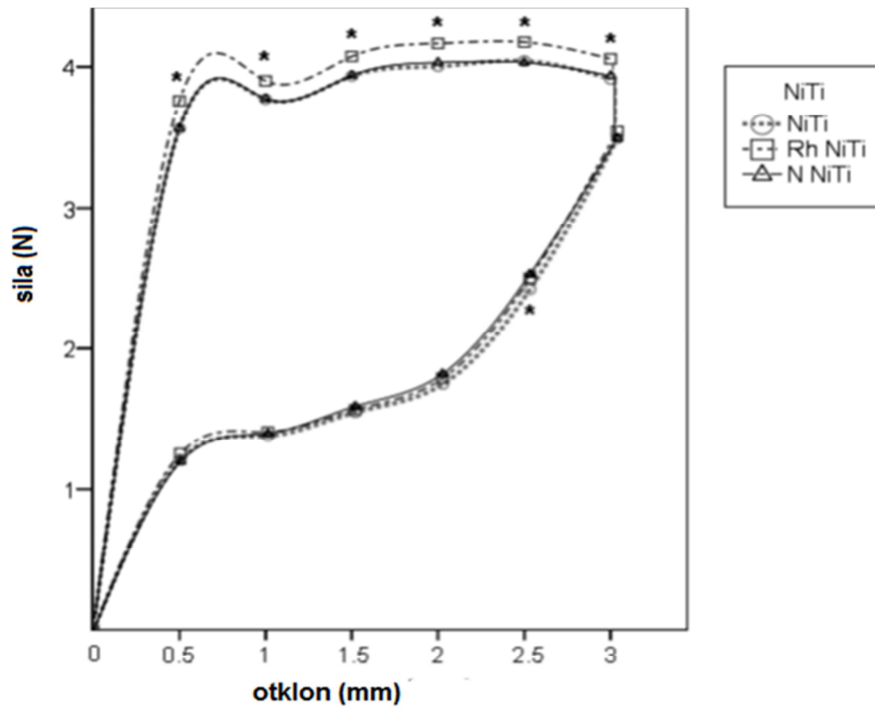
Nivelacijska faza podrazumijeva postizanje idealnog oblika zubnog luka pomicanjem zubi iz nepravilnog u ispravni položaj unutar zubnog luka. Također uključuje i izravnavanje Speeove krivulje. Lagane dugotrajne kontinuirane sile poželjne su u fazi nivelacije zubnih lukova, kako bi se izbjegle neželjene nuspojave u vidu resorpcije korijena zuba i alveolarne kosti, pulpitisa i gubitka vitaliteta zuba, koje su posljedice prekomjernih sila na zub i okolnu kost [3-5]. Sedamdesetih godina prošloga stoljeća otkrivena je nova legura sastavljena od podjednakih udjela nikla i titana pod nazivom Nitinol, koja se odlikuje superelastičnim svojstvima [6]. Superelastična svojstva omogućuju nikal-titanskim (NiTi) legurama da se nakon deformacije vraćaju u prvobitni oblik, bilo zbog djelovanja sile (vraćanje u prvobitni oblik pod utjecajem sile), bilo zbog promjene temperature (vraćanje u prvobitni oblik pod utjecajem temperature), kao i kombinacijom navedenih čimbenika [7]. Kristalna

rešetka NiTi legure može biti u austenitnoj ili martenzitnoj fazi. NiTi legura za ortodonske žice je pretežito u austenitnoj fazi, a pod utjecajem sile prelazi u martenzitnu fazu iz koje se teži vratiti natrag u austenitnu fazu. Sile koje se razvijaju prilikom povratka u prvobitno stanje su kontinuirane i postojeane kroz duže vremensko razdoblje te malene po iznosu [7]. Nitinolska legura je gotovo u potpunosti zamijenila u tu svrhu prethodno korištene legure od zlata, plemenitog čelika i kobalt-kroma. Polje primjene pojedinog materijala određeno je njegovim karakteristikama [8], a svojim superelastičnim svojstvima NiTi žica se nametnula kao vrlo poželjan materijal za upotrebu u ortodonskoj terapiji fiksnim napravama *edgewise* tipa. Ipak, da bi bio prikladan za upotrebu u medicini, svaki biomaterijal mora biti i biokompatibilan. Biokompatibilnost materijala definira se kao sposobnost materijala da pobudi željeni biološki odgovor uslijed primjene [9]. Smanjenje početne biokompatibilnosti se može dogoditi tijekom uporabe zbog okoliša koji utječe na promjenu svojstava materijala (korozija, zamor materijala), promjene lokalnih i sustavnih stanja domaćina ili promjene uslijed preraspodjele početnog funkcionalnog opterećenja [9].

Nakon početne faze nivelacije u kojoj su nikal-titanske žice praktično nezamjenjive, slijedi radna faza koja se odvija na krutim čeličnim žicama [2]. U toj fazi za potrebe pomaka zuba mogu se također koristiti nikal-titanske legure, ovaj put kao vlačne ili potisne nitinolske opruge. Opet, zbog jedinstvenih mehaničkih svojstava ove legure razvijaju se dugotrajne postojeane slabe sile koje pogoduju gotovo atraumatskom pomaku zuba.

Treća faza finalizacije ortodonske terapije odvija se često na titan-molibdenskim žicama, koje su manje krute u odnosu na čelične žice iz prethodne faze. Za završno usklađivanje međuokluzijskih odnosa opet se po potrebi uključuju NiTi žice, koje su podatnije i od titan-molibdenskih žica i razvijaju niske kontinuirane dugotrajne sile [2, 10].

Utvrđeno je da različite prevlake na nikal-titanskim žicama koje su predmet istraživanja ove doktorske disertacije (neobložena, rodirana i nitrirana NiTi) ne utječu na promjenu radnih svojstava tijekom povratka u prvobitno stanje [11] te generiraju podjednake sile tijekom ortodonske terapije (slika 2).



Slika 2. Reprezentativne krivulje koje opisuju radna svojstva žica s različitim prevlakama (neobložena (NiTi), rodirana (RhNiTi) i nitrirana (NNiTi)) ne generiraju značajnije razlike između sila tijekom povratka u prvobitno stanje (radna faza ortodontske terapije).



## 1.2. Bijele mrljaste lezije i sredstva za remineralizaciju cakline

Procesi demineralizacije i remineralizacije cakline događaju se neprestano na svim zubima. Kod sniženih pH vrijednosti ( $< 5,5$ ) u ustima dolazi do demineralizacije cakline zbog otapanja kalcija i fosfata iz caklinskih prizmi [12]. Povratkom pH vrijednosti prema neutralnim dolazi do ponovnog odlaganja iona iz sline u caklinu. Ako pH vrijednosti ostanu niske kroz duže vremensko razdoblje dolazi do većeg gubitka minerala cakline, što se vidi kao opacitet na zubu odnosno bijela mrljasta lezija (slika 3). Te lezije predstavljaju početni stadij karijesa koji se može do određene mjere remineralizirati i uz odgovarajuću oralnu higijenu ne zahtijeva daljnju restaurativnu terapiju [12]. Ako oralna higijena ne bude zadovoljavajuća, demineralizacijski proces nastavlja do dentina i razvija se prava karijesna lezija koja zahtijeva konzervativno liječenje ispunom.



Slika 3. Bijele mrljaste lezije kod pacijenta u terapiji fiksnom ortodontskom napravom (lijevo prije početka terapije, desno po završetku terapije).

Bijele mrljaste lezije vrlo su česta i gotovo neizbježna ozbiljna nuspojava ortodontske terapije koja narušava estetiku i zdravlje zuba. Istraživanja pokazuju da se bijele mrljaste lezije razvijaju u do 96% svih pacijenata liječenih fiksnom ortodontskom napravom [13, 14]. Te demineralizacijske lezije se teško remineraliziraju [15] i godinama nakon završetka ortodontske terapije još uvijek velik broj zubi ostane promijenjene boje [16].

Dizajn fiksnih ortodontskih naprava i mnogi dodatni elementi koji se koriste za postizanje odgovarajuće biomehanike pogoduje zadržavanju naslaga na zubima i oko svih dijelova fiksne ortodontske naprave. Pojačano zadržavanje plaka dovodi do promjene sastava i količine oralne mikroflore. Prevladavaju acidogene bakterijske

vrste *Streptococcus* i *Lactobacilles*, njihov broj je povećan za vrijeme ortodontske terapije i produkt metabolizma je povećano stvaranje mliječne kiseline koja održava pH plaka na niskim vrijednostima (pH vrijednost 24-satnog plaka je 4,8) [17, 18]. Tijekom duže inaktivnosti (npr. spavanje), ali i tijekom hranjenja zbog pojačanog metabolizma bakterija pada pH vrijednosti sline i time bude smanjena njena protektivna vrijednost (pH vrijednost sline pada ispod 5) [19]. Najveći broj novonastalih bijelih mrljastih lezija zamijećen je na prednjih gornjih šest zuba, najviše na lateralnom sjekutiću, što predstavlja velik estetski problem [14, 20].

Pojačanje puferskog kapaciteta sline (nivo kalcija, fosfata i bikarbonata) i posljedično smanjenje demineralizacijskih procesa na površini zuba pokušava se nadomjestiti pojačanom upotrebom preparata za remineralizaciju cakline od samog početka ortodontske terapije [20, 21]. Preparati na bazi fluorida povećavaju količinu raspoloživih iona fluora u usnoj šupljini i na površini zuba, a dio se veže s kalcijem u globule kalcij-fluorida ( $\text{CaF}_2$ ). Tijekom sniženog pH prisustvo  $\text{CaF}_2$  globula usporava demineralizaciju caklinskih kristala. Prezasićenost neposredne okoline i površine zuba ionima kalcija, fosfata, bikarbonata i fluora omogućuje remineralizaciju cakline. Prisustvo fluora omogućuje stvaranje kristalne rešetke koja je otpornija na nove kiselinske napade zbog toga jer se fluoridni ioni ugrađuju na površinu oštećenih kalcij-hidroksiapatitnih kristalnih rešetki caklinskih prizmi umjesto karbonata [16-18, 22, 23].

Razvoj i napredovanje karijesnih lezija uvjetovan je i individualnom procijenjenom sklonošću nastanku karijesa koja se temelji na prethodnoj povijesti karijesa, ishrani, puferskom kapacitetu sline, razini fluorida, općem stanju organizma i genetskoj predispoziciji [24, 25]. Nakon uključanja u ortodontsku terapiju trebalo bi ponovno procijeniti sklonost nastanku karijesa za svakog pacijenta. Svim osobama kod kojih je procijenjen povećani rizik za nastanak karijesa koristila bi primjena nekog oblika dodatnih profilaktičkih sredstava [21]. Razni dodatni preparati prikladni su za prevenciju demineralizacije, jer su lako dostupni, jeftini i jednostavni za upotrebu. Adjuvantna sredstva mogu biti na bazi fluorida (paste za zube, gelovi, lakovi, vodice za ispiranje usta), antimikrobna sredstva (paste za zube, vodice za ispiranje usta), gume za žvakanje s ksilitolom, promjena prehrane, derivati kazeina (gelovi, gume za žvakanje, lakovi, vodice za ispiranje usta), probiotici (tablete za žvakanje, fermentirani mliječni proizvodi, paste za zube) [26-32].

Učinkovitost svih dodatnih proizvoda za održavanje oralne higijene preporučenih za kućnu upotrebu ovisi o suradnji pacijenta [20]. Ukoliko je suradnja pacijenta loša i oralna higijena nezadovoljavajuća, potrebno je ortodontsku terapiju prekinuti ili slijede opsežni restorativni zahvati po skidanju fiksne ortodontske naprave (slika 4).



Slika 4. Dentalni status osobe prije ortodontske terapije (lijevo) i nakon (desno) skidanja fiksne ortodontske naprave.

Sredstva za remineralizaciju cakline se koriste kao dodatna pomoć u prevenciji nastanka novih demineralizacijskih lezija, kao i za smanjenje intenziteta već postojećih demineralizacijskih lezija. Komercijalno dostupni preparati za remineralizaciju cakline imaju različite kemijske formulacije i sadrže različite oblike fluorida (organski, anorganski) i dodatne tvari za poboljšanje učinkovitosti. Prema istraživanjima proizvođača porijeklo fluorida uvjetuje prisutnost u usnoj šupljini: natrij-fluorid (NaF) se trenutno i neselektivno otapa u usnoj šupljini; aminfluorid se veže na organske komponente u slini i zubnom plaku te progresivno otpušta fluoride u okolinu u uvjetima sniženih pH vrijednosti; metastabilna prezasićena otopina mješavine kazein fosfopeptida i amornog kalcij-fosfata uz dodatak NaF sprječava rasap kalcija, fosfata i fluorida s mjesta primjene u okolinu. U različitim remineralizacijskim sredstvima fluoridi su prisutni u različitim oblicima i ne disociraju jednako u ustima. Stoga ukupni fluoridini ne predstavljaju nužno i mjeru fluorida čiju aktivnost se očekuje. Pri procjeni utjecaja fluorida na kemijske procese u usnoj šupljini to treba imati na umu te kvantificirati i korisiti podatke o slobodnim fluoridima u remineralizacijskim pastama.

Mehanizam djelovanja i učinkovitost preparata s različitim formulacijama još nije dovoljno istražena, ali je prevladavajuće mišljenje da preparati moraju sadržavati

fluoride da bi bili uspješni u sprečavanju demineralizacije cakline [22, 23]. Remineralizacija cakline je također uspješnija kod preparata koji imaju dodani fluor [27, 33, 34].

Ljepljiva konzistencija profilaktičkih preparata omogućuje produljeni kontakt sa zubima, ali i ortodontskim napravama što može uzrokovati promjenu njihovih radnih svojstava i otpornost na koroziju. Utvrđeno je da komercijalno dostupni preparati za prevenciju karijesa utječu na promjenu radnih svojstava nikal-titanskih žica ovisno o tome kakvog sastava im je površina, ako se profilaksa vrši jednom tjedno prema preporukama proizvođača [11]. Posljedica može biti i produženo trajanje ortodontske terapije ukoliko se ne poveća učestalost promjene žica [35].

### 1.3. Elektrokorozijski procesi i metode zaštite

Usna šupljina je poprište brojnih elektrokemijskih procesa, pa i elektrokorozije. Pri tome je slina elektrolit, a različite ortodontske naprave i materijali predstavljaju elektrode na kojima se odvijaju elektrokemijske reakcije, pri čemu se u usnu šupljinu otpuštaju različiti ioni, koji mogu narušiti biokompatibilnost [36]. Najrazličitije tvari, od same sline, preko hrane i produkata bakterijske fermentacije, pa do dodatnih sredstava za održavanje oralne higijene utječu na elektrokorozijske procese u ustima.

Elektrokemijska korozija je proces koji uključuje najmanje dvije elektrokemijske reakcije, oksidaciju i redukciju. Oksidacija je proces otpuštanja, a redukcija proces primanja negativnog električnog naboja (elektrona). U vodenom mediju se proces redukcije uglavnom odnosi na redukciju vodika ili otopljenog kisika.

Redukcija kisika odvija se prema jednadžbi:



Pritom je kisik oksidans, jer uzrokuje oksidaciju tvari od koje uzima elektrone.

Redukcija vodika kod elektrokemijske korozije odvija se prema jednadžbi:



Reakcija oksidacije se u korozijskim procesima odnosi na oksidaciju metala, primjerice:



Sekundarnim reakcijama mogu nastati korozijski produkti, koji ili omogućuje daljnju koroziju na tim mjestima (slabo prijanjajući korozijski produkti – hrđa) ili usporavaju daljnju koroziju (zaštitni, slabo topivi korozijski produkti npr.  $\text{TiO}_x$ ).

Standardni elektrodni potencijal ( $E^\circ$ ) pojedine elektrokemijske reakcije određen je mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala uz standardne uvjete (aktivitet 1, tlak 101 325 Pa i temperatura 25 °C) prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Standardni elektrodni potencijali daju podatke o relativnoj tendenciji svakog pojedinog elementa prema oksidaciji / redukciji [38, 39]. Prema podacima iz

elektrodnog niza elemenata (tablica 1) vidljivo je da postoji razlika u tendenciji prema oksidaciji između nikla, titana, rodija, zlata i fluorida, čija interakcija je predmet ovog istraživanja. Sistem višeg standardnog potencijala je oksidans za sistem nižeg standardnog potencijala koji djeluje kao reducens. U sredstvima za remineralizaciju cakline nalazi se  $F^-$ , a ne elementarni fluor ( $F_2$ ) tako da on ne može oksidirati metal, ali prisutni  $F^-$  može utjecati na sastav nastalih korozivskih produkata, kao što će biti pojašnjeno kasnije. Iako titan ima prilično negativan standardni elektrodni potencijal, njegova oksidacija je u većini medija popraćena nastankom titanovih oksida koji pasiviraju njegovu površinu i snažno usporavaju daljnju oksidaciju metala. Nikal (Ni) i titan (Ti) su zastupljeni u otprilike jednakim omjerima u slitini od koje se rade ortodontske NiTi žice, a pod utjecajem korozivskih procesa ioni nikla ( $Ni^{2+}$ ) se otpuštaju u okolinu puno lakše i više u odnosu na ione titana ( $Ti^{4+}$ ), koji formiraju sloj skupine titanskih oksida ( $TiO_x$ ) na površini, uglavnom u obliku titanovog dioksida ( $TiO_2$ ) [37].

Niske pH vrijednosti znatno ubrzavaju korozivske procese, što je zamijećeno i u prethodnim istraživanjima slitina koje se koriste u ortodonciji [36, 40]. Jedan od najvažnijih uzroka ove pojave je otapanje pasivnog sloja u kiselom mediju.

Tablica 1. Standardni elektrodni potencijali izmjereni u odnosu na vodikovu elektrodu [38, 39]

element	reakcija	standardni potencijal (V)
titan ( $Ti^{2+}$ )	$Ti^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63
titan (TiO)	$TiO(s) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ti(s) + H_2O$	-1,31
titan ( $Ti_2O_3$ )	$Ti_2O_3(s) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 TiO(s) + H_2O$	-1,23
titan ( $Ti^{3+}$ , $Ti^{2+}$ )	$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,90
nikal (Ni)	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,26
vodik ( $H^+$ )	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
rodij ( $RhO_2$ )	$RhO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Rh^{3+} + H_2O$	1,40
zlato ( $Au^{3+}$ , $Au^{2+}$ )	$Au^{3+} + 2 e^- \rightleftharpoons Au^+$	1,40
zlato ( $Au^+$ )	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1,83
fluor ( $F_2$ )	$F_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	2,87
fluor ( $F_2$ )	$F_2(g) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 HF(aq)$	3,05

V, Volt; s, kruto stanje; g, plinovito stanje; aq, otopljeno u vodi

Ovisno o svojstvima materijala i karakteristikama medija u kojem se odvija korozija ona se može manifestirati kroz različite oblike korozijskih oštećenja. Opća korozija je najčešća vrsta koja pogađa sve metale, a odvija se po cijeloj površini metala. Kod jamičaste korozije, intenzitet korozije je pojačan na lokalnoj razini, tj. samo na nekim dijelovima površine doći će do oštećenja materijala, no to oštećenje može prodrjeti duboko u strukturu materijala. Lokalizirana korozija pojaviti će se ukoliko postoji nehomogenost u sastavu materijala ili okoline. Granice zrna u metalu mogu biti mjesto početka korozije zbog svog stanja povišene energije. Pukotine su također osjetljive na koroziju obzirom da je kemijski sastav u pukotini drugačiji od okolnog medija [41].

Galvanska korozija može se pojaviti kada su dva metala zajedno povezana i smještena u vodljivu otopinu ili elektrolit (kao što je slina). Elektronegativniji od elemenata je anoda, a elektropozitivniji ili plemenitiji metal postaje katoda. Prema tome, elektronegativniji metal će prvi korodirati. Galvanski članak može nastati i

uslijed različite pH vrijednosti ili razlike u hrapavosti površine. U stomatologiji, galvanska korozija se može pojaviti tamo gdje su dva različita metala spojena u konstrukciju nosača.

Korozijska stabilnost metala koji formiraju zaštitni pasivni sloj (nehrđajući čelici, titanove slitine) ovisi upravo o stabilnosti tog sloja. On je u principu stabilan do određenog anodnog potencijala (potencijal pucanja pasivnog sloja) pri kojem dolazi do oštećenja pasivnog sloja i razvoja jamičaste korozije [42]. Kod potencijala negativnijih od potencijala pucanja pasivnog filma može doći do repasivacije, odnosno obnavljanja zaštitnog pasivnog filma i zaustavljanja jamičaste korozije. Iz odnosa potencijala pucanja pasivnog filma, potencijala repasivacije i korozijskog potencijala moguće je procijeniti vjerojatnost pojave jamičaste korozije koja može uzrokovati značajno otpuštanje metalnih iona i korozijsko oštećenje materijala.

Oksidni film koji se formira na površini titana i njegovih legura pokazuje dobru kemijsku stabilnost u brojnim medijima. U vodenim otopinama koje sadrže kloride (npr. u fiziološkoj otopini) uočena je pojava pucanja pasivnog filma ali i brze repasivacije [43]. Pojačana korozija NiTi žica je zamijećena u interakciji s fluoridima [44-48] i vodikovim peroksidom [49]. U kiselim fluoridnim medijima uočeno je smanjenje polarizacijskog otpora, povećanje gustoće anodne struje, smanjenje potencijala pucanja pasivnog sloja pa čak i pucanje pasivnog sloja bez mogućnosti repasivacije [44-48]. Prisustvo  $F^-$  u zakiseljenoj otopini potiče stvaranje fluorovodične kiseline (HF) [48], koja u interakciji s titanovim oksidima na površini NiTi žice stvara Ti-F komplekse i titanijev oksifluorid [50] i time smanjuje zaštitni titanski oksidni sloj [48, 51]. Navedeni procesi mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:



Oštećenjem oksidnog sloja smanjuje se otpornost legure na koroziju pri čemu metal koji stvara stabilnije korozijske produkte korodira sporije [48], rezultirajući u



većoj količini otpuštenih iona  $Ni^{2+}$  nego  $Ti^{4+}$ , a posljedično i smanjenju biokompatibilnosti NiTi žica [48].

Stvaranje HF ovisi o količini fluorida, pH vrijednosti otopine i konstanti disocijacije  $pK_a$  [52]. Na temelju poznatih podataka o količini fluoridnih iona, konstanti disocijacije HF ( $pK_a=3,17$ ) [52] i pH vrijednosti otopine moguće je izračunati koncentraciju fluorovodične kiseline koja otapa zaštitni titanski oksidni sloj, prema priloženoj formuli:

$$[HF] = \frac{[F^-]}{10^{pH-pK_a}} \quad (9)$$

Pri višim temperaturama povećava se kiselost vodene otopine (temperatura usne šupljine je viša od sobne temperature) pa je testiranja potrebno provoditi pri uvjetima identična onima u usnoj šupljini, jer pH vrijednost utiče i na elektrokorozijske procese kod metala [36, 40, 47].

Da bi se smanjile i spriječile neželjene nus-pojave otpuštanja iona  $Ni^{2+}$  i  $Ti^{4+}$  u oralnu šupljinu te poboljšala estetika, na tržištu se pojavljuju različite modifikacije osnovne neobložene NiTi žice u obliku raznih prevlaka, kao npr. Teflon, polimer, zlato, rodij, nitridi [53-59]. Nitriranje površine je standardni industrijski postupak zaštite od korozije i povećanja otpornosti na trošenje, a tek odnedavno se primjenjuje i kod materijala za biomedicinsku primjenu. NiTi žice s nitridnom prevlakom također na površini imaju sloj  $TiO_2$  preko sloja TiN, zbog prirodne sklonosti titana prema formiranju pasivnog sloja [44]. Endo i sur. (1994.) su kod eksperimentalno napravljene TiN prevlake pronašli trosloj sastavljen od  $TiO_2$  na površini, srednji sloj od  $TiN_x$  i unutarnji sloj od TiN [60].

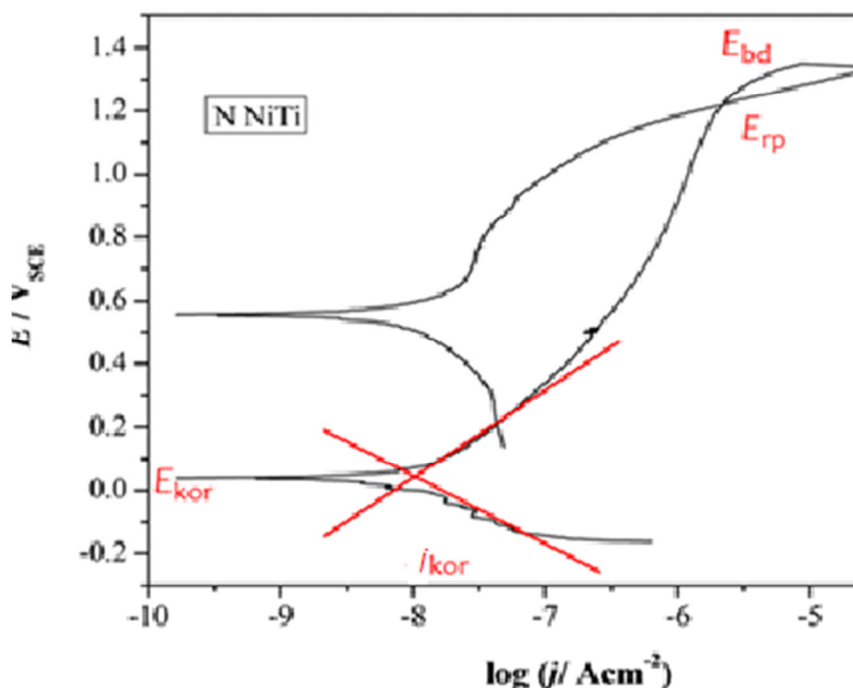
Za poboljšanje estetike žice se standardno prevlače polimerom i Teflonom, a u novije vrijeme i rodijem, no korozijsko ponašanje rodiranih žica nije istraženo. Jedino je primijećeno da takve žice u ustima ne zadržavaju dugo svoj estetski izgled [57, 61]. Korozijska testiranja su pokazala poboljšanu otpornost na koroziju kod laboratorijski načinjenih nitridnih prevlaka [58], dok prevlake na komercijalno dostupnom materijalu nisu dovoljno istražene. Mehanizam zaštitnog djelovanja prevlake je u tome da ona djeluje kao barijera prodoru vode i agresivnih iona do površine osnovnog materijala – slitine Ni i Ti. Kako je materijal prevlake elektropozitivniji od osnovnog materijala u slučaju oštećenja prevlaka postaje katoda i

korozijski procesi na osnovnom materijalu koji je ispod zaštitne prevlake su ograničeni na mjesta na kojima je prevlaka porozna. Razmjeri korozije materijala ispod zaštitne prevlake određeni su količinom i veličinom pora te omjerom promjera pora u odnosu na debljinu prevlake [62]. U literaturi je ispitan samo manji broj komercijalno dostupnih pripravaka u interakciji sa osnovnim tipovima žica različitih proizvođača, ali ne i novih prevučениh žica [44, 50].

Zbog sve većeg broja novih modifikacija površine osnovnih NiTi žica, kao i sve većeg broja novih sredstava za remineralizaciju cakline, potrebno je neovisno ispitivanje interakcije tih materijala, odnosno utvrđivanje procesa koji se odvijaju u interakciji, količina i vrsta otpuštenih iona te tip korozije i predviđanje brzine korozije tijekom vremena. Zaštitni oksidni sloj na NiTi žicama se obnavlja nakon oštećenja, ali redovita primjena preparata s dodanim fluoridima svaki tjedan nanovo oštećuje zaštitni površinski sloj.

Intenzitet korozije se može pratiti mjerenjem količine otpuštenih iona nakon izlaganja korozijskom mediju kao i elektrokemijskim metodama. Osnovu korozijskih testiranja dentalnih i medicinskih legura u *in vitro* uvjetima čini potenciodinamička polarizacijska tehnika koja mjeri korozijske struje koje su ekvivalent brzini korozije metala. Polarizacijska mjerenja koja koriste potenciostatske tehnike karakteriziraju i kvantificiraju korozijsko ponašanje materijala. Ispitivanja se provode u tzv. troelektrodnom sustavu, u kojem je radna elektroda legura koja se istražuje, inertna protuelektroda se koristi za zatvaranje strujnog kruga, a referentna elektroda je tipično zasićena kalomel elektroda (ZKE). Korozijski medij korišten za ispitivanja je fiziološka otopina, umjetna slina ili simulirana tkivna tekućina, ovisno o mjestu primjene ispitivanog materijala. Polarizacijska mjerenja provode na uređaju potenciostatu pomoću kojeg se kontrolira razlika potencijala između radne elektrode (ispitivanog materijala) i referentne elektrode te određuje jakost struje koja teče između radne i protuelektrode. U ovom radu korištena je metoda cikličke polarizacije kod koje se potencijal radne elektrode mijenja od negativnijih (katodni dio krivulje) prema pozitivnijim potencijalima (anodni dio krivulje) sve dok ne dođe do intenzivnog porasta jakosti struje što se može povezati s pucanjem pasivnog oksidnog sloja (potencijal pucanja pasivnog sloja) zbog čega dolazi do značajnog porasta otpuštanja iona titana i nikla [42].

Tipični izgled dobivene polarizacijske krivulje dan je na slici 5. Os  $y$  potenciodinamičkog polarizacijskog grafa prikazuje vrijednosti razlike potencijala između radne i standardne elektrode, a  $x$  os struju koja teče kroz sustav. Donji dio grafa opisuje katodnu struju (redukciju otopljenog kisika ili stvaranje vodika). Iznad korozijskog potencijala na leguri se odvija anodna reakcija te struja raste s porastom potencijala. Zbog postojanja oksidnog sloja na površini NiTi legura koje se koriste u ortodontiji, bilježi se mala promjena struje uz porast potencijala. Kad elektrodni potencijal dosegne vrijednost potencijala pucanja oksidnog sloja  $E_{bd}$  dolazi do naglog porasta korozijske struje pri daljnjem povećanju potencijala. Iz dobivene polarizacijske krivulje moguće je odrediti nekoliko parametara koji pokazuju korozijsku otpornost materijala. Metodom Tafelove ekstrapolacije moguće je odrediti korozijsku struju  $j_{kor}$  (brzinu opće korozije) i korozijski potencijal  $E_{kor}$ . [63]. Ova metoda zasniva se na povlačenju pravaca u linearnom dijelu anodnog i katodnog dijela krivulje (slika 5). Vjerojatnost pojave lokalnog korozijskog oštećenja procjenjuje se iz izgleda anodnog dijela krivulje. Odnos između korozijskog potencijala i potencijala pucanja oksidnog filma dobar je pokazatelj ove otpornosti, tj. što je veća razlika ovih potencijala to je manja vjerojatnost pojave pucanja filma. Izgled povratnog dijela anodne krivulje (od  $E_{bd}$  prema negativnijim vrijednostima potencijala) ukazuje na mogućnost repasivacije jednom oštećenog filma. Ukoliko povratne struje vrlo brzo postaju jednake ili manje od onih u prvom dijelu krivulje može se zaključiti da u slučaju nastanka lokalnog oštećenja filma vrlo brzo dolazi do njegove regeneracije dok se za slučaj kada su povratne struje znatno veće može zaključiti da postoji opasnost od trajnog lokaliziranog korozijskog oštećenja.



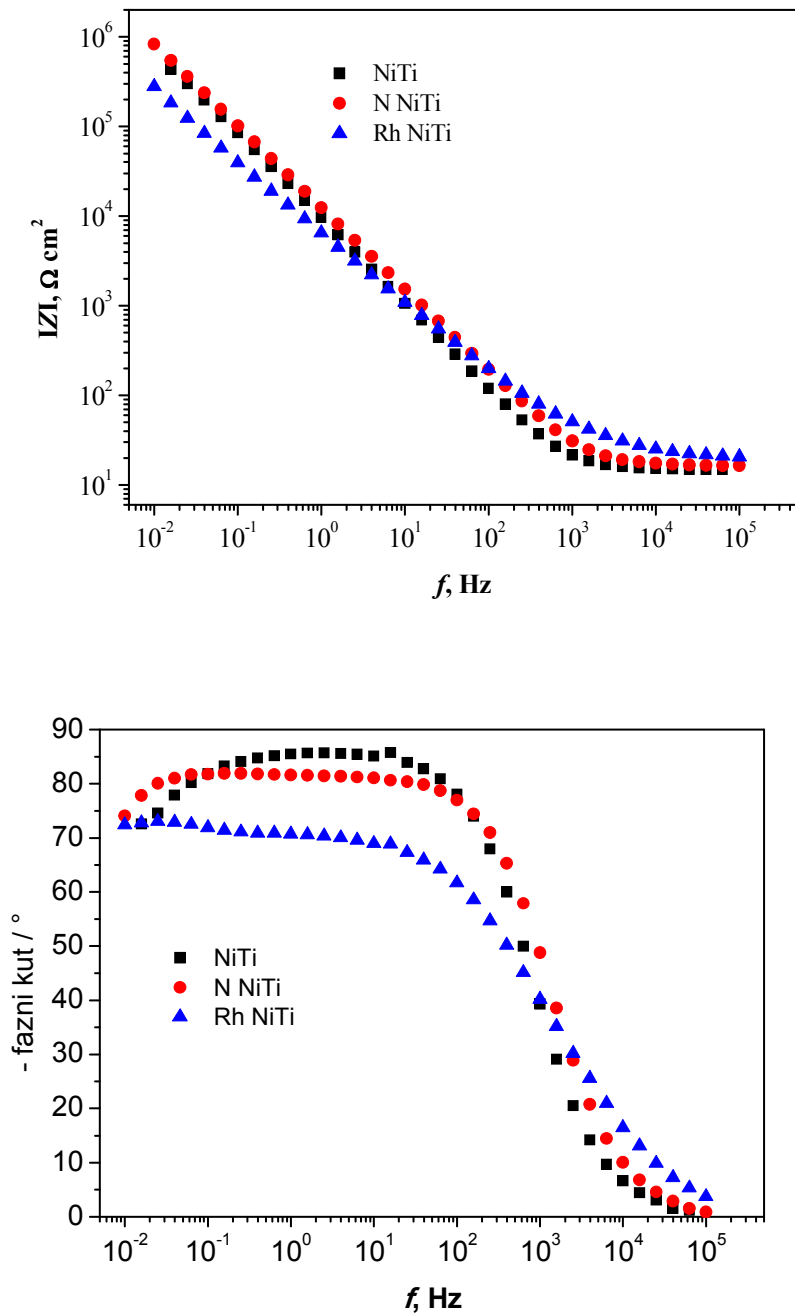
Slika 5. Polarizacijska krivulja (gustoća struje-potencijal),  $E_{kor}$ , korozijski potencijal;  $j_{kor}$ , korozijska struja;  $E_{bd}$ , potencijal pucanja pasivnog sloja;  $E_{rp}$ , potencijal repasivacije.

Snimanjem potlarizacijske krivulje dobivaju se vrlo korisne informacije o korozijskom ponašanju materijala, no treba istaknuti da se radi o destruktivnoj metodi. Druga elektrokemijska metoda koja se može koristiti za *in vitro* ispitivanja je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koja nije destruktivna i zasniva se na primjeni izmjenične struje. Ona daje podatke o polarizacijskom otporu, koji je izravna mjera otpornosti na koroziju (iz njega je moguće izračunati i korozijsku struju), ali i dodatne podatke svojstvima površine kao što je primjerice kapacitet oksidnog filma. Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati različitim grafičkim prikazima među kojima je Bodeov prikaz (slika 6) jedan od najčešće korištenih. Svaka točka u impedancijskom dijagramu predstavlja vrijednosti dobivene pri jednoj frekvenciji pobude izmjeničnim naponom. Dok je otpor koju uočavamo kod prolaska istosmjerne struje ohmski otpor, kod mjerenja s izmjeničnom strujom određuje se impedancija  $Z$  koja uz ohmski otpor (realna komponenta impedancije  $Z_{re}$ ) sadrži i kapacitivne i induktivne otpore u

sustavu (imaginarna komponenta impedancije  $Z_{im}$ ) [63]. Bodeov dijagram prikazuje ovisnost modula impedancije  $|Z|$  o frekvenciji, pri čemu je

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (10)$$

Os x prikazuje frekvenciju pobude, a os y prikazuje fazni kut odnosno pomak u fazi između struje i napona. Kada se radi o ohmskom otporu on ne uzrokuje pomak u fazi između struje i napona pa je fazni kut 0, a u slučaju kapacitivnog otpora pomak u fazi je u idealnom slučaju  $-90^\circ$ .



Slika 6. Os y Bodeovog dijagrama pokazuje modul impedancije (gornja slika) i fazni kut (donja slika), a os x frekvenciju pobude.

Ukoliko zaštitne prevlake na površini legure nisu homogene te imaju mikropukotine može doći do prodora korozivnog agensa i stvaranja lokalizirane korozije unutar legure [64, 65].

#### 1.4. Otpuštanje nikla iz ortodontskih naprava

Nikal i njegovi spojevi mogu biti kancerogeni za ljude uzrokujući karcinom pluća, nosne šupljine i paranazalnih sinusa nakon inhalacije [66]. Trenutno ne postoje jednoznačni dokazi da su nikal i njegovi spojevi kancerogeni na drugim mjestima ili drugim putem unosa u ljudskom tijelu. Stoga se smatra da unos nikla hranom ne može uzrokovati karcinom kod ljudi. Nekarcenogeni učinci oralnog uzimanja nikla očituju se u gastrointestinalnom, hematološkom, neurološkom i imunološkom sustavu, najčešći simptomi su gastrointestinalni i neurološki. Kožni i inhalacijski kontakt s niklom može dovesti do senzibilizacije na nikal. Nije utvrđen nastanak preosjetljivosti nakon izloženosti niklu oralnim putem, međutim oralni unos nikla može pobuditi akutno razbuktavanje ekcematoznih kožnih reakcija kod osoba koje su prethodno senzibilizirane na nikal [66].

Prevalencija alergija na nikal je najčešća od svih metala i zahvaća do 30% populacije, ovisno o dobi, spolu i etničkoj pripadnosti [67, 68].

Brojni mogući izvori za senzibilizaciju na nikal nalaze se u neposrednoj okolini kao sastavni dio brojnih predmeta za svakodnevnu upotrebu (mali kućanski uređaji i alati, kovani novac, bižuterija, kopče na odjeći, metalni dijelovi glazbenih instrumenata, mobiteli) [69]. Preosjetljivost na nikal je kod žena prisutna dvostruko češće nego kod muškaraca [70].

Imunološki odgovor na nikal je najčešće tip IV preosjetljivosti, tj. stanično posredovana kasna preosjetljivost koja se naziva i kontaktni alergijski dermatitis. Medijatori upale su T-stanice i monociti/makrofazi, a reakcije se odvijaju u dvije faze. Prva faza senzibilizacije dešava se pri ulasku nikla u organizam. Pritom obično ne dolazi do imunološkog odgovora organizma, ali dolazi do senzibilizacije imunološkog sistema. Druga faza je faza pobude u obliku kontaktnog mukozitisa ili dermatitisa kroz nekoliko dana pa sve do tri tjedna. Otpuštanje nikla iz ortodontskih naprava također može pobuditi reakcije preosjetljivosti tipa IV [71].

Procijenjeni prosječan dnevni unos putem hrane, vode i dodataka prehrani iznosi oko 260 µg, a prag povezan s alergijskim reakcijama je između 300 – 600 µg nikla [72]. Do razvoja kontaktnog dermatitisa dolazi kad dnevni unos nikla prijeđe dnevni unos koji se može tolerirati (Tolerable Daily Intake (TDI)) od 4 µg nikla/kg

tjelesne mase [72]. Preporuke Europske uprave za sigurnost hrane (EFSA) govore da su tek vrlo niske doze od 1,1 µg Ni/kg tjelesne mase preporučene sigurne dnevne doze koje vrlo vjerojatno neće izazvati egzacerbaciju ekcematoznih kožnih reakcija [73].

Alergija na nikal je povezana i s genetskom predispozicijom osobe te je učestalija kod astmatičara [74, 75]. Dosadašnja istraživanja ukazuju da su vegetarijanci izloženi višim dnevnim prosječnim dozama unešenog nikla putem hrane od 7,1 µg Ni/kg tjelesne mase. Pojedine vrste hrane koja sadrži nikal u većem udjelu su kakaovac i njegovi proizvodi, neke vrste čokolade i proizvoda od kakaa te mahunarke, posebno soja, zob, orašasti plodovi i ulje sjemenki [73].

Predloženi tretmani s dijetom s niskim sadržajem nikla pomažu smanjenom ispoljavanju simptoma koji se razvijaju kod pojačanog unosa nikla putem vode i hrane, a to su pogoršavanje ekcema ruku i razvoj makulopapularnog egzantema [72, 76]. Incidencija kontaktnog dermatitisa smanjila se (od 36,7% na 25,8%) uvođenjem EU direktive (94/27/EC) o maksimalno dopuštenim količinama nikla u uporabnim predmetima koji dolaze u bliski i produženi dodir sa kožom od 0,5 µg/cm<sup>2</sup> tjedno [77, 78].

Ispoljavanje alergijskih reakcija kod pacijenata u ortodontskoj terapiji je puno rjeđe od učestalosti alergija u populaciji i iznosi 0,1-0,2% [79]. Potrebna je puno veća doza nikla za izazivanje reakcija u oralnoj sluznici, nego u koži [80-82].

Meta-analiza Kolokitha i suradnika (2008.) nije ustanovila povezanost između ortodontske terapije i povećane učestalosti preosjetljivosti na nikal, osim kod pacijenata koji nose bižuteriju (naušnice). Zamijećen je i nedostatak kvalitetnijih studija koje bi dale jače dokaze o međusobnoj povezanosti ortodontske terapije i preosjetljivosti na nikal [83].

Novije epidemiološke studije ukazuju da je smanjenje rizika za razvoj preosjetljivosti na nikal povezano s procijenjenim otpuštanjem nikla iz ortodontske naprave i dužinom trajanja terapije uz uvjet da ortodontska terapija prethodi nošenju naušnica. Spol, dob pri bušenju ušiju i broj naušnica predstavljaju važne pokazatelje rizika za razvoj preosjetljivosti na nikal [84]. Utvrđeno je da su najvažniji faktori rizika za pojavu alergije na nikal broj naušnica i vrijeme (trajanje) izloženosti bižuteriji.



Prehrambene navike nemaju značajnu ulogu u nastanku alergije na nikal. Terapija ortodontskim napravama prije nošenja naušnica smanjuje rizik za pojavu alergije na nikal [85-87].

Oralni klinički znaci i simptomi alergije na nikal mogu uključivati osjećaj pečenja, gingivnu hiperplaziju, lihenoidnu reakciju, labijalnu deskvamaciju, angularni heilitis, eritema multiforme, parodontitis, stomatitis sa blagim do teškim eritemom, papularnim perioralnim osipom, gubitkom okusa ili metalnim okusom, utrnutošću, ulceracijama na strani jezika (slika 7). Ekstraoralne manifestacije alergije na nikal mogu biti intraoralnog porijekla [88-90]. Edem usne bude prisutan ako imamo mješoviti tip I i IV alergijske reakcije.



Slika 7. Intraoralne (desno; izvor: <https://dental.washington.edu/wp-content/media/com/may11/figure1.jpg>, pristupljeno 17.1.2016.) i ekstraoralne (lijevo; izvor: <http://pocketdentistry.com/wp-content/uploads/285/c10f0048.jpg>, pristupljeno 17.1.2016.) manifestacije alergija na komponente fiksne ortodonske naprave.

Utvrđeno je da je nikal podložan koroziji u usnoj šupljini [91]. Mjesec dana nakon postavljanja fiksne ortodonske naprave (bravice od nehrđajućeg čelika) opaženo je nakupljanje metala i oštećenje DNA u stanicama oralne sluznice [92]. Zabilježene promjene u stanicama oralne sluznice pokazuju lokalizirani genotoksični učinak, no po skidanju fiksne ortodonske naprave nakon mjesec dana više nema vidljivih promjena u stanicama [93]. Tri mjeseca nakon postavljanja fiksne ortodonske naprave (bravice od nehrđajućeg čelika) zamijećena je smanjena sposobnost preživljavanja stanica, inducirano oštećenje DNA i povećana količina

nikla i kroma u stanicama bukalne sluznice [94]. Prosječno se otpušta oko 40 µg nikla dnevno iz fiksne ortodonske naprave za gornju i donju čeljust [95], a nakupljanje nikla u zubnom plaku pacijenata s fiksnim ortodontskim napravama je veće u odnosu na osobe koje nemaju fiksne ortodonske naprave [96]. Pritom otpuštanje nikla nije linearno povezano s udjelom nikla u pojedinoj napravi [97].

Dosadašnja istraživanja ukazuju na najveće otpuštanje nikla iz ortodontskih naprava tijekom prvog tjedna [98], uz značajno usporavanje u otpuštanju nikla kroz vrijeme [99-101].

Istraživanje otpuštanja iona iz fiksnih ortodontskih naprava utvrdilo je da postoji značajan rizik od izlaganja toksičnim dozama nikla [99, 102]. Općenito, za iste vrste materijala korištene u različitim studijama utvrđene su razlike u rezultatima zbog razlika u tehnologiji proizvodnje, galvanskim prevlakama, sastavu legura, ali i razlikama u analitičkim tehnikama, granicama detekcije i mogućim smetnjama u očitavanju [99, 102].

Niske pH vrijednosti sline, fluoridi i neki proizvodi za održavanje oralne higijene pridonose povećanom otpuštanju nikla u okolinu [98-103]. Određivanje količine otpuštenog nikla u kliničkim uvjetima nije moguće zbog brojnih dodatnih faktora koji utječu na koroziju ortodontskih naprava (varijacije u temperaturi, pH vrijednosti, sastavu sline, vrsti ishrane, sredstvima za održavanje oralne higijene, bakterijskim produktima, unutrašnjoj strukturi žica, itd.).

Pojedinačna testiranja na sokove utvrdila su povećano otpuštanje nikla uslijed izloženosti gaziranim pićima, točnije Coca-Coli, dok izloženost soku od naranče ne povećava otpuštanje nikla iz fiksnih ortodontskih naprava [104].

Ortodontski tretman može inicirati oralne kliničke manifestacije u obliku zadebljanja gingive [105, 106]. Zadebljanje gingive je najčešća posljedična manifestacija tijekom ortodontske terapije [106]. Fibrozna zadebljanja gingive povezana s ortodontskim napravama su najčešće prolazna i spontano nestaju po završetku ortodontske terapije [107]. Neka istraživanja pokazuju da spontano povlačenje gingivne hiperplazije nije potpuno [108]. Gingivna hiperplazija uzrokovana ortodontskim napravama ima tipičan fibrozni zadebljani izgled, različit od osjetljive

gingive s crvenim upalnim rubom koji se obično vidi kod alergijskih ili upalnih gingivnih lezija [108, 109] (slika 8).



Slika 8. Gingivna hiperplazija uzrokovana fiksnom ortodontskom napravom. Gore lijevo dentalni status pacijenta prije ulaska u ortodontsku terapiju; gore desno pojava gingivne hiperplazije tijekom ortodontske terapije; vidljiva generalizirana gingivna hiperplazija neposredno nakon skidanja fiksne ortodontske naprave.

Put nastanka i histopatologija takve gingive nije još razjašnjena. Nikal može aktivirati monocite i epitelne stanice tako da izazove supresiju ili ekspresiju ahdezije stanične molekule 1 kod stanica endotela, ovisno o raspoloživoj koncentraciji nikla [110, 111]. Ioni nikla se mogu nakupljati unutar stanica ljudske oralne sluznice i ljudskih keratinocita stanične linije HaCaT [112, 113]. Koncentracija nikla koja ne mijenja značajno vijabilnost stanica oralnog epitela i otpuštanje upalnih citokina (<1.3 mM) može uzrokovati apoptozu stanica u *in vitro* uvjetima [114]. Suprotno, primarni ljudski uzgojeni keratinociti i HaCaT stanice imaju sposobnost proliferacije kao odgovor na prisutnost iona nikla [91]. Ortodontske žice koje sadrže nikal mogu smanjiti vijabilnost stanica i stimulirati apoptozu kod modelnih trodimenzionalnih kultura stanica [115].

Uloga nikla u gingivnoj hipertrofiji nije do kraja razjašnjena. Faccioni et al. (2003) su pronašli relativno visoke razine nikla u sluznici pacijenata u ortodontskoj terapiji, što ukazuje na mogućnost da se nikal nakuplja u epitelu, a ne u vezivnom tkivu [113]. Trombetta et al., 2005 su također našli nakupljanje nikla u ljudskim

HaCaT keratinocitima [114]. Histološka analiza uzoraka gingive pacijenata s hipertrofijom pokazuje zadebljane sve slojeve epitela sa izduženim papilama uložnim u vezivo sa zadebljanim fibroznim vlaknima, slično kao kod pacijenata s gingivnom hipertrofijom povezanom s uzimanjem određenih lijekova [107]. Razlika prema kroničnoj upalnoj hipertrofiji gingive uzrokovanoj plakom vidljiva je u nedostatku eksudativnih i proliferativnih značajki kronične upale u kojoj prevladavaju upalne stanice i eksudat sa proširenjem krvnih žila i stvaranjem novih kapilara [107]. Tamnocrvena osjetljiva sluznica koja lagano prokrvari posljedica je upalne hipertrofije, nasuprot gingivne hiperplazije povezane s ortodontskom terapijom, koja je zadebljana, svijetlocrvena i nema sklonost krvarenju [107]. *In vitro* testiranje pokazuje da epitelne stanice reagiraju različito nakon izlaganja različitim koncentracijama nikla. Koncentracija nikla od 10 µg pokazuje toksični učinak na HaCaT stanice [112, 114, 116]. Suprotno, niže koncentracije nikla povećavaju proliferaciju epitelnih stanica. Nikal utječe na regulaciju sinteze više različitih proteina stresa i ekspresije faktora rasta keratinocita [117, 118], a odgovor epitelnih stanica prema niklu vremenom se mijenja i ovisan je o koncentraciji nikla [116, 118]. Rani odgovor epitelnih stanica na nikal je smanjenje broja živih stanica, a s vremenom niske doze izazivaju proliferaciju većeg broja epitelnih stanica. *In vivo* i *in vitro* rezultati ukazuju da kontinuirano otpuštanje niskih doza nikla iz ortodontskih naprava može inicirati gingivnu hiperplaziju povećavanjem proliferacije epitelnih stanica [116].

Velik dio populacije obuhvaćene ortodontskom terapijom čine djeca i adolescenti u doba intenzivnog rasta i razvoja, u razdoblju kad su podložniji promjenama uslijed vanjskih utjecaja. Rani kontakt sa stranim tvarima izaziva promjene i u imunom odgovoru na te strane tvari [119], ali i lokalne promjene u susjednim tkivima [79, 113, 116].

Prosječno dnevno otpuštanje  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona je izračunato samo za jednu vrstu osnovnih NiTi žica [120], iako su brojna istraživanja zamijetila neujednačenu kvalitetu među proizvođačima, ali i unutar istog proizvođača [121]. Za bolju procjenu biokompatibilnosti materijala potrebno je mjerenja provesti u uvjetima sličnim kliničkim koliko je moguće, a podaci dobiveni eksperimentalnim mjerenjima trebaju se dovesti u korelaciju s kliničkim stanjem. Proračuni Arndta i sur. (2005) predstavljaju prosječno dnevno otpuštanje za dvije žice (za gornji i donji zubni luk, ukupne duljine 28 cm) koje možemo očekivati u usnoj šupljini (u kliničkim uvjetima) i tako bolje

procijeniti aspekt biokompatibilnosti translacijom eksperimentalnih rezultata u kliničke uvjete [120]. Neka ispitivanja su uključila osnovne vrste žica u prisustvu izolirane aktivne tvari (npr. fluorid] u različitim uvjetima pH ili različitim koncentracijama anorganskog natrij-fluorida [44-48]. Međutim, pacijentu se ne prepisuje izolirana aktivna tvar, već određeni gotov pripravak. U kliničkom radu potrebno je uzeti u obzir djelovanje pojedinog komercijalnog pripravka sa svim njegovim komponentama, jer ne možemo izbjeći dodatne tvari, a moramo biti upoznati sa njihovim učincima kako na osnovne materijale, tako i na nove inačice, koje koristimo u ortodontskoj terapiji.

## 2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Temeljni cilj ovog rada bio je utvrditi smjernice za klinički rad i optimirati kliničku primjenu odabirom NiTi žice bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) u kombinaciji sa remineralizacijskim sredstvom (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel) koje najmanje utječe na promjenu korozijske otpornosti NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) radi zadržavanja biokompatibilnosti materijala tijekom trajanja ortodontske terapije.

Temeljni cilj istraživanja postignut je kroz specifične ciljeve:

- mjerenjem ukupne količine fluorida i količine slobodnih fluoridnih iona u remineralizacijskim sredstvima,
- karakteriziranjem površine NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) analitičkim tehnikama i vrednovanjem njihove učinkovitosti u zaštiti od korozije u slini i sredstvima za remineralizaciju cakline (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel),
- utvrđivanjem dinamike i kvantificiranjem prosječne dnevno otpuštene količine  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona mjerenjem količine otpuštenih  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona iz NiTi žice bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) u slini i remineralizacijskim sredstvima (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel).

Osnovna pretpostavka ovog istraživanja je da se otpornost na koroziju NiTi žica, u simuliranim uvjetima izloženosti umjetnoj slini i sredstvima za remineralizaciju cakline (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel), može znatno poboljšati nitriranjem i rodiranjem.

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1 Materijal

##### 3.1.1. Nikal-titanske (NiTi) žice

Tri vrste komercijalnih superelastičnih NiTi žica (Ni=50,4%; Ti=49,6%) BioForce Sentalloy (Dentsply GAC Int, New York, SAD), dimenzija 0,508 × 0,508 mm (0,020 × 0,020 inča) podvrgnute su ispitivanju:

1. NiTi žice bez prevlake;
2. NiTi žice za koje proizvođač navodi da su prevučene rodijem (Rh-NiTi);
3. nitrirane NiTi žice (N-NiTi) (slika 9).



Slika 9. Uzorci žičanih lukova: neobložena NiTi, nitrirana NiTi i rodirana NiTi (s lijeva na desno u gornjem i donjem redu).

### 3.1.2. Sredstva za remineralizaciju cakline

Tri komercijalno dostupna sredstva za remineralizaciju cakline korištena su u istraživanju:

1. MI Paste Plus (GC, Tokio, Japan) ima 900 ppm fluora u obliku natrij-fluorida (NaF) u kazein fosfopeptidu-amorfnom kalcij-fosfatu (CPP-ACPF), pH = 6,6, (sastav: voda, glicerol, CPP-ACP, D-sorbitol, CMC-Na, propilen glikol, silikon dioksid, TiO<sub>2</sub>, ksilitol, fosforna kiselina (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), NaF (900 ppm), arome, Na-saharin, etil *p*-hidroksibenzoat, propil *p*-hidroksibenzoat, butil *p*-hidroksibenzoat);
2. Elmex gelée (Gaba, Lörrach, Njemačka) ima 12500 ppm fluora u obliku amino-fluoridi/NaF u omjeru 3/2, pH = 5,5, (sastav: voda, propilenglikol, hijeteloza, saharin, aroma jabuke, ulje paprene metvice, ulje zelene metvice, aroma mentola, aroma banane, dektafluorid, olafluorid, NaF (12500 ppm));
3. Mirafluor-k-gel (Hager&Werken, Duisburg, Njemačka) ima 6150 ppm fluora u obliku NaF, pH = 5,1, (sastav: voda, Na-hidrogenfosfat, sorbitol, glicerol (86%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%), aroma kola-menta / jagoda, NaF (6150 ppm), hidroksietil celuloza).

Slika 10 prikazuje preparate korištene u testiranju.



Slika 10. Komercijalni preparati za topikalnu fluoridaciju za kućnu upotrebu: MI Paste Plus (lijevo), Mirafluor-k-gel (sredina) i Elmex geleé (desno).



### 3.1.3. Umjetna slina

Između više sastava umjetne sline koji se koriste u istraživanjima kod kojih se simuliraju uvjeti unutar usne šupljine [40, 110-116], u svim ispitivanjima za potrebe ovog istraživanja korištena je Tani-Zucchi umjetna slina sastava: 1,5 g/L KCl, 1,5 g/L NaHCO<sub>3</sub>, 0,5 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, 0,5 g/L KSCN, 0,9 g/L mliječne kiseline, pH 4,8 [40, 122-128].

Izabrana pH vrijednost navedene umjetne sline je slična prosječnoj pH vrijednosti sline i plaka zubi kod pacijenata s lošom oralnom higijenom, kojima se preporučuje upotreba dodatnih sredstava za remineralizaciju cakline [17, 18]. Povećane količine acidogenih bakterija proizvode veliku količinu mliječne kiseline pri svakoj konzumaciji šećera kod pacijenata s lošom oralnom higijenom, kao i kroz razdoblja smanjene stimulacije sline između obroka i za vrijeme spavanja [19] pa je reguliranje pH vrijednosti umjetne sline pomoću mliječne kiseline prikladno za imitaciju očekivanih uvjeta u usnoj šupljini.

Za pripremu otopina gore navedene umjetne sline s pH vrijednostima 5,1, 5,5 i 6,6 korištene su mliječna kiselina i NaOH kao regulatori promjene pH vrijednosti.

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline

Sredstva za remineralizaciju cakline koja su korištena u ovom istraživanju imaju identične načine primjene, a različite količine i porijeklo (anorgansko, organsko) fluorida, formulacije i pH vrijednosti. Sva mjerenja na sredstvima za remineralizaciju provedena su na po jednom uzorku.

Mjerenje pH vrijednosti provedeno je pri 37 °C pomoću pH-metra MP 220 (Mettler Toledo Int., Greifensee, Švicarska).

Mjerenje ukupne količine fluorida u remineralizacijskim sredstvima (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel) provedeno je potenciometrijskom metodom pomoću ion-selektivne fluoridne elektrode (slika 11) prema prethodno opisanom postupku [129], kako bi se utvrdilo podudaranje stvarne količine fluorida s deklariranim.



Slika 11. Ion selektivna elektroda Expandable Ion Analyzer EA 940 (Orion Research, Beverly, SAD) za određivanje količine fluoridnih iona u ispitivanoj otopini.

Mjerenje količine slobodnih fluoridnih iona u remineralizacijskim sredstvima (od kojih se očekuje utjecaj na promjenu korozivnih svojstava provedeno je potenciometrijskom metodom pomoću ion-selektivne fluoridne elektrode iz filtrirane vodene otopine remineralizacijskih sredstava (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel). Koncentracija fluoridnih iona preračunata je iz vodene otopine na koncentraciju koja se nalazi u nerazrijeđenoj pasti, odnosno u oblik koji se koristi u kliničkoj primjeni te kako je korišteno i u ovom istraživanju.

Preko podataka o količinama slobodnih fluoridnih iona i izmjerenih otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  za svaku vrstu žica i eksperimentalno stanje opisano pod 3.2.2. ispitana je korelacija između količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iz ispitivanih vrsta žica u određenom vremenskom razdoblju, količine slobodnih fluoridnih iona i pH vrijednosti u promatranim otopinama upotrebom statističke metode multiple linearne regresije.

Koncentracija fluorovodične kiseline, koja je glavni uzročnik oštećenja površinskog sloja  $\text{TiO}_2$  dobivena je iz podataka o slobodnim fluoridnim ionima i pH vrijednostima korištenih profilaktičkih preparata, prema formuli 9.

### 3.2.2. Karakterizacija NiTi žica bez i sa prevlakama (nitrirana, rodirana)

Kemijski sastav po jednog uzorka od svake vrste žice određen je atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (engleski *atomic absorption spectroscopy* – AAS), na uređaju atomski apsorpcijski spektrofotometar, tip AA 6800 (Shimadzu, Kjoto, Japan) [127].

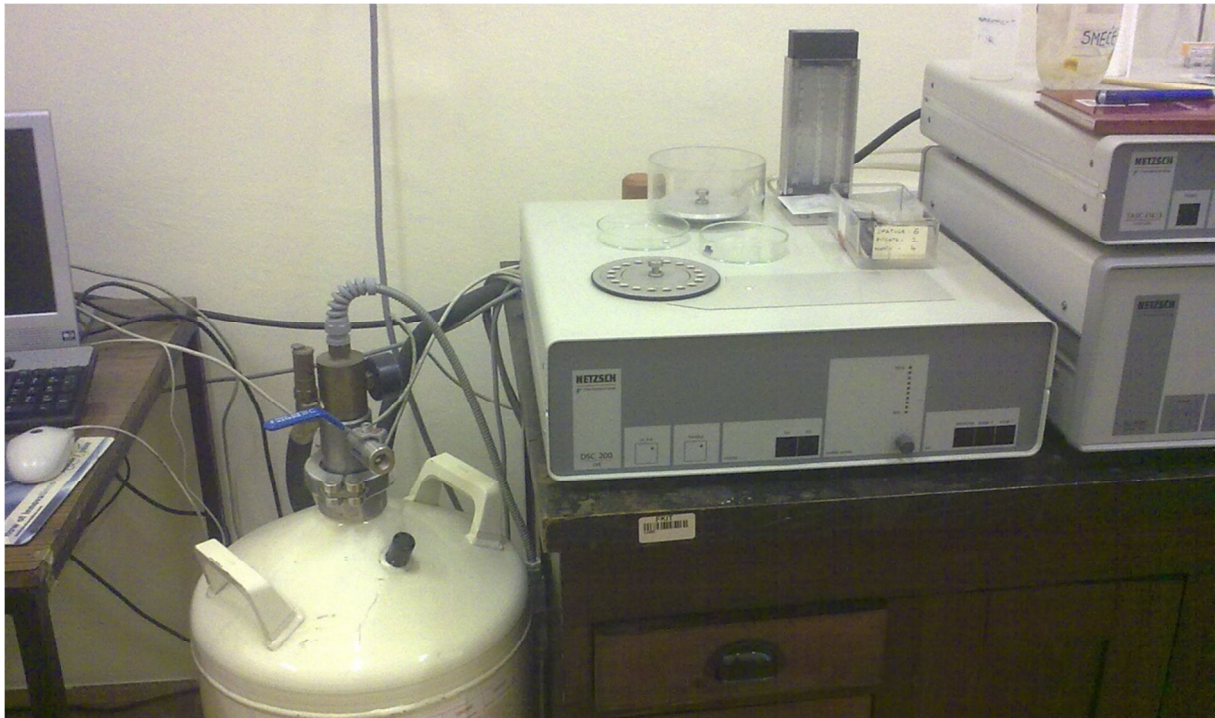
U svrhu karakterizacije površine NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) primijenjene su sljedeće analitičke tehnike (po jedan uzorak od svake vrste žice/eksperimentalnog stanja, kao što je navedeno u nastavku):

- pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (SEM/EDS) analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine žica nakon korozije u umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel) na uređajima: a) pretražni elektronski mikroskop naziva QUANTA 250 FEG (FEI Company, Eindhoven, Nizozemska) pri povećanju 2000 × i b) razlučujući rendgenski spektrometar naziva QUANTAX EDS (Bruker, Karlsruhe, Njemačka),
- rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) određen je fazni sastav pojedinih žica prije izlaganja korozivnim sredstvima na uređaju XRD6000 sa CuK $\alpha$  radijacijom (Shimadzu, Kjoto, Japan) prikazanom na slici 12; podaci su prikupljeni snimanjem u rasponu od 5-70° 2 $\theta$  na način skeniranja u koracima od 0,02° i vremenskim intervalima u trajanju od 0,6 s pri temperaturi od 25°C,



Slika 12. Uređaj XRD6000 sa  $\text{CuK}\alpha$  radijacijom (Shimadzu, Kjoto, Japan) za provođenje rendgenske difrakcijske analize (XRD).

- diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) opisane su promjene u strukturi pojedinih žica, tj. fazne pretvorbe izazvane promjenom temperature, na uređaju DSC 200 (Netzsch, Selb, Njemačka) koji je prikazan na slici 13; uzorak čini približno 40 mg žičanih lukova uloženi u aluminijske nosače (slika 14) i grijanih toplim zrakom u rasponu od  $-15$  do  $50$  °C, prosječnom brzinom od  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ ; hlađenje se odvija pod istim uvjetima, a prazan aluminijski nosač služi kao referenca.



Slika 13. Uređaj DSC 200 (Netzsch, Selb, Njemačka) za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC).



Slika 14. Uzorak žičanih lukova uloženi u aluminijske nosače za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC).

### 3.2.3. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica

Sva ispitivanja su provedena paralelno na tri uzorka [69, 99, 127]. Dinamika i mjerenje otpuštanja iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  je provedeno na uzorcima žičanih lukova dužine 10 cm i površine 2 cm<sup>2</sup>, uronjenih u 10 mL otopine umjetne sline i inkubiranih u vodenoj kupelji na 37 °C. Uzorci sline su skupljani nakon 3, 7, 14, 21 i 28 dana (72, 168, 336, 504 i 672 sata) u svrhu određivanja količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  [127]. Nakon navedenih vremenskih intervala, žičani lukovi su uronjeni u svježe pripravljenu umjetnu slinu kako bi se izbjegla zasićenost otopine [99]. U razmacima od jednog tjedna između promjena uzoraka sline, uzorci žičanih lukova su na 5 minuta uronjeni u Elmex gelée, MI Paste Plus i Mirafluor-k-gel, inkubirano na 37 °C u vodenoj kupelji. Nakon izlaganja profilaktičkim sredstvima, žice su isprane destiliranom vodom (dH<sub>2</sub>O) te uronjene u novu svježe pripremljenu otopinu umjetne sline. Ovakav protokol oponaša tjedno nanošenje fluoridnih remineralizacijskih sredstava, kao što je preporučeno za prevenciju bijelih točkastih lezija na zubima. Kontrolna skupina se sastojala od žičanih lukova namočenih samo u otopinu umjetne sline bez dodatnih profilaktičkih sredstava, a prema vremenskom tijeku usklađeno s ostalim ispitivanim skupinama [127]. Za svaki vremenski interval priređen je i uzorak s otopinom umjetne sline bez dodanog žičanog luka, koji je služio kao slijepa proba (negativna kontrola) pri mjerenjima. Otpušteni ioni  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  izmjereni su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (engleski *inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy* – ICP-OES) na uređaju Thermo Elemental “IRIS Intrepid II” XSP Duo, (Thermo Electron Corporation, Austin, SAD), prema parametrima opisanim u prijašnjim radovima [69, 127]. Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  je izražena u  $\mu\text{g cm}^{-2}$  [127]. Preko poznatih podataka o količini otpuštenih iona i dimnezijama žičanih lukova te prema prijašnjim proračunima Arndta i suradnika [120] napravljen je izračun prosječnih dnevnih količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  za svaku vrstu žičanog luka i eksperimentalno stanje [120, 127].

Dodatno, ispitan je utjecaj promjena pH sline (pri pH vrijednostima od 4,8, 5,1, 5,5 i 6,6) na otpornost na koroziju NiTi žica. Mjerenje količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  pri pH 4,8, 5,1, 5,5 i 6,6 služi za određivanje utjecaja pH pri istim vrijednostima fluorida (koji su određeni za svako sredstvo za remineralizaciju zuba zasebno). Mjerenje otpuštenih  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona mjereno je nakon 28 dana uronjenosti u umjetnu slinu različitih pH vrijednosti jer nije očekivano značajno odstupanje od linearnog

otpuštanja tijekom vremena i u količinama koje bi bile na razini detekcije uređaja za mjerenje kroz kraća vremenska razdoblja [47, 99, 120, 127].



### 3.2.4. Elektrokemijska ispitivanja

Korozijska otpornost NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) određeno je elektrokemijskim metodama (ciklička polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija) u simuliranom okolišu umjetne sline pri temperaturi od 37°C. Primjenom ovih metoda dobiveni su podaci o korozijskom potencijalu, gustoći korozijske struje, potencijalu pucanja pasivnog filma, potencijalu repasivacije i korozijskoj postojanosti NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) u umjetnoj slini prije i nakon izloženosti remineralizacijskim sredstvima (MI Paste Plus, Elmex gelée, Mirafluor-k-gel). Primjenom nedestruktivne tehnike, elektrokemijske impedancijske spektroskopije nakon kraćeg odnosno duljeg vremena izlaganja žice pojedinom mediju, ispitivana je postojanost zaštitnog površinskog sloja (nitrirana, rodirana, oksidni sloj na NiTi žicama bez prevlake). Analizom dobivenih impedancijskih spektara praćeno je dolazi li izlaganjem korozivnom mediju do pojave mikropukotina u površinskom sloju te penetracije medija do površine samog metala.

Sva ispitivanja provedena su paralelno na tri uzorka [46, 128]. Uzorci za elektrokorozijska testiranja priređeni su od raspolovljenih žičanih lukova, svaki dužine 50 mm. Izolacija distalnog ravnog kraja žičanog luka u dužini od 30 mm i ukupne površine od 60,96 mm<sup>2</sup> postignuta je pomoću izolacijskog sloja laka duljine 10 mm, ostavljajući mezijalnih 10 mm uzorka žičanog luka slobodnog za spajanje na potenciostat. Na tako pripremljeni uzorcima provedena su elektrokemijska mjerenja u umjetnoj slini pri temperaturi od 37°C. Korozijska mjerenja provedena su troelektrodom ćelijom spojenom na potenciostat Princeton Applied Research 263A (Ametek, Oak Ridge, SAD) i detektor frekvencije Princeton Applied Research 1025 (Ametek, Oak Ridge, SAD) [128]. Zasićena kalomel-elektroda i platinska žica korištene su kao referentna i protuelektroda, a uzorci žičanih lukova kao mjerna (radna) elektroda [37, 45, 128]. Slika 15 prikazuje žičani uzorak pripremljen za provođenje elektrokemijskih mjerenja.



Slika 15. Troelektrodna ćelija (lijevo) spojena je na potenciostat Princeton Applied Research 263A (Ametek, Oak Ridge, SAD) i detektor frekvencije Princeton Applied Research 1025 (Ametek, Oak Ridge, SAD) (desno).

Svi izmjereni potencijali odnose se na ZKE. Elektrokemijska testiranja sastoje se od tri dijela. Prvo, kroz dva sata se promatra potencijal otvorenog kruga (engleski *open circuit potential* – OCP) do postizanja stabilizacije OCP. Nadalje, pri stabiliziranom OCP-u provode se EIS mjerenja uz amplitudu pobude  $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$ . Impedancijska mjerenja provode se u rasponu frekvencije od  $100 \text{ kHz}$  do  $10 \text{ mHz}$ . Završno, skeniranje cikličkom polarizacijom započinje na  $-300 \text{ mV}$  vs OCP pa sve do potencijala u području gustoće struje do  $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ , nakon toga skeniranje kreće u obrnutom smjeru. Brzina skeniranja je  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Gustoća korozivne struje, korozivski potencijal, potencijal pucanja pasivnog filma i potencijal repasivacije kvantificiraju se iz dobivenih polarizacijskih krivulja. Iz analize rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobivaju se podaci koji objašnjavaju mehanizme samozaštite materijala stvaranjem oksidnog sloja odnosno stupanj zaštite koju pruža prevlaka te njihova postojanost [36, 37, 128].

### 3.3. Statistička obrada podataka

Za analizu utjecaja vrste prevlake na žicama na dinamiku otpuštanja iona NiTi žica i elektrokorozijske parametre korištena je analiza varijancije (ANOVA) i Student-Newman-Keuls post-hoc testovi. Snaga efekta kvantificirana je pomoću parcijalnog  $\eta^2$ . Odnos između ukupno otpuštenih količina metala, pH i koncentracije fluorida ispitan je Pearsonovim korelacijama. Stope otpuštanja iona ispitane su linearnim regresijskim modelima. Multipla regresijska analiza korištena je za modeliranje odnosa otpuštanja iona u ovisnosti o prediktorima vremenu, fluoridima i pH. Iz regresijske jednadžbe moguće je izračunati očekivano otpuštanje iona metala temeljem prediktora vremena, fluorida i pH vrijednosti. Za kontrolu problema multikolinearnosti rabio se faktor inflacije varijance (VIF) i tolerancija s graničnicima  $VIF \leq 4$  i tolerancija  $\geq 0.1$ . Koeficijent multiple korelacije  $R^2$  i prilagođeni  $R^2$  korišteni su kao mjera prikladnosti modela, odnosno udjela varijabiliteta otpuštanja iona koji model opisuje. Samostalni doprinos svakog prediktora u regresijskom modelu kvantificiran je pomoću semiparcijalnih regresijskih koeficijenata.

Statistički program IBM SPSS 22,0 (IBM Corp., Armonc, SAD) korišten je za statističku analizu uz razinu značajnosti  $p < 0,05$ .

## 4. REZULTATI

### 4.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline

Izmjerene pH vrijednosti remineralizacijskih sredstava su:

- a) MI Paste Plus 6,6
- b) Elmex gelée 5,5
- c) Mirafluor-k-gel 5,1.

Izmjerene vrijednosti koncentracije ukupnih fluorida u vodenoj otopini remineralizacijske paste prije filtriranja te slobodnih fluorida nakon filtriranja su prikazane u tablici 2. Razlika između slobodnih i deklariranih količina fluorida u remineralizacijskim sredstvima nije značajna, no kod Elmex geléea je blizu granice statističke značajnosti (MI Paste Plus,  $p=0,149$ ; Mirafluor-k-gel,  $p=0,927$ ; Elmex gelée,  $p=0,072$ ). U daljnjim analizama korištene su vrijednosti slobodnih fluorida za koje se smatralo da su odgovorni za kemijsku aktivnost.

Tablica 2. Izmjerene vrijednosti ukupnih i slobodnih fluoridnih iona u remineralizacijskim sredstvima

	medij	AS (ppm)	SD (ppm)
<b>slobodni fluoridi</b>	MI Paste Plus	816,4	63,2
	Mirafluor-k-gel	6171,1	354,2
	Elmex gelée	11273,3	605,3
<b>ukupni fluoridi</b>	MI Paste Plus	848,2	70,7
	Mirafluor-k-gel	6068,9	269,8
	Elmex gelée	11520,0	144,2
<b>razlika deklaracija-slobodni fluoridi</b>	MI Paste Plus	83,6	63,2
	Mirafluor-k-gel	-21,1	354,2
	Elmex gelée	1226,7	605,3

AS, aritmetička sredina; SD, standardna devijacija; ppm, dio na milijun

Prema podacima o koncentraciji slobodnih fluorida, pH vrijednostima otopina i disocijacijskoj konstanti HF uvršenima u formulu 9, izračunate su koncentracije fluorovodične kiseline u pastama za remineralizaciju cakline korištenim u ovom istraživanju (tablica 3).

Tablica 3. Koncentracije fluorovodične kiseline u profilaktičkim pastama, prema izmjerenim pH vrijednostima

medij	slobodni fluoridi (ppm)	pH	HF (ppm)
MI Paste Plus	848,2	6,6	<b>0,32</b>
Mirafluor-k-gel	6068,9	5,1	<b>71,31</b>
Elmex gelée	11520	5,5	<b>53,88</b>

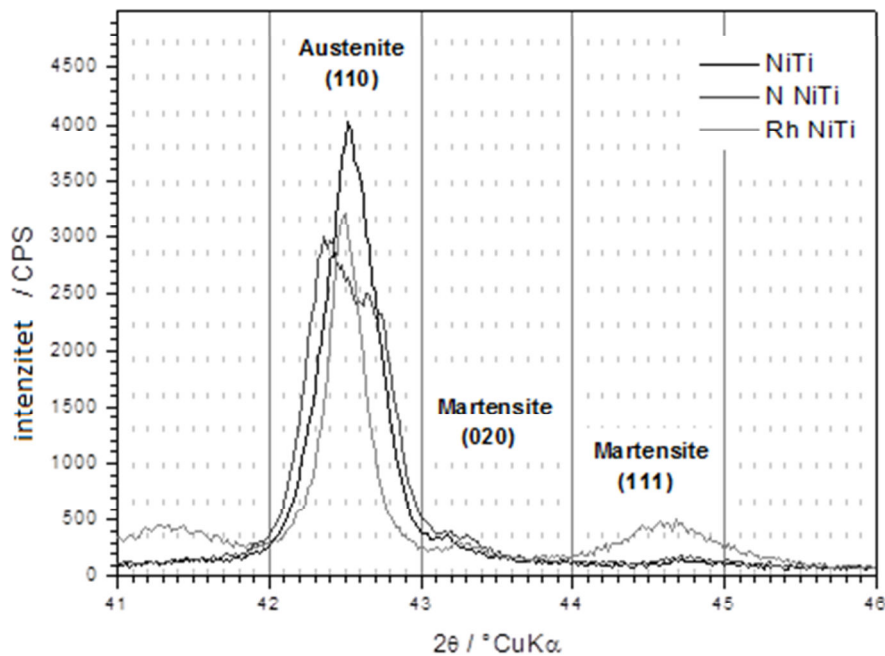
## **4.2. Karakterizacija NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana)**

### **4.2.1. Kemijski sastav**

Kod sve tri vrste žica utvrđen je podjednak osnovni kemijski sastav od nikla (50–51 maseni %) i titana (49–50 maseni %) Na uzorku NiTi žice prevučene rodijem pronađeno je zlato u 0,123mm tankom sloju (0,28%), dok uređaj ne može detektirati rodij. Proizvođač deklarira 0,5mm tanki sloj rodija i zlata na površini žica prevučenih plemenitom prevlakom. Postojanje i debljinu nitridnog sloja nije bilo moguće odrediti, a proizvođač deklarira „djelić milimetra“ tanki sloj titan-nitrida. Proizvođač nije deklarirao kojim metodama su rađene prevlake, niti na višestruke upite nije davao pojašnjenja opravdavajući se proizvodnom tajnom.

#### 4.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza

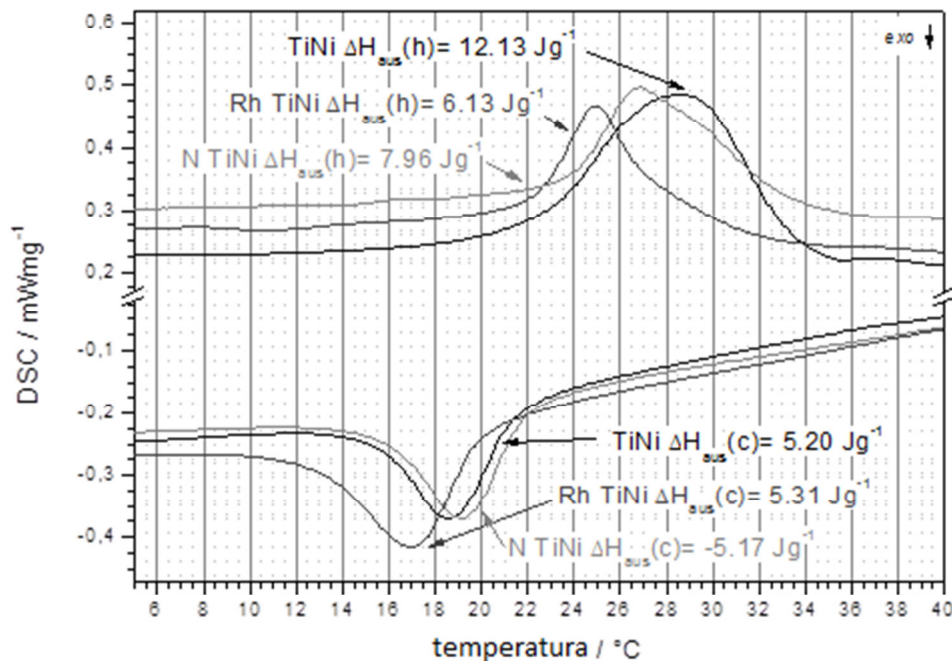
Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) određen je fazni sastav NiTi žica bez i s prevlakama (nitrirana, rodirana) prije izlaganja korozivnim sredstvima, kako bi se ispitala mogućnost da je proces oblaganja žice u proizvodnji mogao utjecati na promjenu kristalne rešetke ispitivanih žica. Utvrđeno je da su sve tri vrste žica u dominantno austenitnom strukturnom obliku, samo rodirana NiTi ima tragove martenzitne strukture u stanju kako su isporučene od proizvođača (slika 16).



Slika 16. Fazni sastav NiTi žica (NiTi, neobložena NiTi; RhNiTi, rodirana NiTi; NNiTi, nitrirana NiTi) prije izlaganja korozivnim sredstvima određen rendgenskom difrakcijskom analizom. Os y prikazuje intenzitet rendgenskih zraka, a os x kuteve.

### 4.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) opisane su promjene u strukturi izazvane promjenom temperature. Temperaturni raspon unutar kojeg se događaju transformacije kristalne rešetke je između 17°C i 29°C. Nema značajnog odstupanja u transformaciji kristalne rešetke između sve tri vrste žica.

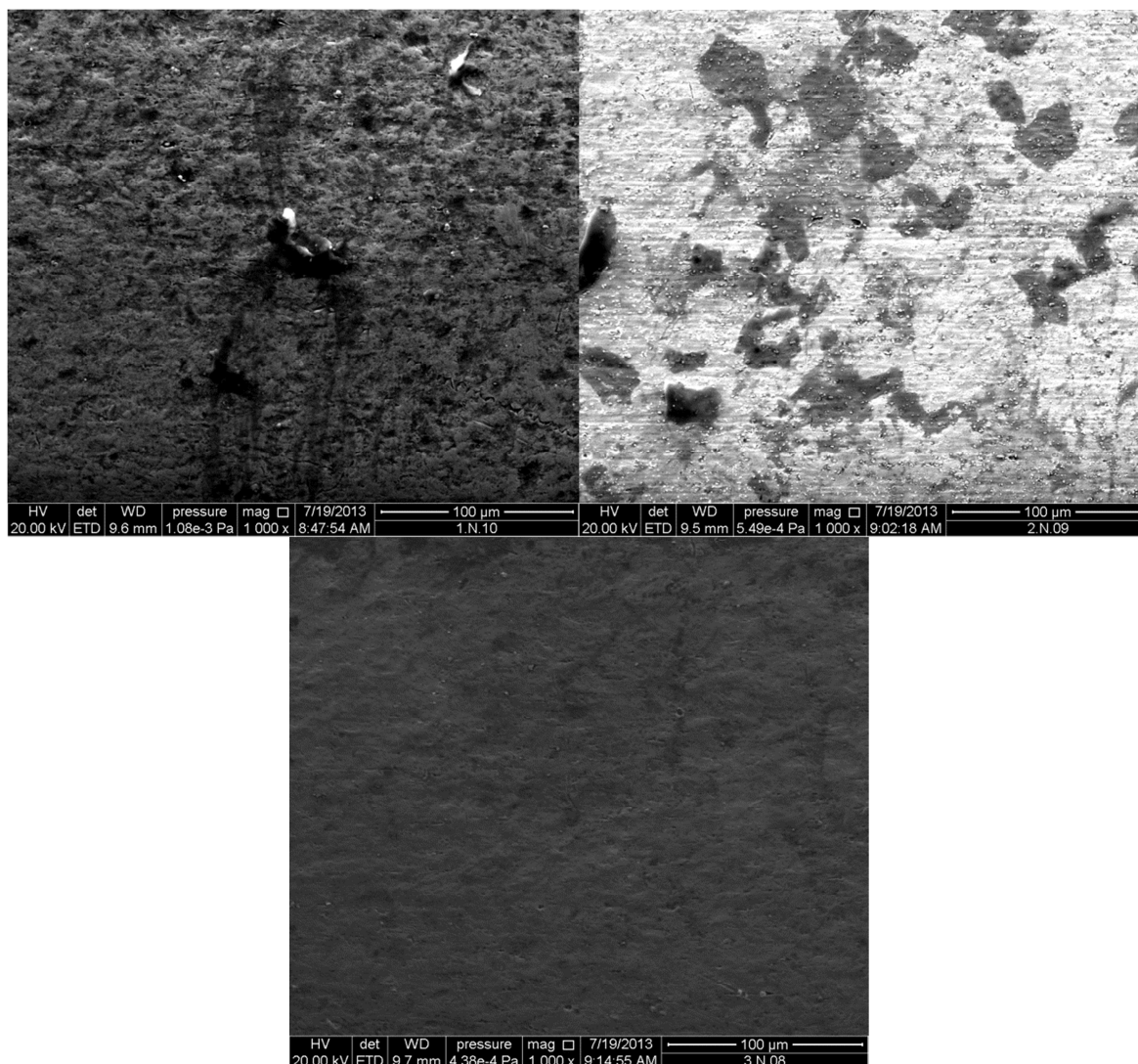


Slika 17. Promjene u strukturi izazvane promjenom temperature NiTi žica (TiNi, neobložena NiTi; RhTiNi, rodirana NiTi; NTiNi, nitrirana NiTi) prije izlaganja korozivnim sredstvima određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Gornje krivulje prikazuju transformaciju kristalne rešetke pri zagrijavanju, a donje krivulje pri hlađenju. Vertikalna os prikazuje energiju zagrijavanja, a horizontalna temperaturu.



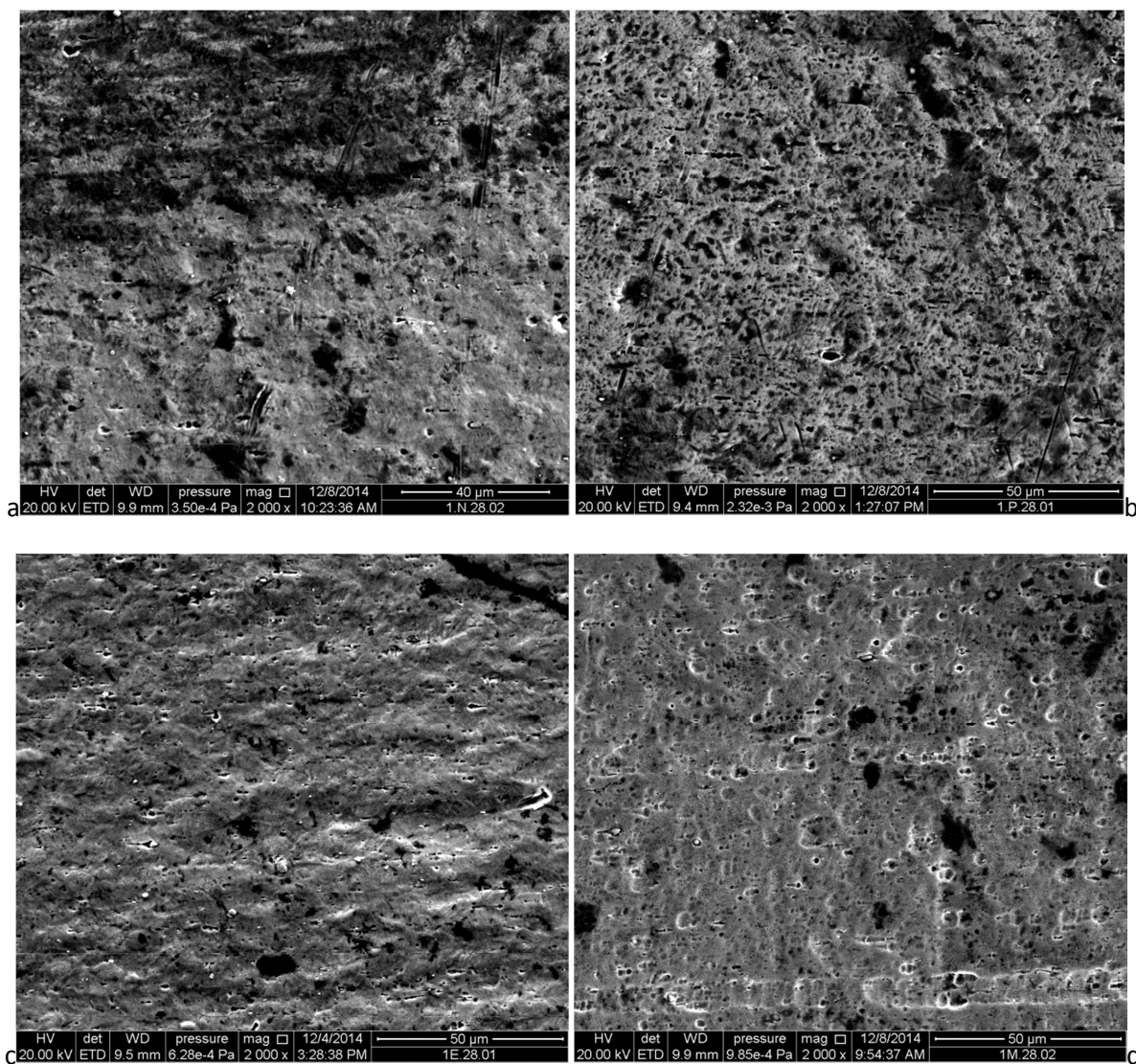
#### 4.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Karakterizacija površine NiTi, NNTi i RhNiTi žica u stanju kako su isporučene od proizvođača pri povećanju 1000 × prikazana je na slici 18.



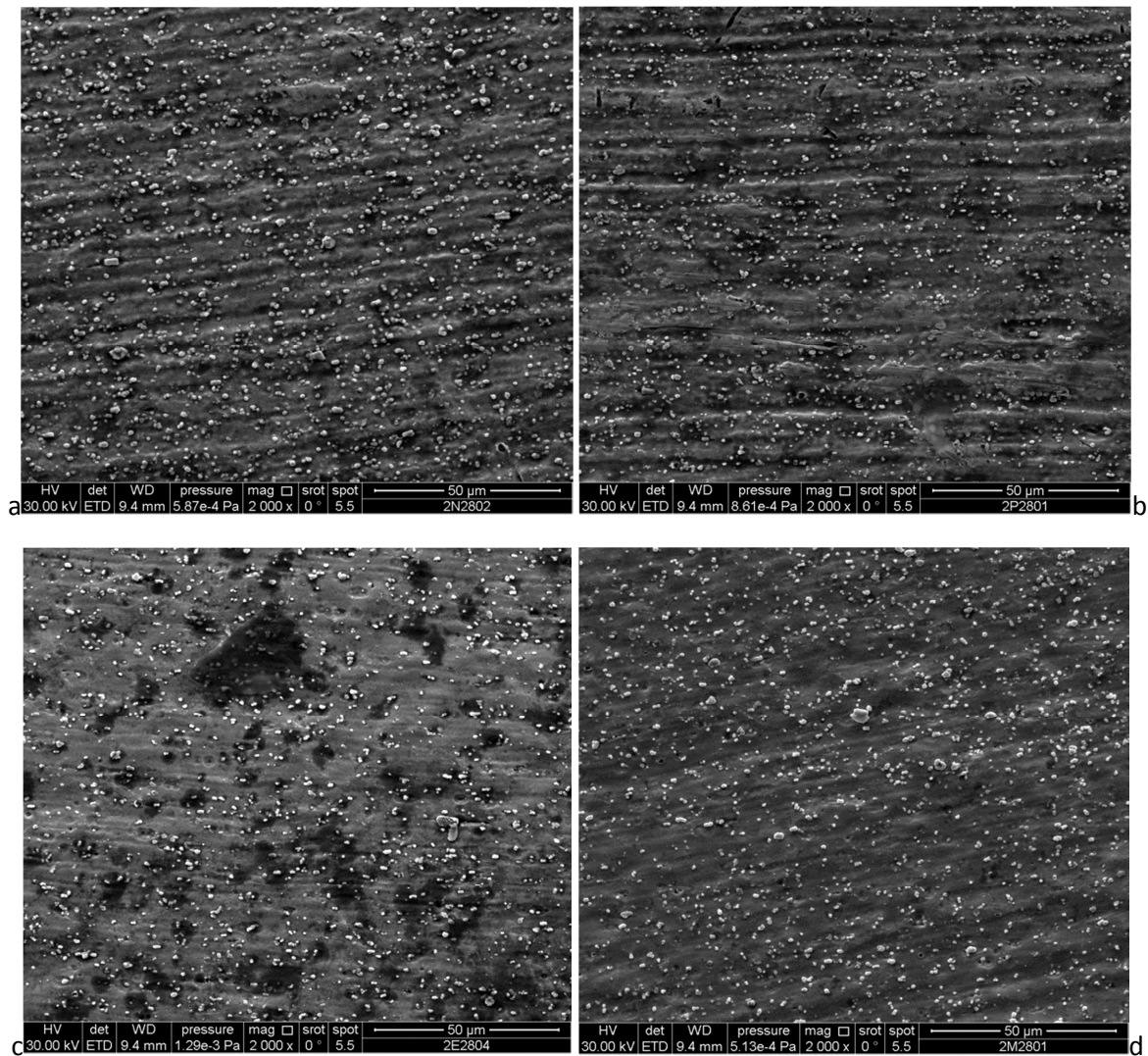
Slika 18. Karakterizacija površine NiTi žica pretražnom elektronskom mikroskopijom: neobložena NiTi (gore lijevo); rodirana NiTi (gore desno); nitrirana NiTi (dolje) u stanju kako su isporučene od proizvođača pri povećanju 1000 ×.

Karakterizacija površine neobloženih NiTi žica nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana pri povećanju 2000 × prikazana je na slici 19.



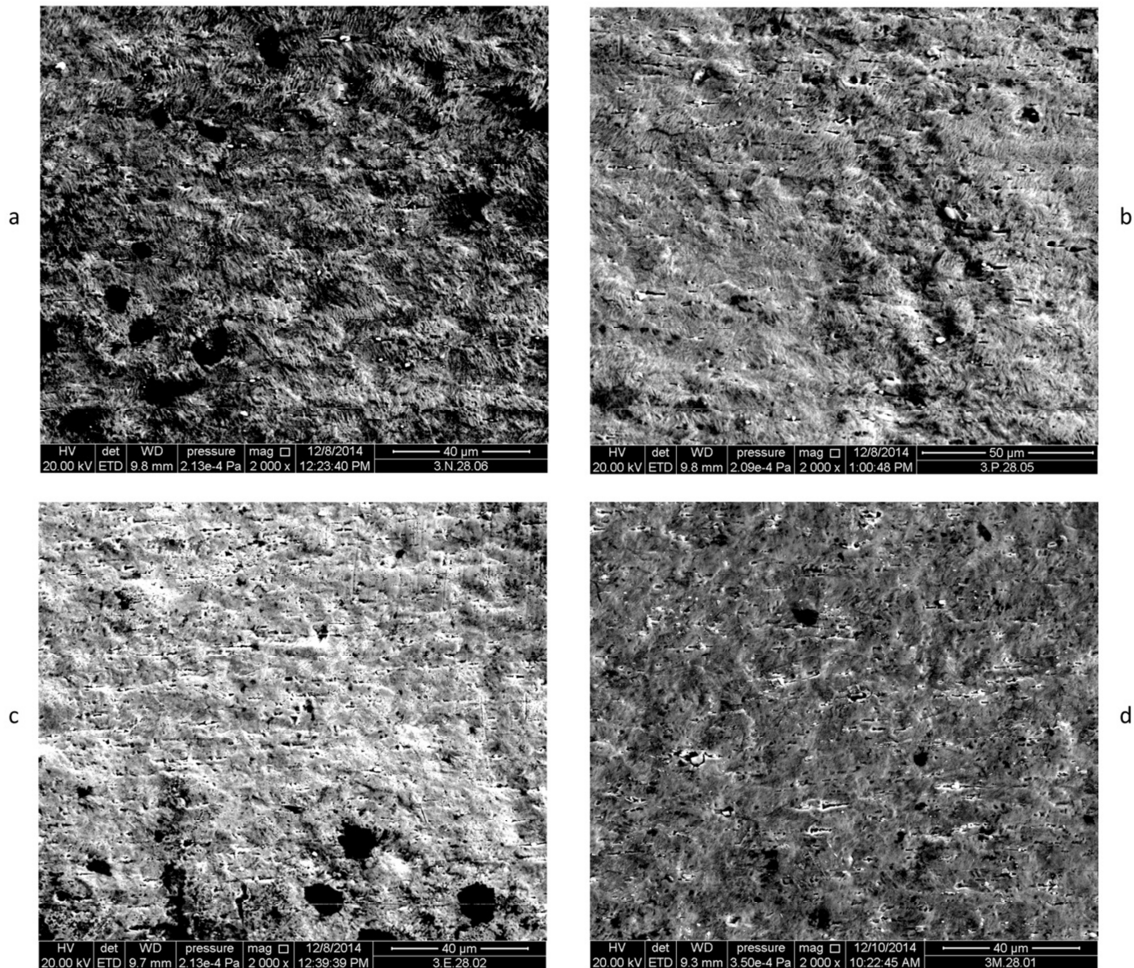
Slika 19. Karakterizacija površine neobloženih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geléeu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000 ×.

Karakterizacija površine rodiranih NiTi žica nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana pri povećanju 2000 × prikazana je na slici 20.



Slika 20. Karakterizacija površine rodiranih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geléeu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000 ×.

Karakterizacija površine nitriranih NiTi žica nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana pri povećanju 2000 × prikazana je na slici 21.



Slika 21. Karakterizacija površine nitriranih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geléeu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000 ×.

#### 4.2.5. Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

Elementni sastav površine ispitivanih NiTi žica u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana prikazan je u tablicama 4, 5 i 6.

Tablica 4. Elementni sastav površine neobloženih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

medij	elementni sastav, maseni udio (%)			
	nikal	titan	ugljik	kisik
BI	53	47		
US	52,84	44,23	2,71	0,22
Mirafluor	51,85	43,53	4,28	0,34
MIPaste	52,98	43,04	3,98	
Elmex	54,38	43,97	1,65	

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MIPaste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel

Tablica 5. Elementni sastav površine rodiranih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

elementni sastav, maseni udio (%)						
medij	nikal	titan	rodij	zlato	ugljik	kisik
BI	11,3	10,4	33,7	44,6		
US	12,21	5,63	28,40	46,19	5,47	2,1
Mirafluor	5,53	0	35,76	55,21		3,5
MIPaste	10,31	6,22	32,99	43,3	5,58	1,6
Elmex	9,01	5,57	29,08	50,5	4,47	1,37

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MIPaste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel

Tablica 6. Elementni sastav površine nitriranih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

elementni sastav, maseni udio (%)					
medij	nikal	titan	ugljik	kisik	dušik
BI	52,3	46,8			0,9
US	51,74	44,51	3,75		
Mirafluor	49,96	42,68	7,36		
MIPaste	52,04	44,74	3,22		
Elmex	49,71	41,81	7,29	1,19	

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MIPaste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel

Na površini rodiranih žica uglavnom se detektira zlato i rodij. Dušik na površini nitriranih NiTi žica uglavnom nije zabilježen, jer ga uređaj teško detektira.

#### **4.2.6. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica**

##### **4.2.6.1. Utjecaj profilaktičkih sredstava na otpuštanje iona**

Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  po jedinici površine za svaku vrstu žičanog luka, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana prikazana je u tablicama 7, 8 i 9. Vidljivo je veliko raspršenje podataka te da vrsta medija uglavnom utječe na otpuštanje iona nikla kod neobložene i nitrirane, no manje kod rodirane žice.

Tablica 7. Količina otpuštenih iona Ni<sup>2+</sup> po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za neobloženu NiTi

medij	AS (SD) / Ni <sup>2+</sup> μgcm <sup>-2</sup>				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,38 (0,22) <sup>a</sup>	0 (0) <sup>a</sup>	0,19 (0,07) <sup>a</sup>	0,08 (0,07) <sup>a</sup>	0,17 (0,12) <sup>a</sup>
MI Paste	0,55 (0,28) <sup>a</sup>	0 (0) <sup>a</sup>	0,12 (0,03) <sup>a</sup>	0,24 (0,09) <sup>a</sup>	0,33 (0,11) <sup>a</sup>
Elmex	5,97 (1,67) <sup>c</sup>	1,82 (0,69) <sup>b</sup>	4,18 (0,58) <sup>b</sup>	5,92 (0,64) <sup>c</sup>	14,75 (7,64) <sup>a, b</sup>
Mirafluor	2,76 (0,42) <sup>b</sup>	1,77 (0,54) <sup>b</sup>	5,11 (0,87) <sup>b</sup>	4,36 (1,27) <sup>b</sup>	28,26 (12,33) <sup>b</sup>
p	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,004
η <sup>2</sup>	0,908	0,865	0,966	0,951	0,795

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta

<sup>a, b, c</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova



Tablica 8. Količina otpuštenih iona Ni<sup>2+</sup> po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za rodiranu NiTi

medij	AS (SD) / Ni <sup>2+</sup> μgcm <sup>-2</sup>				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	22,00 (38,06)	11,30 (19,15)	0,66 (0,55)	9,91 (16,96)	0,27 (0,25) <sup>a</sup>
MI Paste	13,10 (22,67)	0,30 (0,17)	1,02 (1,32)	14,88 (25,52)	0,12 (0,06) <sup>a</sup>
Elmex	0,11 (0,12)	0,16 (0,05)	0,28 (0,14)	0,13 (0,05)	1,11 (0,51) <sup>b</sup>
Miraflor	0,23 (0,17)	0,21 (0,06)	0,23 (0,01)	0,28 (0,05)	0,15 (0,09) <sup>a</sup>
p	0,580	0,439	0,533	0,585	0,009
η <sup>2</sup>	0,207	0,274	0,228	0,205	0,748

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraflor, Miraflor-k-gel; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta

<sup>a, b</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Tablica 9. Količina otpuštenih iona Ni<sup>2+</sup> po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za nitriranu NiTi

medij	AS (SD) / Ni <sup>2+</sup> μgcm <sup>-2</sup>				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,16 (0,08) <sup>a</sup>	0,10 (0,03) <sup>a</sup>	0,07 (0,07) <sup>a</sup>	0,15 (0,07) <sup>a</sup>	0,15 (0,08) <sup>a</sup>
MI Paste	0,35 (0,10) <sup>a</sup>	0,18 (0,03) <sup>a</sup>	0,14 (0,15) <sup>a</sup>	0,05 (0,04) <sup>a</sup>	0,25 (0,20) <sup>a</sup>
Elmex	2,64 (0,36) <sup>b</sup>	2,30 (1,59) <sup>a, b</sup>	3,86 (3,25) <sup>a</sup>	3,20 (1,78) <sup>a</sup>	16,90 (5,82) <sup>b</sup>
Mirafluor	3,03 (0,09) <sup>c</sup>	4,03 (1,30) <sup>b</sup>	9,36 (4,57) <sup>b</sup>	7,28 (2,20) <sup>b</sup>	24,39 (9,69) <sup>b</sup>
p	<0,001	0,004	0,011	0,001	0,002
η <sup>2</sup>	0,985	0,791	0,733	0,867	0,840

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta

<sup>a, b, c</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Tablica 10. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za neobloženu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerenja otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent beta	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalna	udio
konstanta	-24,24	8,768					
dan	0,592	0,105	0,536	<0,001	0,536	0,565	0,536
pH	4,513	1,535	0,281	0,004	0,294	0,336	0,279
F (ppm)	0	0	-0,119	0,217	-0,149	-0,149	-0,118

$R=0,622$ ;  $R^2=0,387$ ; prilagođeni  $R^2=0,360$ ;  $p<0,001$

Tablica 11. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za rodiranu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerena otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent beta	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalna	udio
konstanta	68,004	21,565					
dan	0,589	0,258	0,252	0,025	0,252	0,267	0,252
pH	-11,196	3,774	-0,329	0,004	-0,321	-0,338	-0,327
F (ppm)	0	0,001	-0,078	0,485	-0,042	-0,085	-0,077

$R=0,415$ ;  $R^2=0,172$ ; prilagođeni  $R^2=0,136$ ;  $p=0,005$

Tablica 12. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za nitriranu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerena otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent beta	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalna	udio
konstanta	-10,939	10,444					
dan	0,633	0,125	0,519	<0,0001	0,519	0,523	0,519
pH	1,912	1,828	0,108	0,299	0,113	0,126	0,107
F (ppm)	0	0	-0,049	0,634	-0,061	-0,058	-0,049

R=0,534; R<sup>2</sup>=0,285; prilagođeni R<sup>2</sup>=0,254; p<0,001

Regresijske analize ukazuju da je moguće predvidjeti količinu otpuštenih iona nikla u 28-dnevnom periodu ekspozicije u svakom tipu žičanog luka temeljem linearnog modela koji istovremeno kontrolira varijable trajanje ekspozicije (kratica „dan“ u tablici), pH i koncentraciju slobodnih fluorida u medijima. Iako su statistički značajni, modeli imaju malu prediktivnu vrijednost od 17-39%. Najveća prediktivna vrijednost je kod nitrirane, a najmanja kod rodirane žice. Trajanje ekspozicije i pH su značajni prediktori kod neobložene i rodirane NiTi žice, no ne i koncentracija slobodnih fluorida. Kod nitrirane značajni prediktor je samo dan, ali ne i pH i koncentracija slobodnih fluorida.

Kod neobložene žice povećanje vremene ekspozicije i pH inducira veće otpuštanje iona nikla, a dan je značajniji prediktor od pH. Samostalni doprinos vremena ekspozicije objašnjenju varijabiliteta otpuštanja nikla je 28.5%, a pH 7.8%. Iz predikcijske jednadžbe  $Ni = -24,2 + 0,6 \times \text{dan} + 4,5 \times \text{pH} + F$  je vidljivo da ako se poveća ekspozicija za 1 dan, a pH i fluoridi ostaju jednaki količina otpuštenog nikla povećat će se za 0,6  $\mu\text{g}$ . Ako se pH poveća za jedan, a fluoridi ostanu isti i ne produži se ekspozicija doći će do povećanja otpuštenog nikla za 4,5  $\mu\text{g}$ .

Kod rodirane žice je pH značajniji prediktor te pad pH i povećanje vremena ekspozicije induciraju veće otpuštanje iona nikla.

Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine za svaku vrstu žičanog luka, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana prikazana je u tablicama 13, 14 i 15. Vidljivo je da vrsta medija uglavnom utječe na otpuštanje iona titana kod neobložene i nitrirane, no ne kod rodirane žice.

Tablica 13. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za neobloženu NiTi

medij	AS (SD) / $Ti^{4+} \mu g cm^{-2}$				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,24 (0,11)	0 (0)	0,08 (0,13) <sup>a</sup>	0,02 (0,03) <sup>a</sup>	0 (0) <sup>a</sup>
MI Paste	1,00 (1,41)	0,15 (0,24)	0,21 (0,14) <sup>a</sup>	0,09 (0,05) <sup>a</sup>	0,39 (0,09) <sup>b</sup>
Elmex	1,56 (1,41)	0,56 (0,56)	0,11 (0,05) <sup>a</sup>	0,32 (0,11) <sup>b</sup>	0,32 (0,11) <sup>b</sup>
Miraf fluor	1,68 (1,11)	0,27 (0,12)	1,04 (0,12) <sup>b</sup>	0,78 (0,07) <sup>c</sup>	1,09 (0,24) <sup>c</sup>
p	0,444	0,235	<0,001	<0,001	<0,001
$\eta^2$	0,271	0,395	0,948	0,961	0,925

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraf fluor, Miraf fluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b, c</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Tablica 14. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za rodiranu NiTi

medij	AS (SD) / $Ti^{4+} \mu g cm^{-2}$				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,60 (1,03)	0,13 (0,22)	0,02 (0,04)	0,15 (0,23)	0,04 (0,05)
MI Paste	0,85 (0,96)	0,16 (0,05)	0,87 (0,98)	0,31 (0,47)	0,07 (0,10)
Elmex	0,42 (0,24)	0,27 (0,25)	0,30 (0,27)	0,04 (0,04)	0 (0)
Miraf fluor	0,28 (0,14)	0,48 (0,69)	0,02 (0,04)	0,05 (0,04)	0 (0)
p	0,788	0,678	0,338	0,584	0,351
$\eta^2$	0,117	0,164	0,328	0,205	0,321

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraf fluor, Miraf fluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

Tablica 15. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za nitriranu NiTi

medij	AS (SD) / $Ti^{4+}$ $\mu gcm^{-2}$				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0 (0) <sup>a</sup>	0 (0) <sup>a</sup>	0 (0) <sup>a</sup>	0 (0)	0 (0) <sup>a</sup>
MI Paste	0,66 (0,17) <sup>b</sup>	0,06 (0,09) <sup>a</sup>	0,50 (0,37) <sup>a, b</sup>	0 (0)	0,23 (0,19) <sup>a</sup>
Elmex	0,35 (0,35) <sup>a, b</sup>	0,12 (0,07) <sup>a</sup>	0,21 (0,14) <sup>a</sup>	0,44 (0,54)	0,86 (0,26) <sup>a, b</sup>
Mirafluor	0,64 (0,13) <sup>b</sup>	0,38 (0,13) <sup>b</sup>	1,21 (0,69) <sup>b</sup>	0,69 (0,14)	2,01 (1,23) <sup>b</sup>
p	0,014	0,003	0,026	0,038	0,019
$\eta^2$	0,717	0,811	0,665	0,632	0,694

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova



Tablice 16, 17 i 18 donosi modele za multiplu linearnu regresiju otpuštanja iona titana za neobloženu, rodiranu i nitriranu NiTi uz kontrolu parametara trajanja ekspozicije (u danima), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (ppm).

Tablica 16. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za neobloženu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent B	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalne	udio
konstanta	-2,411	1,3		0,068			
dan	0,073	0,016	0,477	<0,001	0,477	0,493	0,477
pH	0,507	0,228	0,229	0,029	0,215	0,261	0,228
F (ppm)	$3,89 \times 10^{-5}$	0	0,128	0,216	0,104	0,150	0,128

$R=0,539$ ;  $R^2=0,290$ ; prilagođeni  $R^2=0,259$ ;  $p<0,001$

Tablica 17. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za rodiranu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalne	udio
konstanta	-0,115	0,735		0,877			
dan	0,046	0,009	0,509	<0,001	0,509	0,535	0,509
pH	0,030	0,129	0,023	0,816	-0,011	0,028	0,023
F (ppm)	$5,58 \times 10^{-5}$	0	0,31	0,002	0,308	0,359	0,309

$R=0,595$ ;  $R^2=0,354$ ; prilagođeni  $R^2=0,326$ ;  $p<0,001$

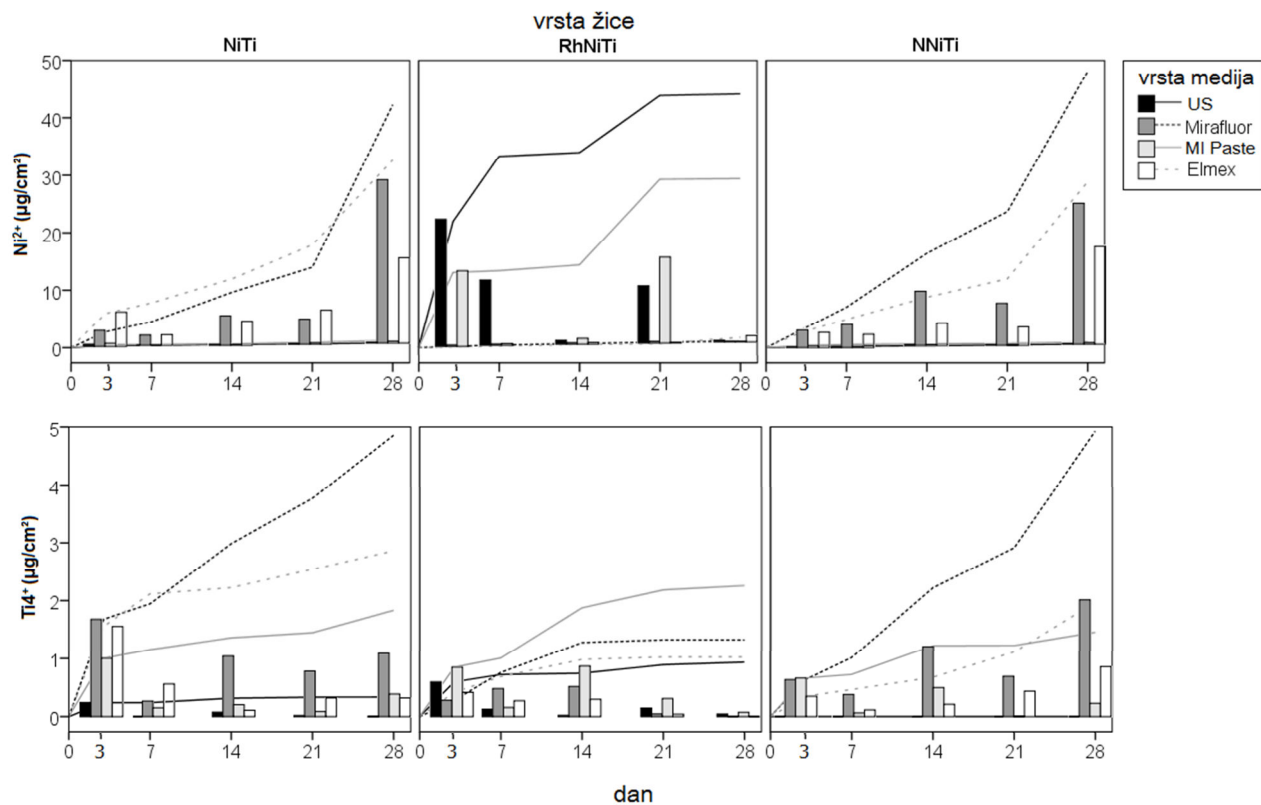
Tablica 18. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za nitriranu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

varijabla	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p	korelacije		
					nultog reda	parcijalne	udio
konstanta	-0,675	0,991		0,499			
dan	0,068	0,012	0,55	<0,0001	0,550	0,569	0,550
pH	0,081	0,174	0,045	0,644	0,017	0,056	0,045
F (ppm)	$6,29 \times 10^{-5}$	0	0,257	0,010	0,252	0,306	0,256

$R=0,606$ ;  $R^2=0,368$ ; prilagođeni  $R^2=0,340$ ;  $p<0,001$

Razlike u prediktivnim vrijednostima regresija za modeliranje otpuštanja titana su manje nego kod nikla i kreću se u rasponu od 29% za neobloženu do 37% za nitriranu žicu. pH je prediktor kod neobložene, a koncentracija slobodnih fluorida kod rodirane i nitrirane. Njihovim porastom raste i količina otpuštenih iona titana.

Grafički prikaz otpuštanja iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  u mjerenim intervalima (stupci) i kumulativno (linije) prikazan je na slici 22.



Slika 22. Grafički prikaz otpuštanja iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  u mjerenim intervalima (stupci) i kumulativno (linije). NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; y, količina otpuštenih  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona (u  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ); x, vrijeme (u danima).

Razlike između sve tri vrste NiTi žica za ukupne količine otpuštenih iona nikla i titana po jedinici površine unutar istog medija prikazane su u tablicama 19, 20, 21 i 22. Vidljivo je veliko raspršenje podataka te da rodirana žica uglavnom otpusti manje iona nikla i titana od ostalih tipova žica u Elmexu i Mirafluoru, a više od njih u MI Paste i samoj slini. Razlike između neobložene i nitrirane žice uglavnom su male.

Tablica 19. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline

<b>vrsta žice</b>	<b>AS(SD)/ Ni<sup>2+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>	<b>AS(SD)/ Ti<sup>4+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>
NiTi	0,82 (0,31)	0,34 (0,25)
RhNiTi	44,14 (48,98)	0,93 (1,15)
NNiTi	0,61 (0,12)	0,00 (0,00)
p	0,176	0,306
η <sup>2</sup>	0,440	0,326

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta; AS, aritmetička sredina; SD, standardna devijacija

Tablica 20. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne slinje i MI Paste Plus

<b>vrsta žice</b>	<b>AS(SD)/ Ni<sup>2+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>	<b>AS(SD)/ Ti<sup>4+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>
NiTi	1,24 (0,29) <sup>a</sup>	1,83 (1,31)
RhNiTi	29,42 (22,96) <sup>b</sup>	2,26 (1,35)
NNiTi	0,97 (0,17) <sup>a</sup>	1,45 (0,48)
p	0,062	0,695
η <sup>2</sup>	0,603	0,114

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNTi, nitrirana NiTi žica; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta; AS, aritmetička sredina; SD, standardna devijacija

<sup>a, b</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Tablica 21. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne slinje i Mirafluor-k-gela

<b>vrsta žice</b>	<b>AS(SD)/ Ni<sup>2+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>	<b>AS(SD)/ Ti<sup>4+</sup> μgcm<sup>-2</sup></b>
NiTi	42,26 (13,45) <sup>a</sup>	4,86 (1,46)
RhNiTi	1,10 (0,19) <sup>b</sup>	1,32 (1,02)
NNiTi	48,09 (12,45) <sup>a</sup>	4,93 (1,84)
p	0,003	0,039
η <sup>2</sup>	0,854	0,660

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNTi, nitrirana NiTi žica; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta; AS, aritmetička sredina; SD, standardna devijacija

<sup>a, b</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Tablica 22. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline i Elmex geléea

vrsta žice	AS(SD)/ Ni <sup>2+</sup> μgcm <sup>-2</sup>	AS(SD)/ Ti <sup>4+</sup> μgcm <sup>-2</sup>
NiTi	32,65 (7,08) <sup>a</sup>	2,86 (1,05) <sup>a</sup>
RhNiTi	1,78 (0,63) <sup>b</sup>	1,02 (0,28) <sup>b</sup>
NNiTi	28,88 (9,91) <sup>a</sup>	1,97 (0,11) <sup>a, b</sup>
p	0,003	0,033
η <sup>2</sup>	0,851	0,680

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; p, razina statističke značajnosti; η<sup>2</sup>, snaga efekta; AS, aritmetička sredina; SD, standardna devijacija

<sup>a, b</sup> grupe koje dijele isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem Student-Newman-Keuls post-hoc testova

Pearsonovim korelacijama utvrđena je korelacija između otpuštenih iona nikla i titana s pH profilaktičkih pasta, koncentracijom slobodnih fluoridnih iona i HF zasebno za neobloženu, rodiranu i nitriranu NiTi (tablice 23, 24 i 25).

Tablica 23. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za neobloženu NiTi procijenjena Pearsonovim korelacijama

	Ti <sup>4+</sup> (μg/cm <sup>2</sup> )	pH	slobodni F (ppm)	HF (ppm)
Ni <sup>2+</sup> (μg/cm <sup>2</sup> )	0,873*	-0,302	0,752*	0,948*
Ti <sup>4+</sup> (μg/cm <sup>2</sup> )		-0,302	0,506	0,797*
pH			-0,108	-0,325
slobodni F (ppm)				0,787*

\* statistički značajne korelacije na razini p<0,05

Tablica 24. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za rodiranu NiTi procijenjenja Pearsonovim korelacijama

	Ti <sup>4+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	pH	slobodni F (ppm)	HF (ppm)
Ni <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	0,394	0,130	-0,555	-0,605*
Ti <sup>4+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )		0,481	-0,207	-0,187
pH			-0,108	-0,325
slobodni F (ppm)				0,787*

\* statistički značajne korelacije na razini p<0,05

Tablica 25. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za nitriranu NiTi procijenjenja Pearsonovim korelacijama

	Ti <sup>4+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	pH	slobodni F (ppm)	HF (ppm)
Ni <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	0,850*	-0,324	0,652*	0,940*
Ti <sup>4+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )		-0,070	0,396	0,788*
pH			-0,108	-0,325
slobodni F (ppm)				0,787*

\* statistički značajne korelacije na razini p<0,05

Kumulativna količina otpuštenih iona nikla značajnije je korelirala s koncentracijom HF u medijima nego s koncentracijom slobodnih fluorida i pH u sva tri tipa žica (Tablice 11-13). U neobložene i rodirane veća koncentracija HF povezana je većim otpuštanjem nikla. No rodirana žica se ponaša suprotno i veća koncentracija HF inducira manje otpuštanje nikla. Korelacija s niklom je u svih tipova žica jača nego s titanom, u neobložene i nitrirane je pozitivna i značajna, a u rodirane nije značajna. Također u rodirane je korelacija titana slabija s koncentracijom HF nego slobodnih fluorida i pH.



U korelaciju su uključena po tri mjerenja otpuštenih iona za tri fluoridna preparata i samo umjetnu slinu, a relativno mali uzorak po tipu žice (N=12) je razlog što neki visoki korelacijski koeficijenti nisu statistički značajni.

Tablica 26. Linearna regresija za predviđanje količine kumulativno otpuštenih iona nikla u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p
NiTi	konstanta	0,970	2,757		
	HF (ppm)	0,582	0,062	0,948	<0,001
RhNiTi	konstanta	36,266	10,170		
	HF (ppm)	-0,547	0,228	-0,605	0,037
NNiTi	konstanta	0,110	3,180		
	HF (ppm)	0,622	0,071	0,940	<0,001

NiTi:  $R=0,948$ ;  $R^2=0,899$ ; prilagođeni  $R^2=0,889$ ;  $p<0,001$

RhNiTi:  $R=0,605$ ;  $R^2=0,366$ ; prilagođeni  $R^2=0,303$ ;  $p=0,037$

NNiTi:  $R=0,940$ ;  $R^2=0,884$ ; prilagođeni  $R^2=0,873$ ;  $p<0,001$

Iako su regresijski modeli za predikciju otpuštanja iona nikla u ovisnosti o koncentraciji HF značajni za sve tri vrste žica, predikcijska snaga je vrlo velika za neobloženu (90%) i nitriranu (88%) NiTi žicu, u odnosu prema rodiranoj NiTi (37%). Porastom koncentracije HF raste otpuštanje iona nikla iz neobložene i nitrirane NiTi, dok je kod rodirane NiTi odnos između koncentracije HF i otpuštenih iona nikla obrnuto proporcionalan (tablica 26).

Tablica 27. Linearna regresija za predviđanje količine kumulativno otpuštenih iona titana u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p
NiTi	konstanta	0,992	0,505		
	HF (ppm)	0,047	0,011	0,797	0,002
RhNiTi	konstanta	1,568	0,433		
	HF (ppm)	-0,006	0,010	-0,187	0,561
NNiTi	konstanta	0,570	0,533		
	HF (ppm)	0,048	0,012	0,788	0,002

NiTi:  $R=0,797$ ;  $R^2=0,636$ ; prilagođeni  $R^2=0,599$ ;  $p=0,002$

RhNiTi:  $R=0,187$ ;  $R^2=0,035$ ; prilagođeni  $R^2=0,062$ ;  $p=0,561$

NNiTi:  $R=0,788$ ;  $R^2=0,622$ ; prilagođeni  $R^2=0,584$ ;  $p=0,002$

Predikcijski modeli za otpuštanje iona titana u ovisnosti o koncentraciji HF značajni su za neobloženu (64%) i nitriranu (62%) NiTi, ali ne i za rodiranu NiTi. Primjer izračuna otpuštanja iona titana iz regresijske jednadžbe za neobloženu NiTi ( $Ti=0,992+0,047 \times HF(\text{ppm})$ ) (tablica 27).

Regresijske jednadžbe za predikciju brzine korozije, odnosno ukupnog otpuštanja  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona na temelju vremena ekspozicije za ispitivane žice u različitim medijima prikazane su u tablici 28.

Tablica 28. Regresijske jednadžbe za predviđanje brzine korozije NiTi žica unutar ispitivanih medija bazirane na danima ekspozicije u 28-dnevnom periodu

<b>vrsta žice</b>	<b>medij</b>	<b>regresijska jednadžba</b>	<b><math>R^2</math></b>
NiTi	US	$y=0,0226x + 0,5209$	0,9693
	MI Paste	$y=0,0581x + 1,2896$	0,9569
	Elmex	$y=1,054x + 2,1274$	0,9162
	Mirafluor	$y=1,5413x - 4,8179$	0,8227
RhNiTi	US	$y=0,8445x + 23,902$	0,8564
	MI Paste	$y=0,8346x + 9,3731$	0,8524
	Elmex	$y=0,0828x + 0,2899$	0,9454
	Mirafluor	$y=0,0743x + 0,5886$	0,8905
NNiTi	US	$y=0,0181x + 0,1018$	0,9866
	MI Paste	$y=0,0545x + 0,9125$	0,9489
	Elmex	$y=1,0066x - 2,3356$	0,8593
	Mirafluor	$y=1,8533x - 5,0604$	0,9306

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; y, količina otpuštenih  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  iona (u  $\mu\text{gcm}^{-2}$ ); x, vrijeme (u danima);  $R^2$ , udio varijabiliteta koji model opisuje

Predikcija otpuštanja ukupne količine nikla i titana tijekom vremena ima najveću snagu za nitriranu (99%) i neobloženu (97%) NiTi u umjetnoj slini. Predviđanje za rodiranu NiTi je najbolje kod Elmex geléa (95%). Neobložena NiTi ima najslabije predviđanje za Mirafluor-k-gel (82%), rodirana NiTi za MI Paste Plus (85%), a nitrirana za Elmex (86%) (tablica 28).

Prosječne dnevne količine otpuštenih iona  $Ni^{2+}$  za svaku vrstu žičanog luka, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana prikazan je u tablicama 29, 30 i 31. Podaci su dobiveni na isti način kao što su proračun opisali Arndt i sur. (2005.) i predstavljaju prosječno dnevno otpuštanje za dvije žice (za gornji i donji zubni luk ukupne duljine 28 cm, površine  $5,7\text{cm}^2$ ) [120].

Tablica 29. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona  $Ni^{2+}$  za neobloženu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana ( $Ni^{2+}$   $\mu\text{g}/\text{dan}$ ) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

medij	$Ni^{2+}$ $\mu\text{g}/\text{dan}$				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,78	<0,01	0,16	0,07	0,15
MI Paste	1,13	0	0,11	0,21	0,30
Elmex	12,32	2,82	3,70	5,23	13,05
Mirafluor	5,69	2,74	4,52	3,86	25,00

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel

Tablica 30. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona Ni<sup>2+</sup> za rodiranu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana (Ni<sup>2+</sup> µg/dan) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

medij	Ni <sup>2+</sup> µg/dan				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	45,40	17,50	0,58	8,77	0,24
MI Paste	27,04	0,46	0,90	13,17	0,11
Elmex	0,22	0,25	0,25	0,11	0,98
Miraflur	0,48	0,33	0,20	0,25	0,13

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraflur, Miraflur-k-gel

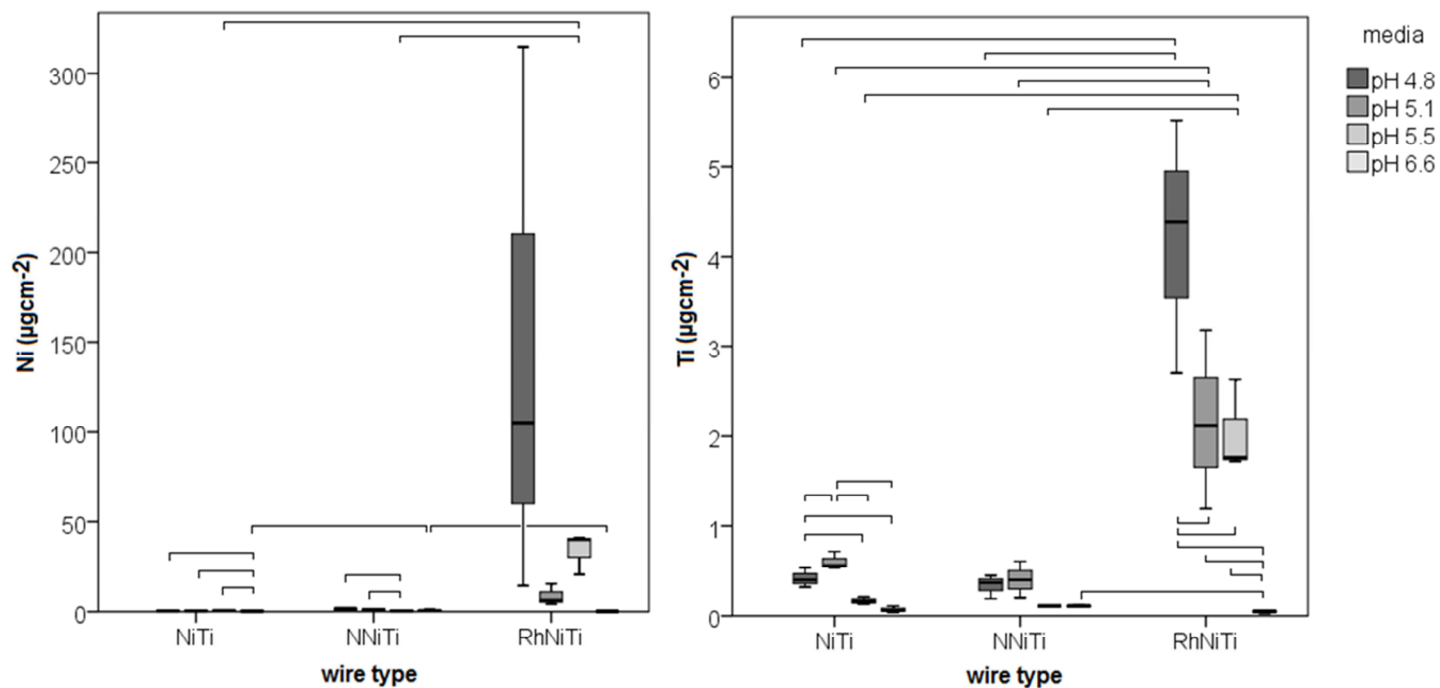
Tablica 31. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona Ni<sup>2+</sup> za nitriranu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana (Ni<sup>2+</sup> µg/dan) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

medij	Ni <sup>2+</sup> µg/dan				
	1.-3. dan	4.-7. dan	8.-14. dan	15.-21. dan	22.-28. dan
US	0,32	0,15	0,06	0,13	0,13
MI Paste	0,73	0,28	0,13	0,04	0,22
Elmex	5,44	3,56	3,41	2,83	14,94
Miraflur	6,24	6,23	8,28	6,44	21,58

US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraflur, Miraflur-k-gel

#### **4.2.6.2. Utjecaj promjene pH umjetne sline na otpuštanje iona**

Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  (tablica 32) i  $\text{Ti}^{4+}$  (tablica 33) za svaku vrstu žičanog luka, nakon izloženosti umjetnoj slini različitih pH vrijednosti tijekom 28 dana prikazana je s rezultatima statističkih analiza. Slika 23 predstavlja grafički prikaz statističke analize otpuštanja nikla i titana za neobloženu (NiTi), nitriranu (NNiTi) i rodiranu (RhNiTi) žicu nakon 28-dnevne izloženosti umjetnoj slini različitih pH vrijednosti.



Slika 23. Kumulativno otpuštanje nikla (lijevo) i titana (desno) za neobloženu (NiTi), nitriranu (NNiTi) i rodiranu (RhNiTi) žicu u umjetnoj slini različitih pH vrijednosti. Razlike među grupama različitih pH vrijednosti i različitih prevlaka označene su horizontalnim linijama.

Tablica 32. Distribucija kumulativnog otpuštanja nikla po jedinici površine NiTi žice u ovisnosti o pH umjetne sline i tipu žice

tip žice	pH umjetne sline	AS (SD) ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	p	$\eta^2$
NiTi	4,8	0,55 (0,10) <sup>a</sup>	0,018	0,698
	5,1	0,49 (0,02) <sup>a</sup>		
	5,5	0,59 (0,15) <sup>a</sup>		
	6,6	0,29 (0,06) <sup>b</sup>		
NNiTi	4,8	1,45 (0,35) <sup>a</sup>	0,011	0,735
	5,1	1,20 (0,14) <sup>a</sup>		
	5,5	0,50 (0,03) <sup>b</sup>		
	6,6	0,86 (0,37) <sup>ab</sup>		
RhNiTi	4,8	144,83 (153,94)	0,567	0,107
	5,1	8,73 (5,96)		
	5,5	34,03 (11,59)		
	6,6	0,18 (0,02)		

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; AS (SD), aritmetička sredina (standardna devijacija); p, statistička značajnost;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> mediji koji imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Dvofaktorska ANOVA ukazuje da tip žice opisuje značajan udio varijabiliteta u objašnjenju otpuštanja nikla ( $p=0,025$ ;  $\eta^2=0,263$ ), no ne i pH te kombinacija žice i pH.



Kod neobložene žice je pri pH 6,6 značajno manje otpuštanje nikla od ostalih pH ( $p=0,018$ ;  $\eta^2=0,698$ ). Kod nitrirane je pri pH 5,5 značajno manje otpuštanje od 5,1 i 4,8 ( $p=0,011$ ;  $\eta^2=0,735$ ). Kod rodirane zbog velikog raspršenja razlika nije značajna.

Rodirana žica otpušta najviše iona nikla pri pH 4,8, 5,1 i 5,5, što je značajno kod pH 5,5 ( $p=0,001$ ;  $\eta^2=0,893$ ) (kod ostalih pH je veliko raspršenje pa nije značajno). Nitrirana otpušta značajno više nikla od rodirane i neobložene pri pH 6,6 ( $p=0,017$ ;  $\eta^2=0,744$ ) (slika 23).

Tablica 33. Distribucija kumulativnog otpuštanja titana po jedinici površine NiTi žice u ovisnosti o pH umjetne sline i tipu žice

tip žice	pH umjetne sline	AS (SD) ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	p	$\eta^2$
NiTi	4,8	0,42 (0,11) <sup>a</sup>	<0,001	0,914
	5,1	0,61 (0,10) <sup>b</sup>		
	5,5	0,17 (0,04) <sup>c</sup>		
	6,6	0,07 (0,04) <sup>c</sup>		
NNiTi	4,8	0,34 (0,13)	0,036	0,636
	5,1	0,40 (0,21)		
	5,5	0,11 (0,00)		
	6,6	0,11 (0,01)		
RhNiTi	4,8	4,20 (1,42) <sup>a</sup>	0,004	0,798
	5,1	2,16 (1,00) <sup>b</sup>		
	5,5	2,04 (0,51) <sup>b</sup>		
	6,6	0,05 (0,02) <sup>c</sup>		

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; AS (SD), aritmetička sredina (standardna devijacija); p, statistička značajnost;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> mediji koji imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Dvofaktorska ANOVA ukazuje da je kumulativno otpuštanje titana ovisno o tipu žice ( $p < 0,001$ ;  $\eta^2 = 0,801$ ), pH ( $p < 0,001$ ;  $\eta^2 = 0,633$ ) te kombinaciji žice i pH ( $p < 0,001$ ;  $\eta^2 = 0,692$ ). Neobložena otpušta značajno više titana pri pH 5,1 i 4,8 nego pri 5,5 i 6,6 ( $p < 0,001$ ;  $\eta^2 = 0,914$ ), dok rodirana značajno više pri pH 4,8 nego pri svim ostalim pH ( $p = 0,004$ ;  $\eta^2 = 0,798$ ) (slika 23).

Pri nižim pH (4,8, 5,1 i 5,5) rodirana otpušta značajno više iona titana od nitrirane i neobložene ( $p < 0,05$ ;  $\eta^2 = 0,727-931$ ), no pri pH 6.6 nitrirana značajno više od rodirane ( $p = 0,042$ ;  $\eta^2 = 0,653$ ).

Tablica 34. Odnos između količine otpuštenih iona nikla i titana i pH umjetne sline po tipovima žica procijenjen Pearsonovim korelacijama

vrsta žice		Ti <sup>4+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	pH
NiTi	Ni <sup>2+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	0,342	-0,689*
	Ti <sup>4+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )		-0,764*
RhNiTi	Ni <sup>2+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	0,786*	-0,448
	Ti <sup>4+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )		-0,837*
NNiTi	Ni <sup>2+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )	0,557	-0,484
	Ti <sup>4+</sup> ( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )		-0,611*

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica

\* Statistički značajne korelacije na razini  $p < 0,05$

Pearsonovim korelacijama određen je odnos između količine otpuštenih iona nikla i titana i pH vrijednosti umjetne sline (tablica 34). Količina otpuštenog nikla ne korelira linearno značajno s pH umjetne sline kod rodirane i nitrirane žice već samo kod neobložene, a sniženje pH je povezano s većim otpuštanjem nikla. Stoga je linearna regresija načinjena samo za neobloženu žicu (tablica 35). Količina otpuštenog titana korelira značajno s pH umjetne sline kod sve tri vrste žica na način

da se kod nižeg pH otpušta više iona titana. Linearna regresija za otpuštanje titana u ovisnosti o pH sline za sve tri vrste žice nalazi se u tablici 36.

Tablica 35. Linearna regresija za otpuštene ione nikla za neobloženu NiTi žicu uz kontrolu parametra različitih pH vrijednosti umjetne sline

	nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p
konstanta	1,258	0,261		0,001
pH	-0,142	0,047	-0,689	0,013

$R=0,689$ ;  $R^2=0,475$ ; prilagođeni  $R^2=0,423$ ;  $p=0,013$

Tablica 36. Linearna regresija za otpuštene ione titana za neobloženu, rodiranu i nitriranu NiTi žicu uz kontrolu parametra različitih pH vrijednosti umjetne sline

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta	p
NiTi	konstanta	1,675	0,366		0,001
	pH	-0,247	0,066	-0,764	0,004
RhNiTi	konstanta	13,212	2,312		<0,001
	pH	-2,018	0,417	-0,837	0,001
NNiTi	konstanta	1,056	0,337		0,011
	pH	-0,148	0,061	-0,611	0,035

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica

NiTi:  $R=0,764$ ;  $R^2=0,583$ ; prilagođeni  $R^2=0,541$ ;  $p=0,004$

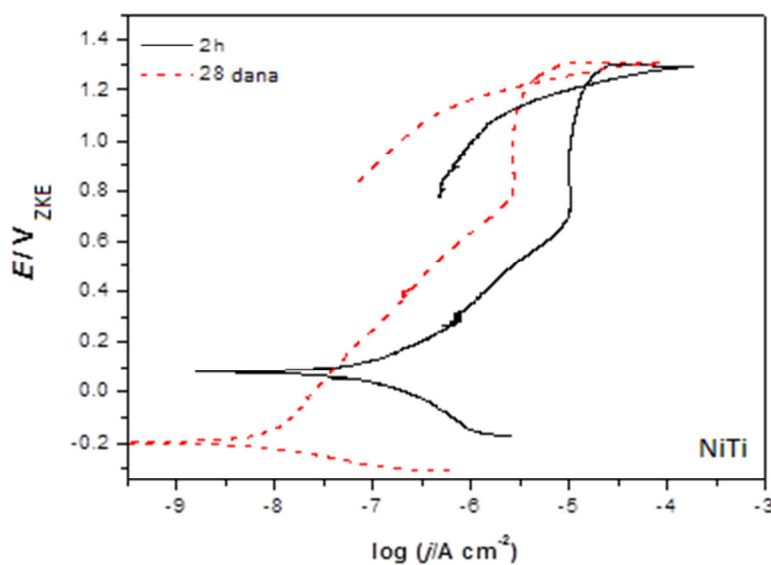
RhNiTi:  $R=0,837$ ;  $R^2=0,701$ ; prilagođeni  $R^2=0,671$ ;  $p=0,001$

NNiTi:  $R=0,611$ ;  $R^2=0,373$ ; prilagođeni  $R^2=0,311$ ;  $p=0,035$

Predviđanje otpuštanja iona titana uslijed promjene pH umjetne sline ima najveću snagu za rodiranu (70%) i neobloženu NiTi (58%), te nešto manju za nitriranu NiTi (37%). Otpuštanje iona titana je obrnuto proporcionalno pH vrijednosti.

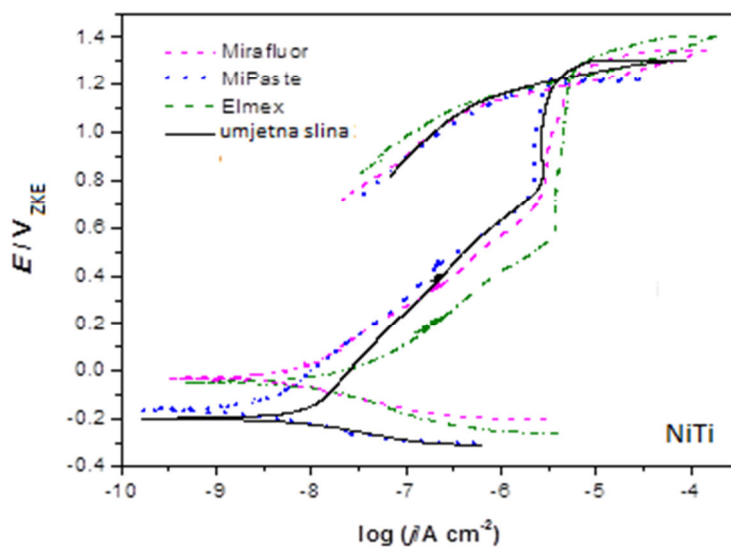
#### 4.2.7. Elektrokemijska mjerenja

Reprezentativne krivulje za neobloženu, rodiranu i nitriranu NiTi žicu su prikazane na slikama 24-29 u stanju kako su isporučene od proizvođača (izložene umjetnoj slini kroz dva sata koliko traje elektrokemijsko testiranje), nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.



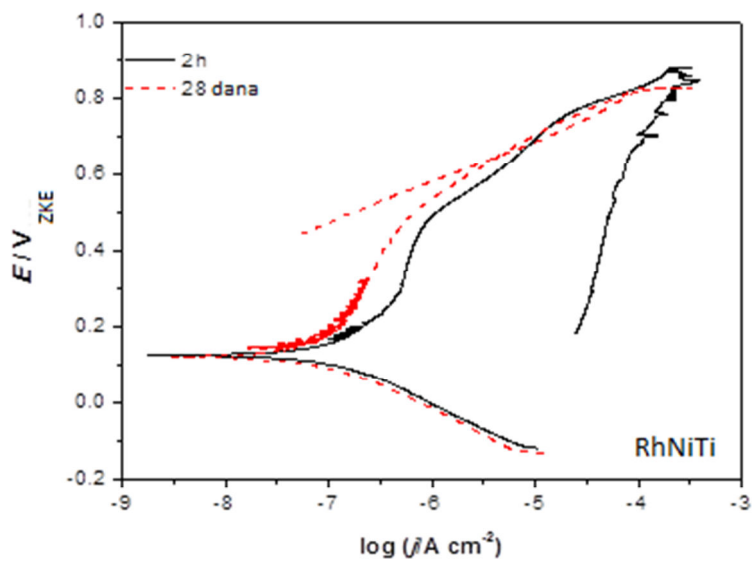
Slika 24. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za neobloženu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

Iako su krivulje izgledom slične, zamjetan je pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima i pomak krivulje prema manjim gustoćama struje kod neobložene NiTi nakon 28 dana izloženosti umjetnoj slini. Iz krivulje se može vidjeti da su gustoće i anodnih i katodnih struja za red veličine manje nakon 28 dana nego na početku ispitivanja.



Slika 25. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za neobloženu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

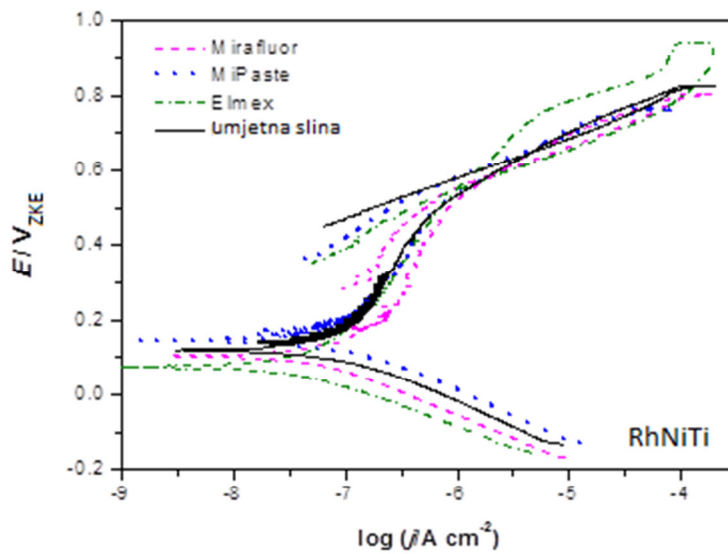
Vrijednosti korozijskog potencijala su niži kod izloženosti samo umjetnoj slini i MI Paste Plus, u odnosu na Miralfluor-k-gel i Elmex gelée. Može se uočiti da polarizacijska krivulja uzorka tretiranog s Elmex gelée-om pokazuje veće struje u anodnom dijelu krivulje u odnosu na ostala sredstva. Nakon izloženosti svim medijima neobložena NiTi bilježi se tipična krivulja za potencijal pucanja pasivnog sloja i potencijal repasivacije.



Slika 26. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za rodiranu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

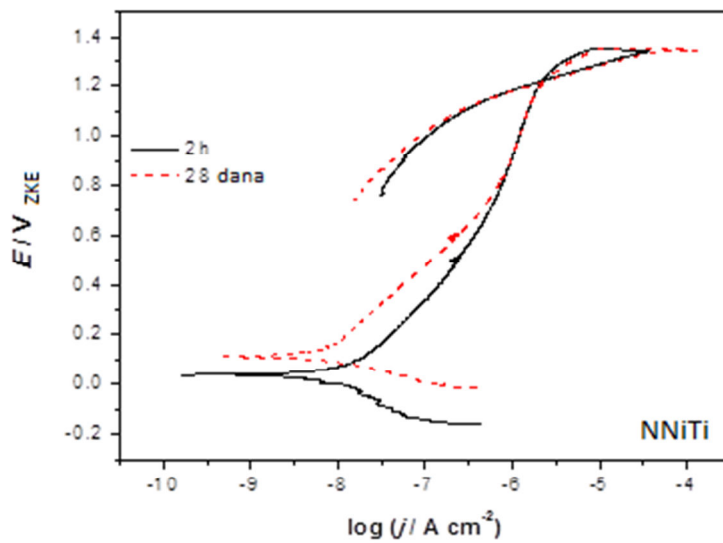
Rodirana NiTi pokazuje slične vrijedosti u korozijskom potencijalu nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom dva sata i 28 dana. Nakon samo dva sata izloženosti umjetnoj slini bilježi se veća gustoća korozijske struje te ne dolazi do repasivacije uzorka u povratnom dijelu krivulje. Nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana krivulja rodirane NiTi pokazuje jasne potencijale pucanja pasivnog sloja i repasivacije.





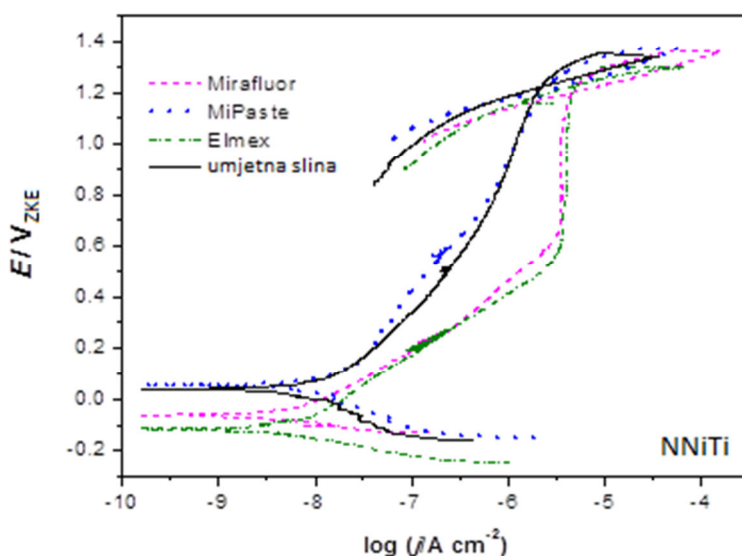
Slika 27. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za rodiranu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Rodirana NiTi pokazuje niže vrijednosti korozijskog potencijala i veće vrijednosti potencijala pucanja pasivnog sloja kod Elmex geléea u odnosu na ostale promatrane medije. Nakon izloženosti svim medijima opažamo tipične krivulje koje pokazuju jasne potencijale pucanja pasivnog sloja i repasivacije.



Slika 28. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za nitriranu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

Nitrirana NiTi pokazuje niži korozijski potencijal i veću gustoću korozijske struje nakon izloženosti umjetnoj slini kroz dva sata. Potencijali pucanja pasivnog sloja i repasivacije su na sličnim razinama za oba promatrana stanja.



Slika 29. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za nitriranu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Nitrirana NiTi pokazuje slično ponašanje nakon izloženosti umjetnoj slini i MI Paste s jedne strane te Mirafleur-k-gelu i Elmex geléeu s druge strane kod kojih se bilježe niži korozijski potencijali, ali veća gustoća korozijske struje kao i struje u anodnom dijelu krivulje (struja pasivacije). Potencijali pucanja pasivnog sloja i repasivacije su na sličnim razinama za sva četiri promatrana stanja.

Podaci o gustoći korozijske struje, korozijskom potencijalu, potencijalu pucanja pasivnog filma i potencijalu repasivacije prikazani su u tablicama 37-40 za svaku vrstu žičanog luka. Ispitivani mediji uključuju podatke o sve tri vrste žica bez intervencije (stanje kako su žice isporučene od proizvođača i namočene u umjetnoj slini samo dva sata, koliko traje elektrokemijsko testiranje), nakon izloženosti samoj umjetnoj slini tijekom 28 dana te umjetnoj slini u kombinaciji s ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Tablica 37. Podaci o gustoći korozivne struje ( $j_{kor}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti samoj umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

	$j_{kor}(\text{nAcm}^{-2})$				
	BI	US	MI Paste	Elmex	Mirafluor
NiTi	31 (16) <sup>a</sup>	11 (9) <sup>a</sup>	8 (10) <sup>a</sup>	25 (27) <sup>a</sup>	8 (5) <sup>a</sup>
RhNiTi	101 (40) <sup>b</sup>	105 (30) <sup>b</sup>	133 (24) <sup>b</sup>	111 (100) <sup>b</sup>	49 (5) <sup>b</sup>
NNiTi	24 (21) <sup>a</sup>	8 (4) <sup>a</sup>	16 (14) <sup>a</sup>	7 (6) <sup>a</sup>	15 (17) <sup>a</sup>
p	0,027	0,001	<0,0001	0,154	0,006
$\eta^2$	0,700	0,900	0,944	0,464	0,814

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Rodirana NiTi u svim medijima ima gustoću korozivne struje različitu od neobložene i nitrirane NiTi. Izmjerene vrijednosti za rodiranu NiTi su tri i više puta veće od vrijednosti gustoće korozivne struje za neobloženu i nitriranu NiTi u svim promatranim medijima. Razlike u gustoći korozivne struje unutar iste vrste žice nakon izloženosti različitim medijima nisu statistički značajne. Vrijednosti gustoće korozivne struje za rodiranu žicu uslijed izlaganja Elmexu imaju veliko raspršenje.

Tablica 38. Podaci o korozijskom potencijalu ( $E_{kor}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

$E_{kor}$ (mV <sub>ZKE</sub> )							
	BI	US	MI Paste	Elmex	Mirafluor	p	$\eta^2$
NiTi	76 (20) <sup>a,*</sup>	-136 (84) <sup>a,**</sup>	-102 (130) <sup>a,*,**</sup>	-56 (43) <sup>a,*,**</sup>	-51 (23) <sup>a,*,**</sup>	0,044	0,593
RhNiTi	162 (34) <sup>a,*</sup>	154 (31) <sup>b,*,**</sup>	143 (11) <sup>b,*,**</sup>	95 (24) <sup>b,**</sup>	111 (11) <sup>b,*,**</sup>	0,027	0,634
NNiTi	-32 (65) <sup>b</sup>	7 (101) <sup>a,b</sup>	18 (24) <sup>a,b</sup>	-114 (36) <sup>a</sup>	-64 (14) <sup>a</sup>	0,096	0,515
p	0,005	0,011	0,022	0,001	<0,001		
$\eta^2$	0,830	0,777	0,719	0,904	0,972		

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

<sup>\*, \*\*</sup> mediji koji imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Rodirana NiTi žica u svim medijima pokazuje najpozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala u odnosu na druga dva tipa žice. Nakon dva sata izlaganja umjetnoj slini neobložena žica pokazuje korozijski potencijal koji je za oko 90 mV negativniji od korozijskog potencijala rodirane žice, a nitrirana žica ima korozijski potencijal za oko 90 mV negativniji od potencijala neobložene žice. Nakon 28 dana izlaganja umjetnoj slini i profilaktičkim sredstvima kod rodirane žice dolazi do pomaka korozijskog potencijala u negativnijem smjeru, pri čemu je najmanji pomak u umjetnoj slini (za 8 mV), a najveći u Elmexu (67 mV). I kod neobložene žice dolazi do pomaka korozijskog potencijala u negativnijem smjeru pri čemu je najveći pomak zabilježen u umjetnoj slini (212 mV). Kod nitrirane NiTi žice ovisno o mediju, dolazi do blagog pomaka potencijala u negativnom ili pozitivnom smjeru.

Tablica 39. Podaci o potencijalu pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

	$E_{bd}$ (mV <sub>ZKE</sub> )				
	BI	US	MI Paste	Elmex	Mirafluor
NiTi	1318 (36) <sup>a</sup>	1149 (231) <sup>a</sup>	1210 (65) <sup>a</sup>	1295 (7) <sup>a</sup>	1305 (23) <sup>a</sup>
RhNiTi	734 (31) <sup>b</sup>	619 (118) <sup>b</sup>	666 (50) <sup>b</sup>	746 (19) <sup>b</sup>	616 (81) <sup>b</sup>
NNiTi	1329 (82) <sup>a</sup>	1287 (35) <sup>a</sup>	1306 (14) <sup>c</sup>	1050 (304) <sup>a, b</sup>	1247 (47) <sup>a</sup>
p	<0,001	0,004	<0,001	0,025	<0,001
$\eta^2$	0,975	0,845	0,981	0,710	0,979

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b, c</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Utvrđene su razlike u potencijalu pucanja pasivnog sloja između neobložene i nitrirane s jedne strane te rodirane s druge strane u medijima umjetna slina i Mirafluor te između neobložene i rodirane žice u Elmex geléeu. Sve tri žice su pokazale međusobnu razliku u potencijalu pucanja pasivnog sloja nakon izlaganja MI Paste Plus. Zbog velikog raspršenja izmjerenih vrijednosti nisu zabilježene značajne razlike između različitih medija unutar iste vrste žice.

Tablica 40. Podaci o potencijalu repasivacije ( $E_{rp}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

	$E_{rp}$ (mV <sub>ZKE</sub> )				
	BI	US	MI Paste	Elmex	Mirafluor
NiTi	1205 (12)	1097 (210) <sup>a</sup>	1162 (40) <sup>a</sup>	1208 (12) <sup>a</sup>	1214 (22) <sup>a</sup>
RhNiTi	-	595 (53) <sup>b</sup>	607 (61) <sup>b</sup>	618 (87) <sup>b</sup>	615 (29) <sup>b</sup>
NNiTi	1193 (30)	1187 (27) <sup>a</sup>	1193 (7) <sup>a</sup>	1042 (314) <sup>a, b</sup>	1227 (63) <sup>a</sup>
p	0,551		<0,0001	0,060	<0,0001
$\eta^2$	0,096		0,984	0,676	0,983

NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica; BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex geléeu; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; p, razina statističke značajnosti;  $\eta^2$ , snaga efekta

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Utvrđeno je postojanje razlika između neobložene i nitrirane s jedne strane te rodirane s druge strane u medijima umjetna slina, MI Paste Plus i Mirafluor, a u manjoj mjeri između neobložene i rodirane žice u Elmex geléeu. Zbog velikog

raspršenja izmjerenih vrijednosti nisu zabilježene značajne razlike između različitih medija unutar iste vrste žice. Nakon izloženosti samo umjetnoj slini kroz dva sata rodirana NiTi nema sposobnost repasivacije.

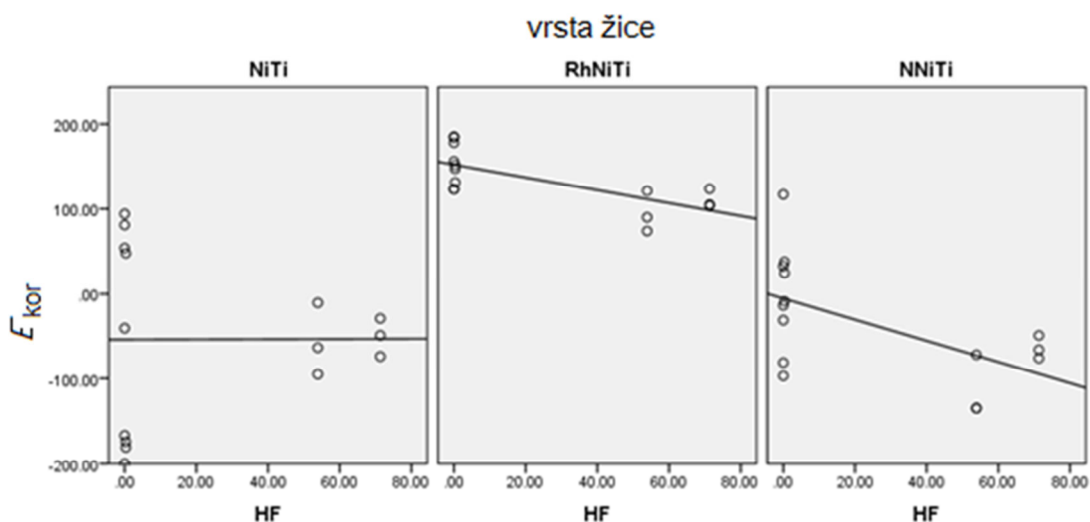
Tablica 41. Pearsonove korelacije za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu

	HF	p	HF*	p*
NiTi	0,004	0,988	0,435	0,158
RhNiTi	-0,721	0,002	-0,730	0,007
NNiTi	-0,579	0,024	-0,659	0,020

\* bez sline 2h

Pearsonove korelacije su pokazale da HF utječe na promjene u korozijskom potencijalu ( $E_{kor}$ ) kod obloženih žica i to na rodiranu više nego na nitriranu žicu, a na neobloženu nema utjecaja. Trendovi (slika 30) prikazuju pad korozijskog potencijala prilikom povećanja koncentracije HF u mediju kojem je žica izložena.





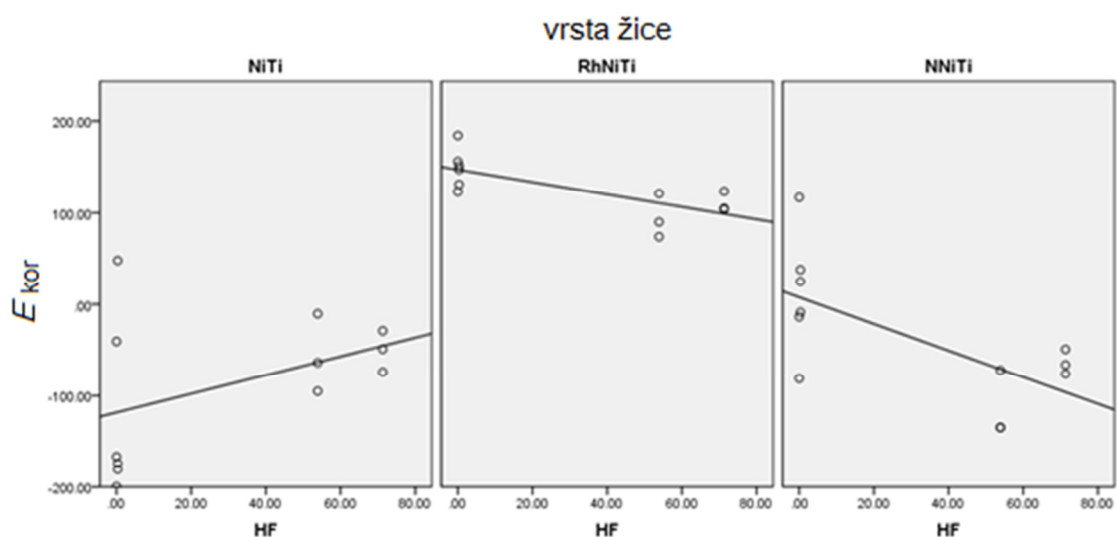
Slika 30. Regresijski pravci za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu u svim ispitivanim medijima.

Korelacijske jednadžbe za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu u svim ispitivanim medijima:

$$\text{NiTi: } E_{kor} = -54,00 + 0,013 \times \text{HF} \quad (R=0,004; R^2 < 0,0001; \text{adj. } R^2 = -0,077, p=0,988)$$

$$\text{NNiTi: } E_{kor} = -5,33 - 1,25 \times \text{HF} \quad (R=0,579; R^2=0,335; \text{adj. } R^2=0,284; p=0,024)$$

$$\text{RhNiTi: } E_{kor} = 151,95 - 0,75 \times \text{HF} \quad (R=0,721; R^2=0,520; \text{adj. } R^2=0,483; p=0,002)$$



Slika 31. Regresijski pravci za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu bez medija slina 2h.

Korelacijske jednadžbe za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu bez medija slina 2h:

NiTi:  $E_{kor} = -118,26 + 1,02 \times HF$  ( $R = 0,435$ ;  $R^2 = 0,189$ ; adj.  $R^2 = 0,108$ ;  $p = 0,158$ )

RhNiTi:  $E_{kor} = 146,99 - 0,675 \times HF$  ( $R = 0,730$ ;  $R^2 = 0,533$ ; adj.  $R^2 = 0,487$ ;  $p = 0,007$ )

NNiTi:  $E_{kor} = 7,66 - 1,46 \times HF$  ( $R = 0,659$ ;  $R^2 = 0,434$ ; adj.  $R^2 = 0,378$ ;  $p = 0,020$ )

Tablica 42. Pearsonove korelacije za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu

	F	p	F*	p*
NiTi	-0,025	0,930	0,395	0,204
RhNiTi	-0,770	0,001	-0,796	0,002
NNiTi	-0,661	0,007	-0,756	0,004

\* bez slina 2h

Tablica 43. Pearsonove korelacije za gustoću korozivne struje ( $j_{kor}$ ), korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za neobloženu (NiTi) žicu

	HF/ppm	F/ppm	pH
$j_{kor}$	-0,058	0,110	-0,231
$E_{kor}$	0,004	-0,025	-0,281
$E_{bd}$	0,329	0,288	-0,104
$E_{rp}$	0,304	0,277	0,018

\* $p < 0,05$

Tablica 44. Pearsonove korelacije za gustoću korozivne struje ( $j_{kor}$ ), korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za RhNiTi

	HF/ppm	F/ppm	pH
$j_{kor}$	-0,380	-0,128	0,313
$E_{kor}$	-0,721*	-0,770*	-0,139
$E_{bd}$	-0,042	0,242	0,046
$E_{rp}$	0,147	0,155	0,056

\* $p < 0,05$

Tablica 45. Pearsonove korelacije za gustoću korozivne struje ( $j_{kor}$ ), korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za NNiTi

	HF/ppm	F/ppm	pH
$j_{kor}$	-0,146	-0,248	-0,028
$E_{kor}$	-0,579*	-0,661*	0,162
$E_{bd}$	-0,424	-0,619*	-0,043
$E_{rp}$	-0,125	-0,354	-0,059

\* $p < 0,05$

Korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ) i potencijal pucanja pasivnog sloja ( $E_{bd}$ ) za nitriranu žicu mogu se izračunati iz podataka o slobodnim fluoridima (F) prema sljedećim jednažbama dobivenim multiplim linearnim regresijama:

$$E_{kor} = -0,525 - 0,010 \times F \quad (R=0,661; R^2=0,437; \text{adj. } R^2=0,393; p=0,007)$$

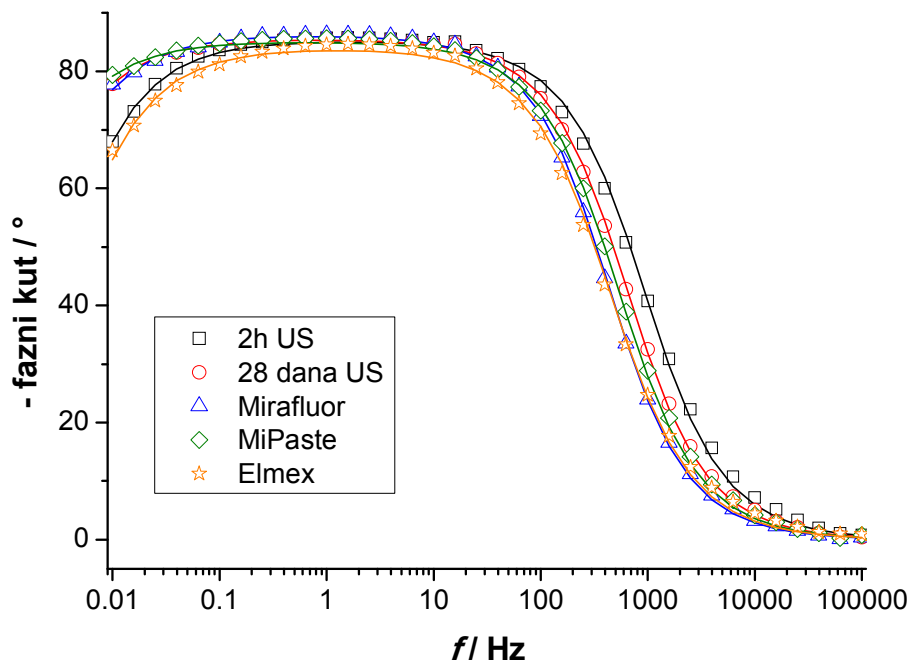
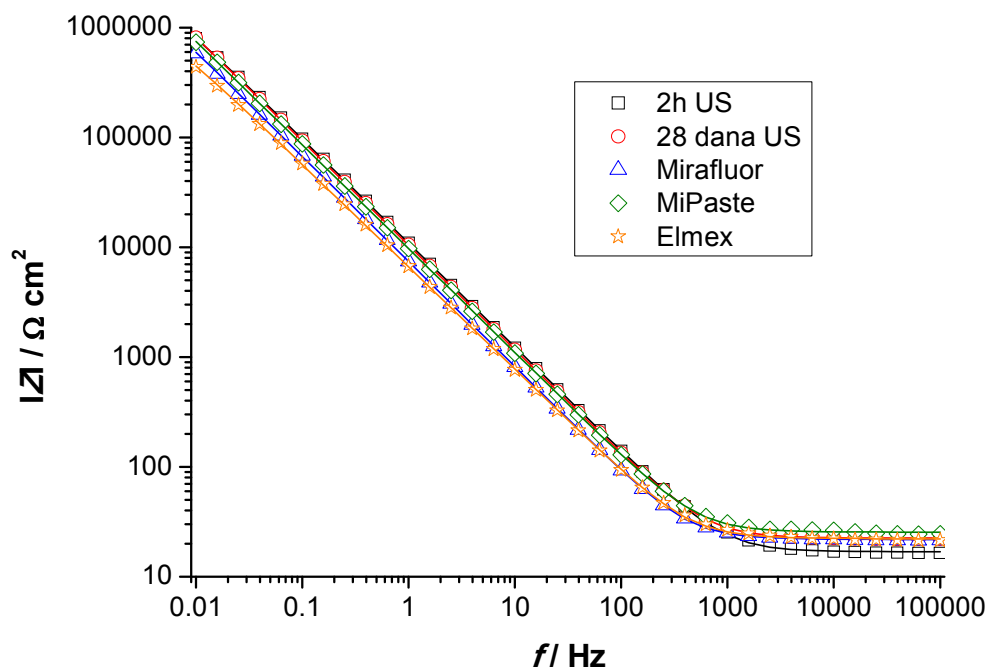
$$E_{bd} = 1321,44 - 0,021 \times F \quad (R=0,619; R^2=0,383; \text{adj. } R^2=0,335; p=0,014)$$

Multipla linearna regresija za neobloženu NiTi za korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o slobodnim fluoridima (F) nije statistički značajna ( $E_{kor} = -51,77 - 0,001 \times F$  ( $R=0,025; R^2=0,001; \text{adj. } R^2=-0,076; p=0,930$ )).

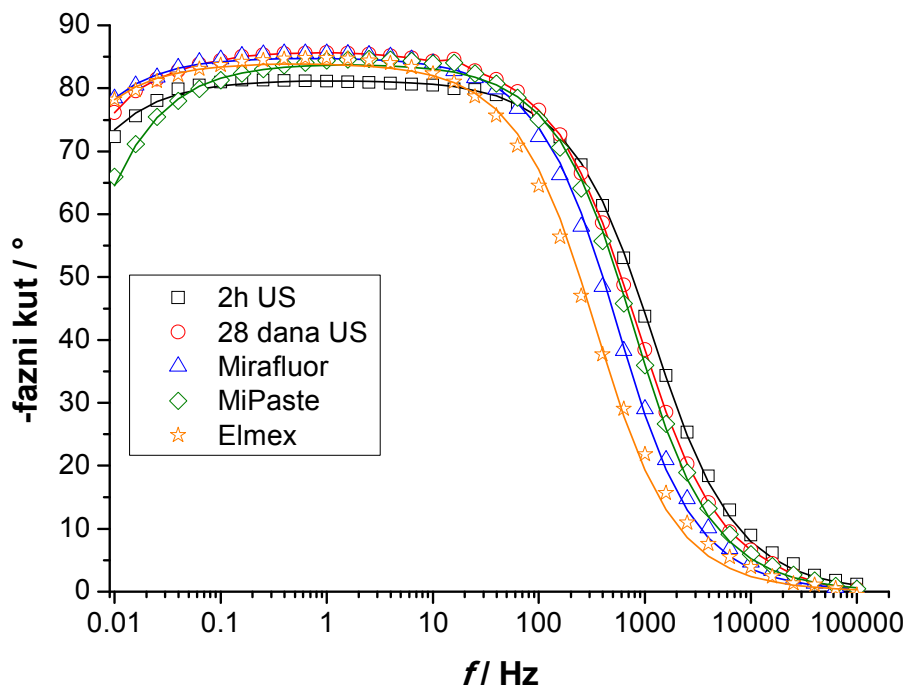
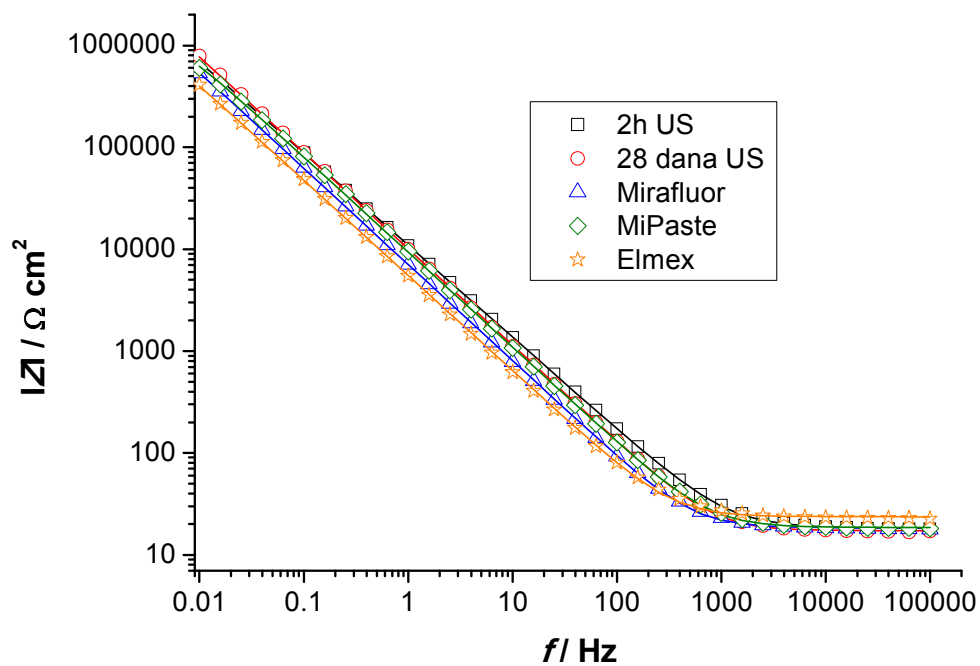
Multipla linearna regresija za rodiranu NiTi za korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o slobodnim fluoridima (F):

$$E_{kor} = 153,44 - 0,006 \times F \quad (R=0,770; R^2=0,593; \text{adj. } R^2=0,562; p=0,001)$$

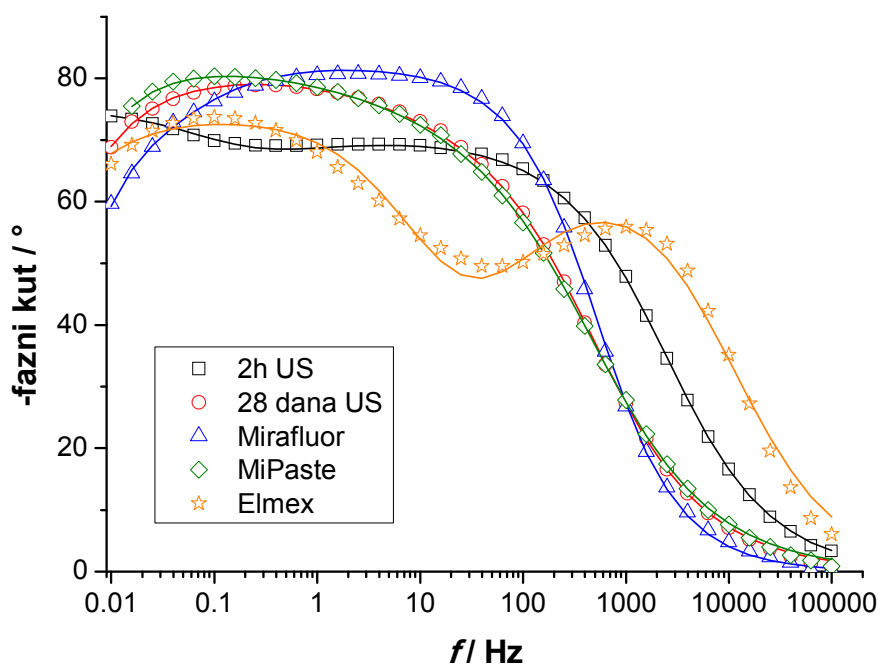
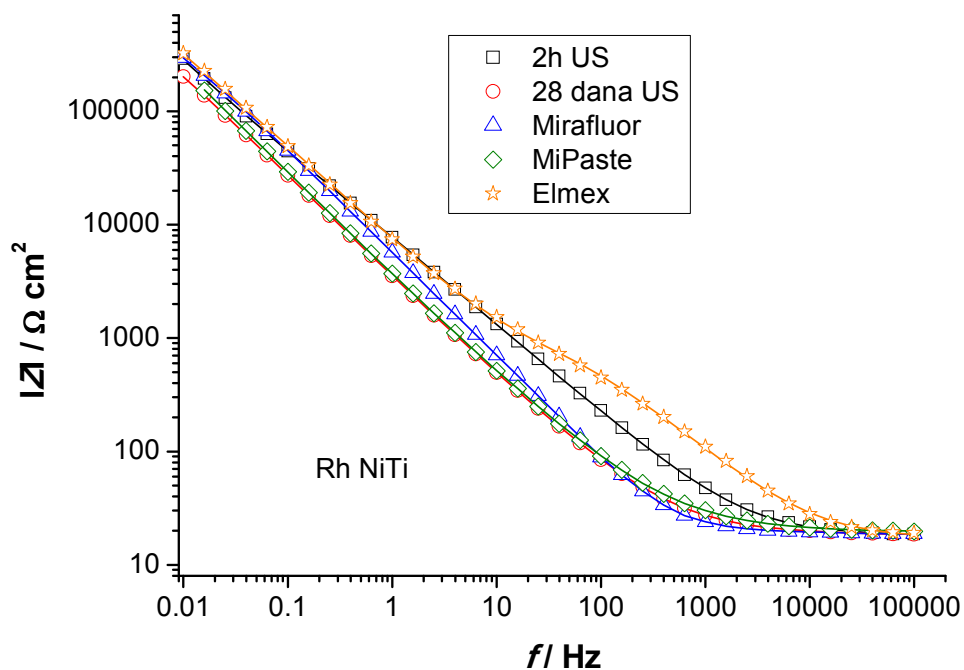
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su Bodeovim dijagramima za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača (bez intervencije – žice namočene u umjetnoj slini samo dva sata, koliko traje elektrokemijsko testiranje), nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana (Slike 32-34 za neobloženu, rodiranu i nitriranu žicu).



Slika 32. Bodeovi dijagrami za neobloženu NiTi. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.



Slika 33. Bodeovi dijagrami za nitrirano NiTi . Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.



Slika 34. Bodeovi dijagrami za rodiranu NiTi. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.

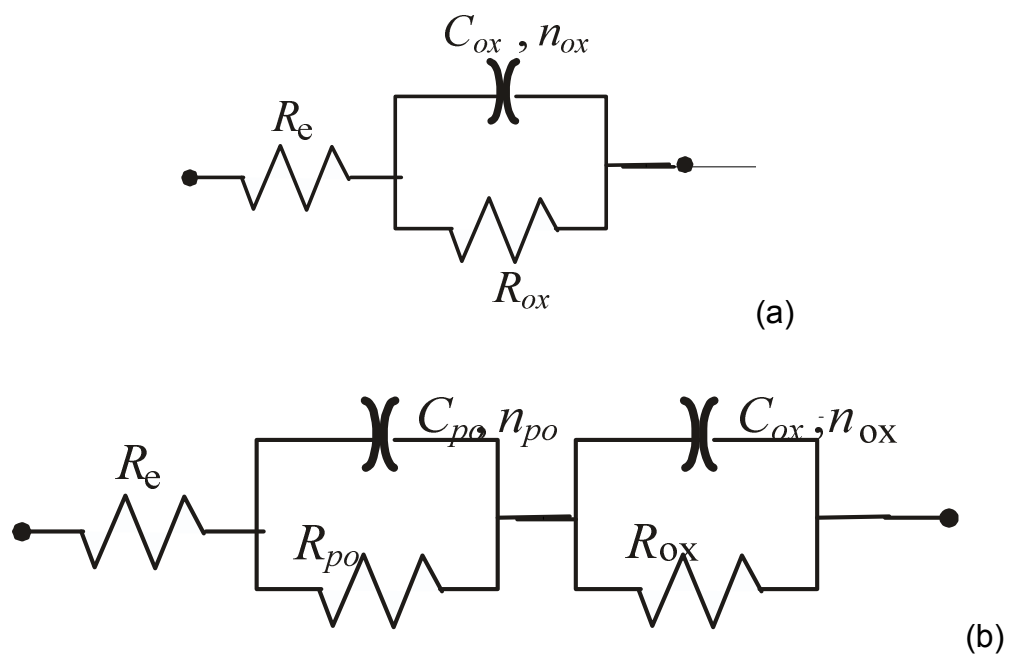


Dobiveni impedancijski spektri mogu se analizirati primjenom ekvivalentnog električnog modela koji opisuje korozijski sustav. EIS spektri dobiveni za neobloženu i nitriranu žicu mogu se opisati pomoću jednostavnog modela koji se sastoji od konstantno faznog elementa (engleski *constant phase element* – CPE) u paraleli s polarizacijskim otporom. Ovi elementi su u seriji sa otporom elektrolita (slika 35a) [58, 130, 131]. CPE se koristi umjesto idealnog kapaciteta jer bolje opisuje realne površine. Impedancija konstantno faznog elementa može se opisati izrazom:

$$Z(\text{CPE}) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (11)$$

gdje je  $Q$  – konstanta koja opisuje konstantno fazni element,  $j$  imaginarni broj, a  $\omega = 2\pi f$ . Iz vrijednosti  $Q$  moguće je odrediti pseudokapacitet  $C$  prema izrazu  $C = (QR_b^{1-n})^{1/n}$ .

Odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja opisuje se koeficijentom  $n$ , a na njega utječu svojstva površine (površinska hrapavost, poroznost) [130, 131]. Vrijednosti koeficijenta  $n$  mogu se kretati između 0,5 i 1, a što je površina homogenija to je vrijednost bliže 1, odnosno idealnom kapacitivnom ponašanju. Iz vrijednosti kapaciteta i koeficijenta  $n$  moguće je dobiti važne informacije o korozijskoj otpornosti površinskog sloja (oksida, nitrida ili druge prevlake). U slučaju NiTi žice (neobložene i nitrirane) može se pretpostaviti da je površina prekrivena slojem oksida te da kapacitivni element ( $C$ ) predstavlja kapacitet oksidnog filma, a  $R$  njegov otpor [65, 132]. Na impedancijskim spektrima za rodiranu žicu (osim u Mirafluoru) vide se dva maksimuma krivulje faznog kuta što ukazuje na postojanje dvaju kapacitivnih elemenata zbog čega su ovi spektri opisani s električnim modelom prikazanim na slici 35b. Dodatni  $R$ - $C$  krug ukazuje da najvjerojatnije povrhu unutarnjeg kompaktnog sloja oksida postoji i vanjski porozni sloj oksida [133].



Slika 35. Prikaz električnih ekvivalentnih krugova korištenih za opisivanje EIS spektara dobivenih za a) neobloženi i nitriranu žicu u svim medijima te rodiranu žicu u Miraflluoru; b) rodiranu žicu u ostalim medijima.

Tablica 46. Podaci EIS mjerenja za neobloženu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

uzorak	$R_{el}/\Omega\text{cm}^2$	$R_{ox}/M\Omega\text{cm}^2$	$C_{ox}/\mu\text{Fcm}^{-2}$	$n_{ox}$
2h US/BI	17,53 (2,71)	2,381 (0,571) <sup>a</sup>	22,2 (2,75) <sup>a</sup>	0,95 (0,006)
28 dana US	20,40 (2,05)	6,932 (1,178) <sup>b</sup>	23,5 (5,37) <sup>a</sup>	0,95 (0,006)
28 dana Mirafleur	19,37 (2,19)	3,404 (1,107) <sup>a</sup>	26,6 (3,03) <sup>a</sup>	0,96 (0,006)
28 dana MI Paste	22,50 (3,06)	8,222 (1,054) <sup>b</sup>	22,6 (1,19) <sup>a</sup>	0,94 (0,017)
28 dana Elmex	21,07 (1,11)	1,461 (0,419) <sup>a</sup>	35,8 (15,1) <sup>b</sup>	0,94 (0,012)
p		<0,001	0,002	0,236
$\eta^2$		0,925	0,797	0,398

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafleur, Mirafleur-k-gel;  $R_{el}$ , otpor elektrolita;  $R_{ox}$ , otpor oksidnog sloja;  $C_{ox}$ , kapacitet oksidnog sloja;  $n_{ox}$ , koeficijent oksidnog sloja; NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Tablica 47. Podaci EIS mjerenja za nitriranu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

uzorak	$R_{el}/\Omega\text{cm}^2$	$R_{ox}/ M\Omega\text{cm}^2$	$C_{ox} / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$n_{ox}$
2h US/BI	18,14 (0,94)	9,551 (5,448)	27,6 (2,9) <sup>a</sup>	0,92 (0,010)
28 dana US	17,53 (1,46)	7,544 (7,592)	25,3 (3,01) <sup>a</sup>	0,93 (0,208)
28 dana Mirafleur	18,72 (2,07)	5,501 (1,258)	35,3 (6,44) <sup>a</sup>	0,94 (0,010)
28 dana MI Paste	20,70 (1,82)	5,128 (4,736)	25,6 (2,87) <sup>a</sup>	0,93 (0,020)
28 dana Elmex	22,03 (1,47)	4,113 (2,721)	50,1 (6,35) <sup>b</sup>	0,93 (0,006)
p		0,619	<0,001	0,307
$\eta^2$		0,198	0,858	0,332

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafleur, Mirafleur-k-gel;  $R_{el}$ , otpor elektrolita;  $R_{ox}$ , otpor oksidnog sloja;  $C_{ox}$ , kapacitet oksidnog sloja;  $n_{ox}$ , koeficijent oksidnog sloja; NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Dobiveni rezultati pokazuju da duljim izlaganjem neobložene NiTi žice umjetnoj slini dolazi do porasta otpora oksida što je i u skladu s uočenim smanjenim otpuštanjem  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  s porastom vremena izlaganja umjetnoj slini. Niže vrijednosti otpora dobivene su za uzorke tretirane Mirafluor-om, a posebice sa Elmex pastom. Istovremeno je za ova dva tipa uzoraka dobivena najmanja vrijednost kapaciteta oksida. Kapacitet oksida je obrnuto proporcionalan debljini oksida, što proizlazi iz jednadžbe za kapacitet pločastog kondenzatora:

$$C = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0 \times A}{d} \quad (12)$$

gdje je  $\varepsilon$  relativna dielektrična konstanta oksida,  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $A$  površina, a  $d$  debljina oksida.

Do porasta kapaciteta oksida može doći i zbog ugradnje  $\text{F}^-$  iona u oksidni sloj, ili zaostajanja sredstva u porama uzorka, što je i moguće objašnjenje zašto su najviše vrijednosti kapaciteta dobivene u Elmex-u, mediju koji sadrži najveću koncentraciju  $\text{F}^-$  iona.

U slučaju nitriranih uzoraka može se uočiti da je vrijednost  $R_{\text{ox}}$  za početno stanje nitrirane žice nekoliko puta veća od one dobivene za neobloženu žicu. Ovi podaci jasno ukazuju da površinski sloj TiN značajno pridonosi korozivnoj otpornosti NiTi legure [44, 60]. Za nitriranu žicu najviše vrijednosti  $R_{\text{ox}}$  dobivene su za početno stanje dok duljim izlaganjem umjetnoj slini dolazi do pada vrijednosti otpora što se povezuje sa oksidacijom TiN u  $\text{TiO}_2$  [134] pa vrijednosti  $R_{\text{ox}}$  i  $C_{\text{ox}}$  postaju slične onima za neobloženu žicu. Ako se promatra utjecaj pojedinog remineralizacijskog sredstva može se uočiti da, kao i kod neobložene žice, kapacitet oksida raste s porastom koncentracije fluoridnih iona, odnosno da je najveći u Elmex-u. Isto tako  $R_{\text{ox}}$  ima najnižu vrijednost za žice tretirane Elmex-om, iz čega proizlazi da je oksidni sloj na ovim uzorcima najslabijih zaštitnih svojstava.

Tablica 48. Podaci EIS mjerenja za rodiranu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

uzorak	$R_{el}/\Omega\text{cm}^2$	$R_{po}/\Omega\text{cm}^2$	$C_{po}/\mu\text{Fcm}^{-2}$	$n_{po}$	$R_{ox}/M\Omega\text{cm}^2$	$C_{ox}/\mu\text{Fcm}^{-2}$	$n_{ox}$
2h US/BI	18,67 (1,53)	7631 (6593)	182,6 (114,67) <sup>a, b</sup>	0,64 (0,03) <sup>a, b</sup>	3,026 (2,718)	77 (8,36)	0,90 (0,04) <sup>b</sup>
28 dana US	19,33 (1,53)	13785 (23362)	305,83 (140) <sup>b</sup>	0,61 (0,07) <sup>a</sup>	2,527 (2,572)	86 (5,31)	0,93 (0,04) <sup>b</sup>
28 dana Mirafleur	18,70 (0,61)				0,864 (0,681)	52,3 (4,95)	0,90 (0,01) <sup>b</sup>
28 dana MI Paste	18,00 (1,00)	8594 (14520)	207,3 (121,85) <sup>a, b</sup>	0,56 (0,02) <sup>a</sup>	1,928 (1,602)	86 (15,19)	0,91 (0,02) <sup>b</sup>
28 dana Elmex	17,17 (1,50)	623 (92)	4,5 (146,81) <sup>a</sup>	0,71 (0,03) <sup>b</sup>	6,517 (6,12)	90,2 (34,24)	0,81 (0,02) <sup>a</sup>
$\rho$		0,731	0,053	0,010	0,348	0,129	0,003
$\eta^2$		0,141	0,598	0,743	0,335	0,480	0,773

BI, bez intervencije; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Miraflur, Miraflur-k-gel;  $R_{po}$ , otpor poroznog sloja;  $C_{po}$ , kapacitet poroznog sloja;  $n_{po}$ , koeficijent poroznog sloja;  $R_{el}$ , otpor elektrolita;  $R_{ox}$ , otpor oksidnog sloja;  $C_{ox}$ , kapacitet oksidnog sloja;  $n_{ox}$ , koeficijent oksidnog sloja; NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNiTi, nitrirana NiTi žica

<sup>a, b</sup> žice koje imaju isto slovo u eksponentu ne razlikuju se statistički značajno temeljem ANOVA i Student-Newman-Keuls post-hoc testa

Dobiveni rezultati pokazuju da kod uzoraka tretiranih Mirafluorom koji sadrži najviše HF ne dolazi do nastanka poroznog sloja korozivskih produkata, za razliku od umjetne sline ili MIPaste. S druge strane kompaktni oksidni sloj koji nastaje u Mirafluoru pokazuje naslabija zaštitna svojstva. S obzirom da su za uzorke tretirane Mirafluorom dobivene najniže vrijednosti korozivskih struja te najmanje koncentracije iona, može se pretpostaviti da upravo vanjski, porozni sloj korozivskih produkata otpušta značajne količine  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  prilikom izlaganja umjetnoj slini.

Tablica 49. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod neobložene NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $\text{F}^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta za sve medije

	HF/ppm	$\text{F}^-$ /ppm	pH
$R_{ox} / \Omega\text{cm}^2$	-0,559*	-0,616*	0,468
$C_{ox} / \text{Fcm}^{-2}$	0,624*	0,864*	0,026
$n_{ox}$	0,201	-0,145	-0,336

\* $p < 0,05$



Tablica 50. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod neobložene NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija “samo slina 2h”

	HF/ppm	$F^-$ /ppm	pH
$R_{ox} / \Omega\text{cm}^2$	-0,847*	-0,918*	0,368
$C_{ox} / \text{Fcm}^{-2}$	0,574	0,859*	-0,141
$n_{ox}$	0,252	-0,134	-0,349

\* $p < 0,05$

Tablica 51. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod nitrirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija “samo slina 2h”

	HF/ppm	$F^-$ /ppm	pH
$R_{ox} / \Omega\text{cm}^2$	-0,163	-0,235	-0,167
$C_{ox} / \text{Fcm}^{-2}$	0,685*	0,920*	-0,125
$n_{ox}$	0,244	0,027	-0,044

\* $p < 0,05$

Tablica 52. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod nitrirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta u svim medijima

	HF/ppm	$F^-$ /ppm	pH
$C_{ox} / F \text{ cm}^{-2}$	0,710*	0,910*	0,025
$n_{ox}$	0,391	0,232	0,184
$R_{ox} / \Omega \text{ cm}^2$	-0,279	-0,330	-0,286

\* $p < 0,05$

Tablica 53. Pearsonove korelacije za otpor kompaktnog oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet kompaktnog oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ), koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), otpor poroznog sloja ( $R_{po}$ ), kapacitet poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijent poroznog sloja ( $n_{po}$ ) kod rodirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta u svim medijima

	HF/ppm	$F^-$ /ppm	pH
$R_{ox} / \Omega\text{cm}^2$	0,078	0,363	-0,003
$C_{ox} / \text{Fcm}^{-2}$	-0,394	-0,032	0,218
$n_{ox}$	-0,508	-0,795*	-0,052
$R_{po} / \Omega\text{cm}^2$	-0,326	-0,330	-0,088
$C_{po} / \text{Fcm}^{-2}$	-0,701*	-0,706*	-0,148
$n_{po}$	0,744*	0,716*	-0,354

\* $p < 0,05$

Tablica 54. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ct_{ox}}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ), koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), otpor poroznog sloja ( $R_{ct_{po}}$ ), kapacitet poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijent poroznog sloja ( $n_{po}$ ) kod rodirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija “samo slina 2h”

	HF/ppm	$F^-$ /ppm	pH
$R_{ox} / \Omega\text{cm}^2$	0,094	0,421	0,001
$C_{ox} / \text{Fcm}^{-2}$	-0,451	-0,050	0,227
$n_{ox}$	-0,544	-0,873**	-0,020
$R_{po} / \Omega\text{cm}^2$	-0,355	-0,364	-0,104
$C_{po} / \text{Fcm}^{-2}$	-0,778*	-0,793*	-0,162
$n_{po}$	0,831**	0,813**	-0,369

\* $p < 0,05$

Iz Pearsonovih korelacija (tablice 49-54) vidljivo je da koncentracija HF i  $F^-$  podjednako koreliraju uglavnom sa kapacitetom oksidnog sloja kod neobložene i nitrirane NiTi, odnosno kapacitetom poroznog sloja kod rodirane NiTi.

Tablice 55-61 prikazuju jednadžbe dobivene multiplom linearnom regresijom za parametre EIS mjerenja i vrste žica koji su pokazali statistički značajne razlike u Pearsonovim korelacijama.

Slike 36 i 37 prikazuju trendove multiple linearne regresije za predviđanje  $C_{ox}$  u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) za sve medije i bez medija „slina 2h“. Za RhNiTi predikcijska jednadžba nije statistički značajna.

Tablica 55. Multipla linearna regresija za predviđanje otpora oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) za sve medije

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
NiTi	konstanta	5716031,6	809368,8	
	HF (ppm)	-49237,7	20249,1	-0,559
NiTi*	konstanta	5855072	772384,7	
	$F^-$ (ppm)	-372,9	132,4	-0,616

NiTi:  $R=0,559$ ;  $R^2=0,313$ ; prilagođeni  $R^2=0,260$ ;  $p=0,030$

NiTi\*:  $R=0,616$ ;  $R^2=0,379$ ; prilagođeni  $R^2=0,331$ ;  $p=0,015$

Tablica 56. Multipla linearna regresija za predviđanje otpora oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „slina 2h“

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
NiTi	konstanta	7360513	664766,7	
	HF (ppm)	-75075,4	14875,5	-0,847
NiTi*	konstanta	7589073	498702,9	
	$F^-$ (ppm)	-560,7	76,4	-0,918

NiTi:  $R=0,847$ ;  $R^2=0,718$ ; prilagođeni  $R^2=0,690$ ;  $p=0,001$

NiTi\*:  $R=0,918$ ;  $R^2=0,843$ ; prilagođeni  $R^2=0,828$ ;  $p<0,001$

Tablica 57. Multipla linearna regresija za predviđanje kapaciteta oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) za sve medije

model		nestandardizirani koeficijent B	standardizirani koeficijent Beta
NiTi	konstanta	0,000023	
	HF (ppm)	0,00000011	0,624
NNiTi	konstanta	0,000027	
	HF (ppm)	0,00000023	0,710
NiTi*	konstanta	0,000022	
	$F^-$ (ppm)	0,000000001	0,864
NNiTi*	konstanta	0,000026	
	$F^-$ (ppm)	0,000000002	0,910

NiTi:  $R=0,624$ ;  $R^2=0,389$ ; prilagođeni  $R^2=0,342$ ;  $p=0,013$

NNiTi:  $R=0,710$ ;  $R^2=0,504$ ; prilagođeni  $R^2=0,469$ ;  $p=0,002$

NiTi\*:  $R=0,864$ ;  $R^2=0,747$ ; prilagođeni  $R^2=0,727$ ;  $p<0,001$

NNiTi\*:  $R=0,910$ ;  $R^2=0,828$ ; prilagođeni  $R^2=0,815$ ;  $p<0,001$

Predikcijska snaga za predviđanje  $R_{ox}$  jača je za HF nego za  $F^-$  kod neobložene NiTi, dok je za predviđanje  $C_{ox}$  jača povezanost sa  $F^-$ , nego sa HF za neobloženu i nitriranu NiTi.

Tablica 58. Multipla linearna regresija za predviđanje kapaciteta oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „sline 2h“

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
NiTi	konstanta	0,000024	0	
	HF (ppm)	0,00000011	0	0,574
NNiTi	konstanta	0,000027	0	
	HF (ppm)	0,00000023	0	0,685
NiTi*	konstanta	0,000022	0	
	$F^-$ (ppm)	0,000000001	0	0,859
NNiTi*	konstanta	0,000024	0	
	$F^-$ (ppm)	0,000000002	0	0,920

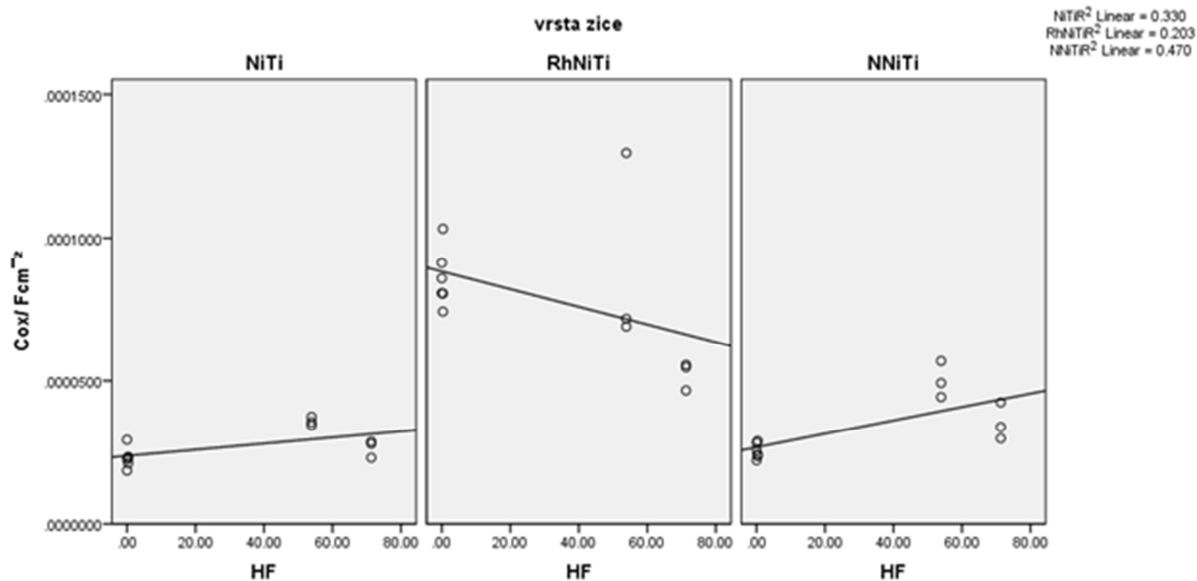
NiTi:  $R=0,574$ ;  $R^2=0,330$ ; prilagođeni  $R^2=0,263$ ;  $p=0,051$

NNiTi:  $R=0,685$ ;  $R^2=0,470$ ; prilagođeni  $R^2=0,417$ ;  $p=0,014$

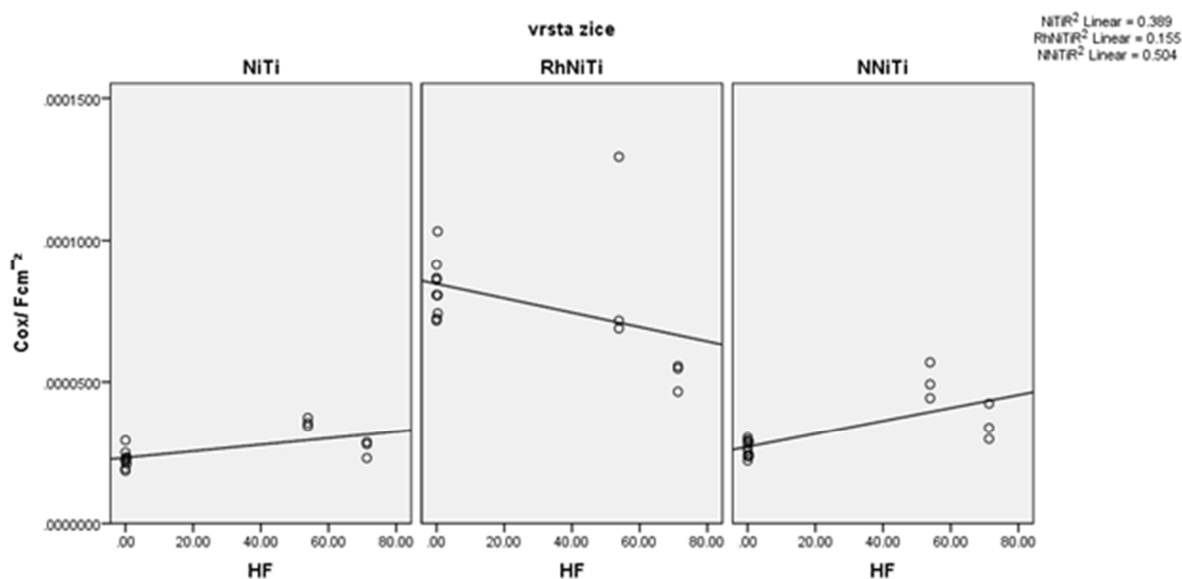
NiTi\*:  $R=0,859$ ;  $R^2=0,739$ ; prilagođeni  $R^2=0,712$ ;  $p<0,001$

NNiTi\*:  $R=0,920$ ;  $R^2=0,847$ ; prilagođeni  $R^2=0,832$ ;  $p<0,001$

Predikcijska snaga za određivanje  $C_{ox}$  jača je za  $F^-$  nego za HF kod neobložene i nitrirane NiTi žice.



Slika 36. Grafički prikaz trendova dobivenih multiplim linearnim korelacijama za kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF bez medija “slina 2h” za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu.



Slika 37. Grafički prikaz trendova dobivenih multiplim linearnim korelacijama za kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za sve medije za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu.



Tablica 59. Linearna regresija za predviđanje otpora elektrolita ( $ReI$ ) u periodu od 28 dana za nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije fluorida ( $F^-$ ) i pH vrijednosti za sve medije

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
NNiTi	konstanta	18,4	0,585	
	$F^-$ (ppm)	0	0	0,567
NNiTi	konstanta	9,97	3,769	
	pH	1,76	0,702	0,557

NNiTi ( $F^-$ ):  $R=0,567$ ;  $R^2=0,321$ ; prilagođeni  $R^2=0,272$ ;  $p=0,022$

NNiTi (pH):  $R=0,557$ ;  $R^2=0,310$ ; prilagođeni  $R^2=0,260$ ;  $p=0,025$

Tablica 60. Linearna regresija za predviđanje koeficijenta oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), kapaciteta poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijenta poroznog sloja ( $n_{po}$ ) u periodu od 28 dana za rodiranu (RhNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) u svim medijima

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
$n_{ox}$	konstanta	0,908	0,014	
	HF (ppm)	-0,001	0	-0,508
$C_{po}$	konstanta	0	0	
	HF (ppm)	-0,0000042	0	-0,701
$n_{po}$	konstanta	0,604	0,015	
	HF (ppm)	0,002	0,001	0,744
$n_{ox}^*$	konstanta	0,919	0,010	
	$F^-$ (ppm)	-0,000008	0	-0,795
$C_{po}^*$	konstanta	0	0	
	$F^-$ (ppm)	-0,00000002	0	-0,706
$n_{po}^*$	konstanta	0,603	0,017	
	$F^-$ (ppm)	0,000009	0	0,716

$n_{ox}$ :  $R=0,508$ ;  $R^2=0,258$ ; prilagođeni  $R^2=0,201$ ;  $p=0,053$

$C_{po}$ :  $R=0,701$ ;  $R^2=0,492$ ; prilagođeni  $R^2=0,441$ ;  $p=0,011$

$n_{po}$ :  $R=0,744$ ;  $R^2=0,553$ ; prilagođeni  $R^2=0,508$ ;  $p=0,006$

$n_{ox}^*$ :  $R=0,795$ ;  $R^2=0,632$ ; prilagođeni  $R^2=0,604$ ;  $p<0,001$

$C_{po}^*$ :  $R=0,706$ ;  $R^2=0,499$ ; prilagođeni  $R^2=0,449$ ;  $p=0,010$

$n_{po}^*$ :  $R=0,716$ ;  $R^2=0,512$ ; prilagođeni  $R^2=0,463$ ;  $p=0,009$

Tablica 61. Linearna regresija za predviđanje koeficijenta oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), kapaciteta poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijenta poroznog sloja ( $n_{po}$ ) u periodu od 28 dana za rodiranu (RhNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „slina 2h“

model		nestandardizirani koeficijent B	std. pogreška	standardizirani koeficijent Beta
$C_{po}$	konstanta	0	0	
	HF (ppm)	-0,0000047	0	-0,778
$n_{po}$	konstanta	0,586	0,019	
	HF (ppm)	0,002	0,001	0,831
$n_{ox}^*$	konstanta	0,929	0,010	
	$F^-$ (ppm)	0,000009	0	-0,873
$C_{po}^*$	konstanta	0	0	
	$F^-$ (ppm)	-0,00000002	0	-0,793
$n_{po}^*$	konstanta	0,583	0,020	
	$F^-$ (ppm)	0,00001	0	0,813

$C_{po}$ :  $R=0,778$ ;  $R^2=0,606$ ; prilagođeni  $R^2=0,549$ ;  $p=0,014$

$n_{po}$ :  $R=0,831$ ;  $R^2=0,691$ ; prilagođeni  $R^2=0,647$ ;  $p=0,005$

$n_{ox}^*$ :  $R=0,873$ ;  $R^2=0,763$ ; prilagođeni  $R^2=0,739$ ;  $p<0,001$

$C_{po}^*$ :  $R=0,793$ ;  $R^2=0,628$ ; prilagođeni  $R^2=0,575$ ;  $p=0,011$

$n_{po}^*$ :  $R=0,813$ ;  $R^2=0,661$ ; prilagođeni  $R^2=0,613$ ;  $p=0,008$

Predikcijska snaga za predviđanje  $C_{po}$  i  $n_{po}$  podjednaka je za HF i  $F^-$  remineralizacijskih pasta, dok je za  $n_{ox}$  jača za  $F^-$  kod rodirane NiTi žice.

## **5. RASPRAVA**

### **5.1. Analiza sredstava za remineralizaciju cakline**

Komercijalno dostupni profilaktički preparati korišteni u ovom ispitivanju imaju udio fluorida koji ne odstupa značajno od deklariranih vrijednosti. Svaki preparat osim fluorida sadrži i različite arome, dok im je osnovna baza voda. MI Paste i Mirafluor imaju dodanu i fosfornu kiselinu koja služi snižavanju pH otopine, jer to omogućuje veću disocijaciju fluoridnih iona. Zamijećeno je da niži pH otopine koja sadrži fluoride ima veći utjecaj na promatrani materijal [35, 48, 135, 136]. Ovo istraživanje je dokazalo da se najbolji odnos utjecaja promatrane otopine na materijal dobiva sintezom podataka o pH vrijednosti otopine i koncentraciji fluoridnih iona prisutnih u otopini. Prijašnja istraživanja iz područja dentalnih materijala su utvrdila utjecaj pH vrijednosti i koncentracije fluoridnih iona, ali ne i utjecaj međuovisnosti navedenih parametara na promjenu svojstava promatranog materijala. Pearsonove korelacije otkrile su da koncentracija HF objašnjava utjecaj profilaktičkih sredstava na koroziju sve tri vrste žica (otpuštanje iona nikla) bolje nego koncentracija slobodnih ili deklariranih fluorida i pH vrijednosti profilaktičkih sredstava.

## **5.2. Karakterizacija NiTi žica bez i sa prevlakama (nitrirana, rodirana)**

### **5.2.1. Kemijski sastav**

### **5.2.2. XRD analiza**

### **5.2.3. DSC analiza**

Kemijski sastav sve tri vrste žica pokazuje da ne postoje značajne razlike među žicama u osnovnom materijalu. Prijašnja istraživanja rodiranih žica pokazala su povećanu površinsku hrapavost u odnosu na neobložene NiTi žice, što ukazuje na nejednoliku površinu prevlake koja je tanja od 10  $\mu\text{m}$  [55, 128] i gubitak estetskog bjeličastog izgleda nakon izlaganja uvjetima u oralnoj šupljini [57, 61]. Detekcija sloja TiN na osnovnom materijalu NiTi nije bila moguća, ali je zamijećeno povećanje površinske hrapavosti u odnosu na neobložene NiTi žice [128]. Zabilježeno je da osim TiN na površini komercijalnih NiTi žica s nitriranom površinom postoje i područja  $\text{TiO}_2$  što ukazuje na nehomogenost prevlake [44, 60].

Dobiveni rezultati XRD analize prije izlaganja korozivnim sredstvima potvrdili su da sve tri vrste žica imaju isti oblik kristalne rešetke pri sobnoj temperaturi (isporučene od proizvođača). Temperatura transformacije kristalne rešetke je slična za sve tri vrste promatranih žica, a pri temperaturi usne šupljine od 37°C (koja je ujedno i temperatura na kojoj se provode istraživanja) sve tri vrste žica imaju isti oblik kristalne rešetke što isključuje utjecaj procesa proizvodnje na transformaciju kristalne rešetke ispitivanih žica. Isključen je utjecaj razlika kristalne rešetke na korozijska svojstva i otpuštanje iona s promjenom temperature. Prethodna testiranja pokazala su da je otpuštanje iona iz NiTi žica povezano sa promjenama u kristalnoj rešetci [137, 138].

#### 5.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija

#### 5.2.5. Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

Površina neobložene, rodirane i nitrirane NiTi žice prije izlaganja eksperimentalnim otopinama ima vidljive brojne površinske nepravilnosti u obliku jamica i brazdi. Već i sama neoprezna manipulacija i rukovanje stomatološkim instrumentima (pinceta, kliješta za žicu) mogu uzrokovati brojna površinska oštećenja u vidu brazdi i utora u osnovnom materijalu [128]. Takva mjesta na površini predstavljaju mjesta na kojima dolazi i do pojave korozije i nakupljanja korozijskih produkata [65, 130]. EDS analiza pokazuje razliku u kemijskom sastavu svijetlih i tamnih područja. Kod tamnih područja zabilježen je veći udio kisika i ugljika što ukazuje na prisustvo organske tvari. Kod rodiranih žica uočeno je zlato i rodij, kao i u istraživanju Ijime i sur. (2012), ali i Ni i Ti, što ukazuje na tanku prevlaku [55]. EDS može ići u dubinu i do 10  $\mu\text{m}$  tako da je bilo moguće dobiti odziv osnovnog materijala, legure nikla i titana. Na pojedinim mjestima uočavaju se pukotine veličine oko 1  $\mu\text{m}$ , gdje je NiTi direktno izložen korozivnom mediju. Kod nitriranih žica, zbog ograničenja metode, nije bilo moguće odrediti točan udio dušika, iako je vidljiva razlika u morfologiji površine između nitrirane i neobložene NiTi žice. U literaturi je zabilježena povećana površinska hrapavost površine rodiranih NiTi u odnosu na neobložene i nitrirane NiTi žice u stanju kako su isporučene od proizvođača [55, 128].

Površina neobložene NiTi žice pokazuje veće nepravilnosti površine po broju i veličini tamnih područja nakon izloženosti samoj umjetnoj slini i MI Pasti, nego nakon izloženosti Elmexu i Mirafluoru. Prethodna istraživanja su utvrdila naizgled zaglađenu površinu nakon korozije NiTi žica uzrokovane fluoridima, jer oni izazivaju ravnomjerno trošenje površine [46, 48]. Profilaktički preparati s većim udjelom HF (Elmex 53,9 ppm; Mirafluor 71,3 ppm) izazvali su ravnomjernije trošenje površine (izgledom ujednačeniju površinsku morfologiju) u odnosu na preparat s niskim udjelom HF (MI Paste 0,3 ppm) i slinu (0 ppm). MI Paste sadrži dodatno i amorfni kalcij fosfat koji se može nakupljati u površinskim nepravilnostima što uzrokuju lokaliziranu koroziju te povećano odlaganje korozijskih produkata na tim mjestima. EDS analiza pokazuje da postoji razlika u kemijskom sastavu svijetlih i tamnih

područja, kod potonjih je povećan udio nečistoća (kisika i ugljika). EDS je mjereno u više točaka i prosjek je prikazan tabelarno, no postoji mogućnost da se na mjestima gdje je više nečistoće dobije veći udio ugljika. Ipak, detekcija kisika i ugljika ovom metodom nije jako pouzdana. Nadalje, na mjestima oštećene prevlake dobiva se veći signal podloge, odnosno osnovnog materijala.

Pretražna elektronska mikroskopija površine rodirane NiTi pokazuje na svim uzorcima prisutnost većeg broja naslaga za koje se može pretpostaviti da se radi o korozijskim produktima. Ova pojava izraženija je na uzorcima izloženim samo slini i MI Paste, u odnosu na Elmex i Mirafluor. Zabilježena je povećana površinska hrapavost površine rodiranih NiTi u odnosu na neobložene i nitrirane NiTi žice u stanju kako su isporučene od proizvođača [55, 128]. Nakon izloženosti rodiranih NiTi profilaktičkim sredstvima zabilježena je tendencija povećanju površinske hrapavosti u odnosu na žice isporučene od proizvođača i površinska hrapavost se povećava od Elmexa preko Mirafluora do MI Paste [128]. To bi mogao biti jedan od razloga koji ne idu u prilog korištenja rodirane žice. Ako korozijski produkti strše s površine žice oni bi se vjerojatno prilikom upotrebe mehanički otkidali s površine i time izazvali dodatno trošenje materijala, odnosno otpuštanje iona. Tendencija veće nehomogenosti površine se može pratiti i na svim uzorcima, od Elmexa i Mirafluora do MI Paste i sline. EDS analiza pokazuje da na površini svih uzoraka ima više zlata nego rodija, ali u manjem udjelu i nikla i titana, što govori o tome da je prevlaka nehomogena i vrlo tanka [128]. Mjesta nehomogenosti prevlake predstavljaju pogodna područja za razvoj lokalizirane jamičaste korozije u kojima vremenom dolazi do nakupljanja korozijskih produkata. Nemogućnost repasivacije kod rodirane žice koja je bila podvrgnuta elektrokemijskom testiranju bez intervencije govori o sklonosti jamičastoj koroziji, ali nakon produženog kontakta s korozivnim medijima vjerojatno dolazi do zatvaranja pora korozijskim produktima i prestanka odvijanja lokalizirane korozije.

Površina nitriranih žica nakon izloženosti korozivnim medijima pokazuje sličnosti s neobloženom NiTi, naizgled glađa površina je kod medija s visokim udjelima djelatnih fluorida (Elmex, Mirafluor) u odnosu na hrapaviju površinu uzoraka izloženih samo slini i MI Paste. Dušik se bilježi samo na površini žica prije izloženosti korozivnim medijima. TiN prevlaka je vrlo tanka i nehomogena te pridonosi povećanju površinske hrapavosti u odnosu na neobložene NiTi, ali u manjoj mjeri nego prevlaka na rodiranim NiTi [128]. Broj i veličina jamica na svim uzorcima nitrirane NiTi su manji

u odnosu na površinu neobložene NiTi u svim medijima što ukazuje na manju sklonost koroziji u istim uvjetima.



## **5.2.6. Mjerenje otpuštanja iona iz NiTi žica**

### **5.2.6.1. Utjecaj profilaktičkih sredstava na otpuštanje iona**

Količina otpuštenih iona nikla kod sve tri vrste žica bilježi veliko raspršenje podataka, što ukazuje na nehomogenost uzoraka. Prijašnja istraživanja su pokazala da postoji velika neujednačenost u kvaliteti komercijalno dostupnih žica ne samo od različitih proizvođača, nego i unutar istog pakiranja [121]. I zbog toga je opravdano testiranje komercijalno dostupnih materijala koji se pojavljuju na tržištu kako bi se rezultati opaženi tijekom eksperimentalnih testiranja [11, 35, 113, 127, 128] mogli povezati s opažanjima uočenim tijekom kliničke upotrebe materijala [57, 61].

Otpuštanje nikla kod neobloženih NiTi žica pokazuje razlike između uzoraka namočenih u umjetnu slinu i MI Paste Plus s jedne strane i preparata s visokim udjelom HF s druge strane (Elmex gelée i Mirafluor-k-gel) kroz sva promatrana vremenska razdoblja. Nakon početnog otpuštanja iona tijekom prva tri dana slijedi period smanjenog otpuštanja zbog procesa repasivacije tijekom kojeg dolazi do obnavljanja zaštitnog oksidnog sloja na površini neobloženih NiTi žica, što potvrđuju i rezultati elektrokemijskog testiranja između žice bez intervencije i nakon 28 dana izloženosti umjetnoj slini. Svakim ponovnim nanošenjem profilaktičkih sredstava (jednom tjedno u trajanju od 5 minuta) dolazi do sve većeg otpuštanja iona nikla kod preparata s visokim udjelom djelatnih fluorida, koji oštećuju zaštitni površinski oksidni sloj više nego izloženost samoj umjetnoj slini i preparatima s niskim udjelom djelatnih fluorida.

Prethodna istraživanja neobloženih NiTi prikazala su slične niske vrijednosti otpuštenog nikla u umjetnoj slini, uz sve manje otpuštanje nikla kroz vrijeme zbog postojanosti zaštitnog oksidnog sloja [98, 99, 120]. Ne postoje prethodna istraživanja o utjecaju profilaktičkih sredstava na otpuštanje nikla iz neobloženih NiTi žica u uvjetima i vremenskom slijedu sličnim kliničkim uvjetima. Ovo istraživanje potvrđuje da je bitno uzeti u obzir način primjene profilaktičkih sredstava, jer ponovljena primjena profilaktičkih sredstava oštećuje zaštitni oksidni sloj i kroz vrijeme uzrokuje povećano otpuštanje nikla, koje se ne vidi kod neobloženih žica namočenih samo u umjetnu slinu. Zbog razlika u stabilnosti oksida nikla i titana otpuštanje nikla je puno veće od otpuštanja titana.

Prevlaka na rodiranim NiTi žicama sastoji se od rodija i zlata, međutim nije homogena pa na mjestima pukotina u prevlaci dolazi do razvoja korozije materijala u podlozi i otpuštanja iona nikla i titana. Vremenom dolazi do usporenja korozije zbog pasivizacije osnovnog materijala kao i zbog odlaganja korozivnih produkata u pukotinama, što potvrđuju podaci o otpuštanju nikla, elektrokemijskih testiranja, SEM i EDS nalazi, rezultati EIS.

Znatno veće početno otpuštanje nikla u slini u odnosu na neobloženu NiTi može se objasniti razvojem brojnih galvanskih članaka na mjestima pukotina u prevlaci, koje se smanjuju vremenom kako se povećava odlaganje korozivnih produkata (nakupine detektirane SEM-om), kao što je opisano za ponašanje korozije osnovnog materijala ispod nehomogene prevlake [59, 139, 140]. Razlika u standardnom elektrodnom potencijalu zlata i rodija u odnosu na titan i nikal dovodi do pojave galvanskog članka. Rezultati elektrokemijskog testiranja potvrđuju podatke o poboljšanoj otpornosti na koroziju nakon duljeg izlaganja korozivnim medijima. Slično otpuštanje nikla kod rodirane NiTi primijećeno je i za preparat s niskim udjelom fluorida (MI Paste Plus). Razlike u otpuštanju nikla za rodiranu NiTi u različitim medijima nisu statistički značajne zbog velikog rasapa podataka, što je vjerojatno uzrokovano razlikama u homogenosti prevlake među uzorcima. Otpuštanje titana pod utjecajem različitih medija ne razlikuje se značajno i pokazuje tendenciju smanjenja kroz vrijeme, kako se poboljšava sposobnost repasivacije titana i odlaganje korozivnih produkata.

Rodirane NiTi žice pokazuju vrlo nisko otpuštanje nikla u uvjetima izloženosti preparatima s visokim udjelom fluorida. Nakon elektrokemijskog testiranja tih uzoraka zamijećene su višestruko veće vrijednosti gustoće korozivne struje i korozivnog potencijala te upola manje vrijednosti potencijala pucanja pasivnog sloja i repasivacije. Rodirane NiTi žice u istim preparatima s visokim udjelom fluorida pokazuju manje smanjenje mehaničkih svojstava u odnosu na neobložene NiTi izložene istim preparatima [11]. Pregledom dostupne literature nisu nađena prethodna elektrokemijska testiranja rodiranih NiTi, kao ni mjerenje otpuštanja iona.

Nitirane NiTi žice pokazuju povećano otpuštanje nikla kod sredstva s visokim udjelom fluorida, što je posljedica odvijanja korozivnih procesa i na prevlaci TiN i na osnovnom supstratu NiTi. TiN prelazi u TiO<sub>2</sub> i dalje se korozivni procesi odvijaju kao i

kod korozije zaštitnog sloja na neobloženoj NiTi. Predikcijska snaga predviđanja otpuštanja iona nikla je manja u odnosu na neobloženu NiTi. Neujednačenost prevlake, kao i neujednačenost stupnja homogenosti prevlake među uzorcima omogućuje stvaranje lokalizirane korozije u pukotinama do njihovog zatvaranja korozijskim produktima [139, 140], ali i smanjuje prediktivnu vrijednost otpuštanja iona zbog neujednačene kvalitete komercijalnih TiN prevlaka. Nisu zabilježene značajne razlike u otpuštanju nikla i titana između neobložene i nitrirane NiTi.

Rezultati elektrokemijskih testiranja pokazuju da izlaganjem nitrirane NiTi medijima s visokim udjelom fluorida polarizacijske krivulje za nitriranu žicu postaju slične onima za početno stanje neobložene žice što govori o otapanju nitridnog sloja.

Snaga predikcije otpuštanja nikla i titana u ovisnosti o koncentraciji HF je visoka i jača za neobložene NiTi u odnosu na nitrirane i rodirane NiTi, što se može pripisati neujednačenim i nehomogenim prevlakama na komercijalnim NiTi žicama. Linearni modeli sumarnog otpuštanja nikla i titana pokazuju visok udio varijabiliteta opisan za svaku vrstu žica i profilaktički medij, najniže vrijednosti među njima se odnose na rodirane NiTi, vjerojatno zbog nehomogenosti prevlake.

### 5.2.6.2. Utjecaj promjene pH umjetne sline na otpuštanje iona

Otpuštanje iona nikla iz sve tri vrste žica pod utjecajem promjena pH vrijednosti same sline ukazuje na neujednačenu prevlaku rodirane žice koja uzrokuje veliki rasap rezultata kroz sve promatrane pH vrijednosti. Otpuštanje titana je značajno ovisno o pH vrijednosti sline. Linearna regresija ukazuje na obrnuto proporcionalni odnos između otpuštenih iona nikla i pH vrijednosti umjetne neobloženih NiTi žica, dok za rodirane i nitrirane NiTi značajna veza između pH sline i otpuštenog nikla nije utvrđena, nego je povezana s karakteristikama prevlake. Otpuštanje titana je značajno povezano i obrnuto proporcionalno porastu pH vrijednosti sline iako objašnjava između 37 i 70% varijabiliteta otpuštanja titana. Količinski najviše titana otpušta rodirana NiTi (vjerojatno zbog postojanja malih galvanskih članaka na pukotinama), dok između neobložene i nitrirane NiTi ne postoje značajne razlike.

Brojna prijašnja istraživanja su zabilježila povezanost između korozije titana i njegovih legura i fluorida. Utvrđeno je da fluoridi uzrokuju koroziju titana i njegovih legura te da je korozija to veća što je pH fluoridne otopine niži [44-46, 48, 50, 141]. Brojna istraživanja su istraživala utjecaj komercijalnih preparata (paste za zube, vodice za ispiranje usta) na koroziju NiTi žica [44, 50]. Testiranja su uključivala elektrokemijska mjerenja neobloženih i nitriranih NiTi žica u otopinama priređenim od jednakih udjela komercijalnih preparata i umjetne sline ili fiziološke otopine te mjerenjem otpuštenih iona nikla iz tako postavljenih mjerenja. Međutim, metodologije navedenih eksperimenata ne daju realnu sliku uvjeta kojima žica može biti podvrgnuta u ustima (npr. nije realno očekivati da će žica biti cijelo vrijeme koje provede u ustima u kontaktu s vodicom za ispiranje usta, ili s pastom za zube). Rezultati ovog istraživanja pokazuju da i kratkotrajni, ali ponovljeni kontakt ortodontskih žica od nikal-titanske legure s profilaktičkim sredstvima izaziva progresivno oštećenje zaštitnog oksidnog sloja i posljedično povećava otpuštanje iona nikla tijekom vremena.

Utvrđen je utjecaj komercijalnih preparata koji sadrže različite koncentracije i kemijske formulacije fluorida na koroziju različitih materijala koji se koriste u raznim granama dentalne medicine, od dentalnih implantata, preko ortodontskih nikal-titanskih žica do keramičkih protetskih nadomjestaka [135, 136, 141]. Također,

utvrđen je veći korozijski učinak u uvjetima sniženog pH promatrane otopine. Osim povećanog otpuštanja iona, zamijećen je učinak zakiseljenih fluorida na povećanje površinske hrapavosti, smanjenje radnih svojstava. Neki od eksperimentalnih modela koji su utvrdili utjecaj na radna svojstva provedeni su u uvjetima koji se realno ne mogu postići u usnoj šupljini, pa ne daju realne preporuke za klinički rad [8, 41, 142]. Istraživanja koja metodologiju provode pod uvjetima koji nisu realno ostvarivi u ustima, bilo po pitanju sastava i pH eksperimentalne otopine, temperaturnim promjenama ili trajanju kontakta između ispitivanog materijala i testne otopine odgovaraju na pitanja kako određeni uvjet utječe na promjenu svojstava materijala, međutim ima ograničenu vrijednost u davanju preporuka za klinički rad. Testiranja provedena kod ortodontskih žica izloženih realnom vremenu ekspozicije profilaktičkim sredstvima bilježe značajne promjene radnih svojstava, međutim te promjene imaju ograničeni učinak u kliničkom radu jer uzrokuju promjene sile reda veličine desetinke Newtona. Stoga preporuke o češćem mijenjanju žica kako bi se izbjeglo produženje terapije zbog smanjenja mehaničkih svojstava nisu opravdane.

Objašnjenje mehanizma samostalnog utjecaja iona fluorida ili klorida na koroziju nekog dentalnog materijala pomaže prepoznavanju utjecaja pojedinog sastojka u komercijalnom preparatu. Ovo istraživanje je prvo utvrdilo postojanje veće korelacije između uočenog otpuštanja iona iz NiTi žica i koncentracije HF u profilaktičkim pastama različitih kemijskih formulacija i koncentracija fluorida u odnosu na deklariranu koncentraciju fluorida ili pH preparata.

Vrsta prevlake na osnovnim NiTi žicama mijenja otpornost na koroziju u odnosu na neobložene NiTi žice istih dimenzija i od istog proizvođača. Utvrđeno je da komercijalno dostupne nitrirane prevlake ne pokazuju znatno promijenjena korozijska svojstva u odnosu na žice bez prevlake, za razliku od eksperimentalno napravljenih nitriranih prevlaka, koje pokazuju znatno poboljšana svojstva u odnosu na neobložene istovrsne legure [44, 58]. Stoga preporuke za klinički rad ne bi podržale upotrebu nitriranih žica umjesto neobloženih, jer bi to znatno poskupilo terapiju, a ne postiže se znatno smanjenje korozije i otpuštanje nikla koje bi poboljšalo biokompatibilnost.

Rodirana prevlaka na komercijalno dostupnim NiTi žicama utječe na promjenu korozijskih svojstava u odnosu na neobložene NiTi žice. Ukoliko se kao dodatna

profilaktička terapija koristi preparat za remineralizaciju s visokim udjelom fluorida na temelju provedenih istraživanja može se preporučiti korištenje rodirane NiTi u odnosu na neobloženu i nitriranu NiTi zbog značajno manjeg otpuštanja nikla u kombinaciji s tim sredstvima.

Utjecaj bilo kojeg komercijalno dostupnog pripravka na otpuštanje nikla i titana iz neobložene, nitrirane i rodirane NiTi žice može se izračunati prema regresijskim jednadžbama uz korištenje podataka o koncentraciji HF svakog pripravka. Predikcijska vrijednost za rodirane NiTi je relativno mala, jer ovisi o homogenosti prevlake, za koju je utvrđeno da pokazuje velike varijacije u kvaliteti.

Prethodno utvrđen utjecaj količine nikla i vremena izloženosti na rast stanica [116, 143, 144] može se korelirati s izračunatim prosječno dnevno otpuštenim količina nikla koji se mogu očekivati u ustima, ako se provodi određeni profilaktički protokol. Dnevna doza od 5 µg nikla koja inducira proliferaciju epitela opažena je za neobložene NiTi tijekom prva tri dana kod korištenja Mirafluor-k-gela te tijekom trećeg tjedna kod korištenja Elmex geléea, tj. preparata s visokim udjelom fluorida [112]. Nitrirana NiTi može izazvati proliferaciju epitela tijekom prva tri dana korištenjem korištenjem Elmex geléea i tijekom prva tri tjedna korištenjem Mirafluor-k-gela, tj. preparata s visokim udjelom fluorida [116].

Više od 10 µg nikla dnevno djeluje citotoksično [116] te se može očekivati kod neobloženih NiTi tijekom prva tri dana korištenja Elmex geléea, te tijekom četvrtog tjedna korištenja oba preparata s visokim udjelom fluorida (Elmex gelée i Mirafluor-k-gel). Isti učinak nitrirana NiTi postiže tijekom četvrtog tjedna primjene preparata s visokim udjelom fluorida, a rodirana NiTi tijekom prva tri dana i u trećem tjednu prilikom korištenja MI Paste Plus.

Rana ortodonska terapija ima zaštitnu ulogu u razvoju senzibilizacije na nikal, koja se najčešće razvija nakon bušenja ušiju, a pretpostavlja se da je povezano s dugotrajnim otpuštanjem niskih doza nikla [83, 84]. Količina tih „niskih doza nikla“ nije utvrđena. Ovo istraživanje daje podatke o očekivanom prosječnom otpuštanju nikla za tri vrste NiTi žica. Zbog nakupljanja nikla i iz drugih djelova fiksne ortodonske naprave (bravica, prstenova, žičanih vezilica, potisnih i vlačnih opruga), kao i iz drugih vanjskih izvora (hrane, vode, bižuterije, uporabnih predmeta) zabilježene su reakcije preosjetljivosti [83, 85, 116, 119, 145, 146]. Zbog mnogih izvora nikla

potrebno je minimizirati unos nikla u organizam koliko god je to moguće i pri svakom ortodontskom zahvatu. Podaci ovog istraživanja kvantificiraju količine nikla otpuštene iz tri vrste NiTi žica u interakciji s profilaktičkim fluoridnim sredstvima.

Procijenjen prosječni dnevni unos nikla iz hrane, vode i dodataka prehrani iznosi oko 260 µg, a prag povezan s alergijskim reakcijama se kreće između 300 i 600 µg nikla [120]. Zbog utvrđene neujednačene kvalitete rodiranih NiTi žica i uz očekivani dodatak nikla otpuštenog iz ostalih komponenti fiksne ortodontske naprave tijekom prva tri dana moguće je doseći prag izazivanja alergijskih reakcija.

Reakcije preosjetljivosti na titan predstavljaju zasad nedovoljno istraženo područje [147]. Ovo istraživanje kvantificiranjem otpuštanja titana pod utjecajem promjena u pH vrijednostima sline i fluoridnih preparata daje doprinos budućim istraživanjima koja će razjasniti ulogu i količine titana koje bi mogle predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje.

Brojni komercijalni preparati omogućuju remineralizaciju površinskih i potpovršinskih lezija, no uspješnost postojećih i novih formulacija profilaktičkih pasta limitirana je i suradnjom pacijenata i ostalim faktorima koji pridonose razvoju demineralizacijskih lezija [20, 148]. Pritom se ne preporuča daljnje povećanje koncentracije fluorida za povećanje uspješnosti u borbi protiv karijesa, već pokušaj utjecanja na prehrambene navike [148].

Translacija i povezivanje ekperimentalnih rezultata s kliničkim iskustvom omogućuje utvrđivanje uvjeta pod kojima dolazi do ispoljavanja određenih kliničkih manifestacija. Rezultati ovog istraživanja pridonijet će uspješnijem smanjenju opaženih nuspojava ortodontske terapije fiksnim napravama *edgewise* tipa, što je cilj projekta HRZZ Imunodent u sklopu kojeg je izrađen ovaj doktorski rad.

### 5.2.7. Elektrokemijska mjerenja

Analiza rezultata pokazuje da nitrifikacija povećava, a rodiranje smanjuje otpornost na koroziju u usporedbi s neobloženim NiTi žicama. To se može zaključiti na temelju činjenice da nitrirane žice u početnom stanju pokazuju najmanju gustoću korozijske struje, koja je ekvivalentna brzini opće korozije. Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije se također vidi da je u početnom stanju otpor površinskog sloja ( $R_{ox}$ ) kod nitrirane žice znatno veći nego kod neobložene NiTi. S druge strane nitiranje ne utječe značajno na otpornost NiTi na lokaliziranu koroziju jer su vrijednosti  $E_{bd}$  i  $E_{rp}$  slične onima dobivenim za neobloženu žicu. U slučaju žica s plemenitom prevlakom rodija i zlata, prevlaka ne poboljšava korozijska svojstva NiTi već naprotiv svi elektrokemijski parametri ukazuju da je korozijska otpornost žice u početnom stanju lošija nego za druga dva tipa žice. Ova vrsta žice pokazuje sklonost povećanoj općoj (veći  $j_{kor}$ ) i lokaliziranoj koroziji (znatno niža vrijednost  $E_{bd}$  i nemogućnost repasivacije). Ovakvo ponašanje moguće je objasniti činjenicom da je umjetnoj slini izložena plemenita prevlaka na kojoj se odvija isključivo katodna reakcija dok se anodna reakcija odvija na relativno maloj površini u porama prevlake gdje je umjetnoj slini izložen osnovni materijal. Iz tog razloga je intenzitet otapanja osnovnog materijala znatno veći nego u slučaju neobložene žice.

Nepodudaranje nalaza elektrokemijskih testiranja i otpuštanja iona može biti posljedica toga što se dio iona otpusti u sama remineralizacijska sredstva, ali se ispere i otplavi zajedno s remineralizacijskim preparatima. Nadalje, zbog ljepljive konzistencije preparata, moguće je da u porozitetima zaostane dio preparata koji na tim mjestima uzrokuje produženu koroziju tijekom elektrokemijskih testiranja.

Izlaganjem umjetnoj slini dolazi do poboljšanja korozijske otpornosti neobložene žice što se očituje u smanjenju  $j_{kor}$  i gustoće struje u pasivnom području odnosno u povećanju  $R_{ox}$  dobivenog iz EIS. Iz ovog se može zaključiti da je poboljšanje korozijske otpornosti vezano uz formiranje pasivnog sloja. Uzorci tretirani s MiPaste pokazuju slično elektrokemijsko ponašanje kao i uzorci izloženi samo umjetnoj slini dok se određene razlike uočavaju kod uzoraka tretiranih preparatima koji sadrže veće količine  $F^-$  odnosno HF, Elmex i Mirafluor. U ova dva medija zabilježene su pozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala, ali i veće struje u pasivnom području, manje vrijednosti  $R_{ox}$  i veće vrijednosti kapaciteta oksida. Može



se zaključiti da je pasivni sloj na površini uzoraka tretiranih ovim preparatima slabijih zaštitnih svojstava nego drugim ispitivanim medijima što je i u skladu s uočenim povećanim otpuštanjem iona.

Duljim izlaganjem nitrirane žice umjetnoj slini dobiveni elektrokemijski parametri postaju sličniji onima za neobloženu žicu što može ukazivati na oštećenje nitridnog sloja. Kod nitrirane žice, zbog rasipanja rezultata, nije moguće pouzdano odrediti utjecaj pojedinih preparata na gustoću korozijske struje, ali iz izgleda polarizacijskih krivulja uočavaju se znatno veće struje pasivacije kod žica tretiranih s preparatima s većom koncentracijom fluorida i HF (Elmex i Mirafluor) u odnosu na one s malom koncentracijom (MiPaste i umjetna slina).

Kod rodiranih žica dolazi do poboljšanja otpornosti prema lokaliziranoj koroziji s vremenom izlaganja umjetnoj slini što se očituje u vrlo bliskim vrijednostima potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije. Dobivene korozijske struje za uzorke izložene umjetnoj slini, odnosno Mi Paste slične vrijednosti kao za početno stanje iako rezultati ispitivanja otpuštanja iona u vremenu pokazuju trend smanjenja otpuštanja iona u vremenu. Na temelju ovog opažanja moguće je pretpostaviti da je glavni uzročnik velikog otpuštanja iona u početnim mjerenjima lokalizirana korozija žica. Podaci o korozijskim potencijalima pojedinih uzoraka pokazuju da uzorci tretirani sredstvima koja sadrže veću količinu fluorida imaju negativniji elektrodni potencijal. To je u skladu s literaturnim podacima o utjecaju fluorida na korozijski potencijal titanovih legura [44-48, 50, 51]. Ovaj pomak potencijala utječe i na intenzitet galvanske korozije što je i vjerojatno objašnjenje zašto dolazi do smanjenja korozijske struje kod preparata tretiranog Mirafluorom (u slučaju Elmex-a uočeno je veliko rasipanje rezultata).

## 6. ZAKLJUČCI

Ukupna i slobodna koncentracija fluoridnih iona u komercijalnim preparatima za remineralizaciju cakline ne odstupa od deklariranih vrijednosti. Bolja mjera utjecaja fluoridiranih preparata na koroziju NiTi žica je koncentracija fluorovodične kiseline, koja se izračunava preko podataka o koncentraciji slobodnih iona i pH vrijednosti preparata.

Nema razlike u stanju kristalne rešetke nikal-titanskih legura, kao ni u temperaturi transformacije kristalne rešetke bez obzira na postojanje prevlake na ispitivanim ortodontskim žicama.

Otpuštanje nikla i titana kod sve tri vrste žica u slini je obrnuto proporcionalno pH vrijednosti sline.

Otpuštanje nikla iz neobložene i nitrirane NiTi žice proporcionalno je koncentraciji fluorovodične kiseline u preparatima za remineralizaciju cakline, a obrnuto proporcionalno otpuštanju iz rodirane žice. Otpuštanje titana iz sve tri vrste žica proporcionalno je koncentraciji fluorovodične kiseline u remineralizacijskim sredstvima.

Rezultati elektrokemijskog testiranja pokazuju razlike između neobložene i nitrirane NiTi žice u odnosu na rodiranu žicu u gustoći korozijske struje, korozijskom potencijalu, potencijalima pucanja pasivnog sloja i repasivacije uglavnom u svim promatranim medijima.

Nehomogenost prevlake na NiTi žicama uzrokuje pojavu jamičaste korozije, nehomogenost rodirane prevlake je izraženija više od nitrirane.

Otpornost na koroziju neobložene i nitrirane NiTi žice ne razlikuje se značajno u slini i remineralizacijskim sredstvima.

Otpornost na koroziju rodiranih NiTi žica je smanjena u uvjetima umjetne sline (pH 4,8) i preparata s niskom koncentracijom HF (MI Paste Plus), no nakon izloženosti preparatima s visokom koncentracijom HF (Mirafluor-k-gel, Elmex gelée) otpornost na koroziju se povećava.

Prosječne količine dnevno otpuštenog nikla ne prelaze prosječan dnevni unos koji bi mogao izazvati reakcije preosjetljivosti, osim kod rodirane NiTi tijekom prva tri dana u slini s pH 4,8.

## 7. LITERATURA

- [1] Proffit WR, Fields HW, Sarver DM. Ortodoncija. Jastrebarsko: Naklada Slap; 2010, str. 3–23, 41.
- [2] Špalj S, Katalinić A, Varga S, Radica N. Ortodontski priručnik. Rijeka: Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci; 2012, str. 1–2, 202–13.
- [3] Sameshima GT, Sinclair PM. Predicting and preventing root resorption: Part II. Treatment factors. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2001;119:511–5.
- [4] Weltman B, Vig KW, Fields HW, Shanker S, Kaizar EE. Root resorption associated with orthodontic tooth movement: a systematic review. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2010;137:462–76.
- [5] Yamaguchi M, Ozawa Y, Mishima H, Aihara N, Kojima T, Kasai K. Substance P increases production of proinflammatory cytokines and formation of osteoclasts in dental pulp fibroblasts in patients with severe orthodontic root resorption. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2008;133:690–8.
- [6] Andreasen GF, Morrow RE. Laboratory and clinical analysis of Nitinol wire. *Am J Orthod* 1978;73:142–51.
- [7] Miura F, Mogi M, Ohura Y, Hamanaka H. The super-elastic property of Japanese NiTi alloy use in orthodontics. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1986;90:1–10.
- [8] Temenoff JS, Mikos AG. *Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science*. New Jersey: Pearson Prentice Hall; 2008, str. 152.
- [9] Brantley WA, Eliades T. *Orthodontic materials*. New York: Thieme; 2001, str. 20–1, 275–85.
- [10] Kusy RP. *Orthodontic biomaterials: from the past to the present*. *Angle Orthod* 2002;72:501–12.

- [11] Katić V, Mandić V, Ježek D, Baršić G, Špalj S. Influence of various fluoride agents on working properties and surface characteristics of uncoated, rhodium coated and nitrified nickel-titanium orthodontic wires. *Acta Odontol Scand* 2015;73:241–9.
- [12] Fejerskov O, Kidd EAM, ur. *Dental Caries. The disease and its clinical management*. Copenhagen: Blackwell Munksgaard; 2003, str. 71–99.
- [13] Boersma JG, van der Veen MH, Lagerweij MD, Bokhout B, Prah-Andersen B. Caries prevalence measured with QLF after treatment with fixed orthodontic appliances: influencing factors. *Caries Res* 2005;39:41–7.
- [14] Heymann GC, Grauer D. A contemporary review of white spot lesions in orthodontics. *J Esthet Restor Dent* 2013;25:85–95.
- [15] Ogaard B. Incidence of filled surfaces from 10-18 years of age in an orthodontically treated and untreated group in Norway. *Eur J Orthod* 1989;11:116–9.
- [16] Ogaard B, Rolla G, Arends J, ten Cate JM. Orthodontic appliances and enamel demineralization. Part 2. Prevention and treatment of lesions. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1988;94:123–8.
- [17] Igarashi K, Hamada Y, Nishimaki H, Sakurai S, Kamiyama K. The acidogenic potential of plaque from sound enamel, white spot lesions, and cavities in children. *Pediatr Dent* 1987;9:212–5.
- [18] Arneberg P, Giertsen E, Emberland H, Ogaard B. Intra-oral variations in total plaque fluoride related to plaque pH. A study in orthodontic patients. *Caries Res* 1997;31:451–6.
- [19] Law V, Seow WK, Townsend G. Factors influencing oral colonization of mutans streptococci in young children. *Aust Dent J* 2007;52:93–100.
- [20] Hadler-Olsen S, Sandvik K, El-Agroudi MA, Øgaard B. The incidence of caries and white spot lesions in orthodontically treated adolescents with a comprehensive caries prophylactic regimen—a prospective study. *Eur J Orthod* 2012;34:633–9.

- [21] Marinho VC. Applying prescription-strength home-use and professionally applied topical fluoride products may benefit people at high risk for caries - the American Dental Association (ADA) 2013 clinical practice guideline recommendations. *J Evid Based Dent Pract* 2014;14:120–3.
- [22] ten Cate JM. Review on fluoride, with special emphasis on calcium fluoride mechanisms in caries prevention. *Eur J Oral Sci* 1997;105:461–5.
- [23] Buzalaf MA, Pessan JP, Honório HM, ten Cate JM. Mechanisms of action of fluoride for caries control. *Monogr Oral Sci* 2011;22:97–114.
- [24] American Academy of Pediatric Dentistry. Guidelines on caries-risk Assessment and management for Infants, Children and Adolescents. Dostupno na: [http://www.aapd.org/media/Policies\\_Guidelines/G\\_CariesRiskAssessment.pdf](http://www.aapd.org/media/Policies_Guidelines/G_CariesRiskAssessment.pdf). Pristupljeno 13.9.2015.
- [25] American Dental Association. ADA Caries Risk Assessment Forms. Dostupno na: <http://www.ada.org/en/member-center/oral-health-topics/caries>. Pristupljeno 13.9.2015.
- [26] Derks A, Katsaros C, Frencken JE, van't Hof MA, Kuijpers-Jagtman AM. Caries-inhibiting effect of preventive measures during orthodontic treatment with fixed appliances. *Caries Res* 2004;38:413–20.
- [27] Robertson MA, Kau CH, English JD, Lee RP, Powers J, Nguyen JT. MI Paste Plus to prevent demineralization in orthodontic patients: a prospective randomized controlled trial. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2011;140:660–8.
- [28] Kerbusch AE, Kuijpers-Jagtman AM, Mulder J, Sanden WJ. Methods used for prevention of white spot lesion development during orthodontic treatment with fixed appliances. *Acta Odontol Scand* 2012;70:564–8.
- [29] Jose JE, Padmanabhan S, Chitharanjan AB. Systemic consumption of probiotic curd and use of probiotic toothpaste to reduce *Streptococcus mutans* in plaque around orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2013;144:67–72.

- [30] Sköld-Larsson K, Sollenius O, Karlsson L, Petersson LG, Twetman S. Effect of fluoridated milk on enamel demineralization adjacent to fixed orthodontic appliances. *Acta Odontol Scand* 2013;71:464–8.
- [31] Pithon MM, Sant'Anna LI, Baião FC, dos Santos RL, Coqueiro Rda S, Maia LC. Assessment of the effectiveness of mouthwashes in reducing cariogenic biofilm in orthodontic patients: a systematic review. *J Dent* 2015;43:297–308.
- [32] Yeung CA, Chong LY, Glenny AM. Fluoridated milk for preventing dental caries. *Cochrane Database Syst Rev* 2015;9:CD003876.
- [33] Oliveira GM, Ritter AV, Heymann HO i sur. Remineralization effect of CPP-ACP and fluoride for white spot lesions in vitro. *J Dent* 2014;42:1592–602.
- [34] Fontana M, Cabezas CG, Fitzgerald M. Cariology for the 21st Century: current caries management concepts for dental practice. *J Mich Dent Assoc* 2013;95:32–40.
- [35] Walker MP, White RJ, Kula KS. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2005;127:662–9.
- [36] Upadhyay D, Panchal MA, Dubey RS, Srivastava VK. Corrosion of alloys used in dentistry: A review. *Mater Sci Eng A* 2006;432:1–11.
- [37] Iijima M, Endo K, Ohno H, Yonekura Y, Mizoguchi I. Corrosion behavior and surface structure of orthodontic Ni-Ti alloy wires. *Dent Mater J* 2001;20:103–13.
- [38] Piljac I. Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode. Zagreb: Mediaprint – Tiskara Hrastić d.o.o.; 2010, str. 318–20.
- [39] Atkins P. *Inorganic Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company; 2010, str. 153.
- [40] Pfeiffer P, Schwicherath H. Nickel release of dental alloys as a function of the pH value of the corrosive solution. *Dtsch Zahnarzl Z* 1991;46:753–6.
- [41] House K, Sernetz F, Dymock D, Sandy JR, Ireland AJ. Corrosion of orthodontic appliances--should we care? *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2008;133:584–92.

- [42] Kim H, Johnson JW. Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires. *Angle Orthod* 1999;69:39–44.
- [43] Burstein GT, Liu C, Souto RM. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's solution. *Biomaterials* 2005;26:245–56.
- [44] Iijima M, Yuasa T, Endo K, Muguruma T, Ohno H, Mizoguchi I. Corrosion behavior of ion implanted nickel-titanium orthodontic wire in fluoride mouth rinse solutions. *Dent Mater J* 2010;29:53–8.
- [45] Lee TH, Huang TK, Lin SY, Chen LK, Chou MY, Huang HH. Corrosion resistance of different nickel-titanium archwires in acidic fluoride-containing artificial saliva. *Angle Orthod* 2010;80:547–53.
- [46] Li X, Wang J, Han E, Ke W. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wire. *Acta Biomater* 2007;3:807–15.
- [47] Lindholm-Sethson B, Ardlin BI. Effects of pH and fluoride concentration on the corrosion of titanium. *J Biomed Mater Res A* 2008;86:149–59.
- [48] Lee TH, Wang CC, Huang TK, Chen LK, Chou MY, Huang HH. Corrosion resistance of titanium-containing dental orthodontic wires in fluoride-containing artificial saliva. *J Alloys Compd* 2009;488:482–9.
- [49] Fonseca C, Barbosa MA. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros Sci* 2001;43:547–59.
- [50] Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dent* 1996;24:109–15.
- [51] Boere G. Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J Appl Biomater* 1995;6:283–8.
- [52] Filipović I, Lipanović S. *Opća i anorganska kemija II. dio*. Zagreb: Školska knjiga; 1995, str. 658–9.
- [53] Krishnan M, Seema S, Kumar AV i sur. Corrosion resistance of surface modified nickel titanium archwires. *Angle Orthod* 2014;84:358–67.



- [54] Bravo LA, de Caban̄es AG, Manero JM, Ru'perez E, Gil FJ. NiTi superelastic orthodontic archwires with polyamide coating. *J Mater Sci Mater Med* 2014;25:555–60.
- [55] Iijima M, Muguruma T, Brantley WA i sur. Effect of coating on properties of esthetic orthodontic nickel-titanium wires. *Angle Orthod* 2012;82:319–25.
- [56] Kaphoor AA, Sundareswaran S. Aesthetic nickel titanium wires—how much do they deliver? *Eur J Orthod* 2012;34:603–9.
- [57] Bradley TG, Berzins DW, Valeri N, Pruszynski J, Eliades T, Katsaros C. An investigation into the mechanical and aesthetic properties of new generation coated nickel-titanium wires in the as-received state and after clinical use. *Eur J Orthod* 2014;36:290–6.
- [58] Jin S, Zhang Y, Wang Q, Zhang D, Zhang S. Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2012;101C:343–9.
- [59] Kostrzhitskii AI, Cheban TV, Beregovaya OM. Peculiarities of electrode processes on a surface of steel with ion-plasma coatings of titanium nitride. *Surface Eng Appl Electrochem* 2008;44:180–6.
- [60] Endo K, Sachdeva R, Araki Y, Ohno H. Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloy. *Dent Mater J* 1994;13:228–39.
- [61] Rongo R, Ametrano G, Gloria A i sur. Effects of intraoral aging on surface properties of coated nickel-titanium archwires. *Angle Orthod* 2014;84:665–72.
- [62] Walsh FC, Ponce de León C, Kerr C, Court S, Barker BD. Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings. *Surf Coat Tech* 2008;202:5092–102.
- [63] Stupnišek-Lisac E. *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; 2007, str. 109–10.
- [64] Kao CT, Ding SJ, Chen YC, Huang TH. The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2002;63:786–92.

- [65] Liu C, Chu PK, Lin G, Yang D. Effects of Ti/TiN Multilayer on Corrosion Resistance of Nickel-Titanium Orthodontic Brackets in Artificial Saliva. *Corr Sci* 2007;49:3783–96.
- [66] IARC (International Agency for Research on Cancer], 2012. Nickel and nickel compounds. (IARC Monographs 100 C. World Health Organization, Lyon. Dostupno na: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>. Pristupljeno 15.9.2015.
- [67] Rietschel RL, Fowler JF, Warshaw EM i sur. Detection of nickel sensitivity has increased in North American patch-test patients. *Dermatitis* 2008;19:16–9.
- [68] Simonsen AB, Deleuran M, Johansen JD, Sommerlund M. Contact allergy and allergic contact dermatitis in children – a review of current data. *Contact Dermatitis* 2011;65:254–65.
- [69] Rezić I, Ćurković L, Ujević M. Metal ion release from electric guitar strings in artificial sweat. *Corros Sci* 2009;51:1985–9.
- [70] Moritz CG, Andersen KE. Allergy contact dermatitis in children and adolescents. *Contact Dermatitis* 1999;41:121–30.
- [71] Hostynek JJ. Sensitization to nickel: etiology, epidemiology, immune reactions, prevention, and therapy. *Rev Environ Health* 2006;21:253–80.
- [72] Nielsen GD, Søderberg U, Jørgensen PJ i sur. Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. *Toxicol Appl Pharmacol* 1999;154:67–75.
- [73] EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA Journal* 2015;13:4002.
- [74] Thyssen JP, McFadden JP, Kimber I. The multiple factors affecting the association between atopic dermatitis and contact sensitization. *Allergy* 2014;69:28–36.

- [75] Volkman KK, Inda MJ, Reichl PG, Zacharisen MC. Adverse reactions to orthodontic appliances in nickel-allergic patients. *Allergy Asthma Proc* 2007;28:480–4.
- [76] Vreeburg KJ, de Groot K, von Blomberg M, Scheper RJ. Induction of immunological tolerance by oral administration of nickel and chromium. *J Dent Res* 1984;63:124–8.
- [77] EC. Commission Directive 2004/96/EC of 27 September 2004 amending Council Directive 76/769/EEC as regards restrictions on the marketing and use of nickel for piercing post assemblies for the purpose of adapting its Annex I to technical progress. *Official Journal of the European Union*, 2004;L301/51.
- [78] Schnuch A, Uter W. Decrease in nickel allergy in Germany and regulatory interventions. *Contact Dermatitis* 2003;49:107–8.
- [79] Mikulewicz M, Chojnacka K. Trace metal release from orthodontic appliances by in vivo studies: a systematic literature review. *Biol Trace Elem Res* 2010;137:127–38.
- [80] Novak N, Gros E, Bieber T, Allam JP. Human skin and oral mucosal dendritic cells as ‘good guys’ and ‘bad guys’ in allergic immune responses. *Clin Exp Immunol* 2010;161:28–33.
- [81] Di Gioacchino M, Ricciardi L, De Pità O i sur. Nickel oral hyposensitization in patients with systemic nickel allergy syndrome. *AnnMed* 2014;46:31–7.
- [82] Tammaro A, De Marco G, Persechino S, Narcisi A, Camplone G. Allergy to nickel: first results on patients administered with an oral hyposensitization therapy. *Int J Immunopathol Pharmacol* 2009;22:837–40.
- [83] Kolokitha OE, Kaklamanos EG, Papadopoulos MA. Prevalence of nickel hypersensitivity in orthodontic patients: a meta-analysis. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2008;134:722.e1–722.e12;discussion 722–3.
- [84] Fors R, Stenberg B, Stenlund H, Persson M. Nickel allergy in relation to piercing and orthodontic appliances--a population study. *Contact Dermatitis* 2012;67:342–50.

- [85] Fors R, Persson M, Bergström E, Stenlund H, Stymne B, Stenberg B. Lifestyle and nickel allergy in a Swedish adolescent population: effects of piercing, tattooing and orthodontic appliances. *Acta Derm Venereol* 2012;92:664–8.
- [86] Gölz L, Papageorgiou SN, Jäger A. Nickel hypersensitivity and orthodontic treatment: a systematic review and meta-analysis. *Contact Dermatitis* 2015;73:1–14.
- [87] Brandão MH, Gontijo B, Girundi MA, de Castro MC. Ear piercing as a risk factor for contact allergy to nickel. *J Pediatr (Rio J)* 2010;86:149–54.
- [88] Bruce GJ, Hall HB. Nickel hypersensitivity-related periodontitis. *Compend Contin Educ Dent* 1995;12:178,180–4.
- [89] Schultz JC, Connelly E, Glesne L, Warshaw EM. Cutaneous and oral eruption from oral exposure to nickel in dental braces. *Dermatitis* 2004;15:154–7.
- [90] Khamaysi Z, Bergman R, Weltfriend S. Positive patch test reactions to allergens of the dental series and the relation to the clinical presentations. *Contact Dermatitis* 2006;55:216–8.
- [91] Jia WY, Beatty MW, Reinhardt RA i sur. Nickel release from orthodontic arch wires and cellular immune response to various nickel concentrations. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 1999;48:488–95.
- [92] Fernández-Miñano E, Ortiz C, Vicente A, Calvo JL, Ortiz AJ. Metallic ion content and damage to the DNA in oral mucosa cells of children with fixed orthodontic appliances. *Biometals* 2011;24:935–41.
- [93] Natarajan M, Padmanabhan S, Chitharanjan A, Narasimhan M. Evaluation of the genotoxic effects of fixed appliances on oral mucosal cells and the relationship to nickel and chromium concentrations: an in-vivo study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2011;140:383–8.
- [94] Hafez HS, Selim EM, Kamel Eid FH, Tawfik WA, Al-Ashkar EA, Mostafa YA. Cytotoxicity, genotoxicity, and metal release in patients with fixed orthodontic appliances: a longitudinal in-vivo study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2011;140:298–308.

- [95] Park HY, Shearer TR. In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances. *Am J Orthod* 1983;84:156–9.
- [96] Fors R, Persson M. Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances. *Eur J Orthod* 2006;28:292–7.
- [97] Grimsdottir MR, Gjerdet NR, Hensten-Pettersen A. Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1992;101:525–32.
- [98] Huang HH, Chiu YH, Lee TH i sur. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003;24:3585–92.
- [99] Kuhta M, Pavlin D, Slaj M, Varga S, Lapter-Varga M, Slaj M. Type of archwire and level of acidity: effects on the release of metal ions from orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2009;79:102–10.
- [100] Petoumenou E, Arndt M, Keilig L i sur. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2009;135:59–65.
- [101] Hwang CJ, Shin JS, Cha JY. Metal release from simulated fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001;120:383–91.
- [102] Mikulewicz M, Chojnacka K, Woźniak B, Downarowicz P. Release of metal ions from orthodontic appliances: an in vitro study. *Biol Trace Elem Res* 2012;146:272–80.
- [103] Mikulewicz M, Chojnacka K. Trace metal release from orthodontic appliances by in vitro studies: a systematic literature review. *Biol Trace Elem Res* 2010;139:241–56.
- [104] Mikulewicz M, Wołowiec P, Loster BW, Chojnacka K. Do soft drinks affect metal ions release from orthodontic appliances? *J Trace Elem Med Biol* 2015;31:74–7.
- [105] Bishara SE, Barrett RD, Selim M. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1993;103:115–9.

- [106] Genelhu MCLS, Marigo M, Alves-Oliveira LF, Malaquias LCC, Gomez RS. Characterization of nickel-induced allergic contact stomatitis associated with fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2005;128:378–81.
- [107] Carranza JrFA, Newman MG (ur.). *Clinical periodontology*. Philadelphia; W.B. Saunders Company: 1996, str. 233–4.
- [108] Ramadan AAF. Effect of nickel and chromium on gingival tissues during orthodontic treatment: a longitudinal study. *World J Orthod* 2004;5:230–5.
- [109] Zachrisson S, Zachrisson BU. Gingival condition associated with partial orthodontic treatment. *Acta Odontol Scand* 1972;42:26–34.
- [110] Wataha IC, Sun ZL, Hanks CT, Fang DN. Effect of Ni ions on expression of intercellular adhesion molecule 1 by endothelial cells. *J Biomed Mat Res* 1997;36:145–51.
- [111] Wataha JC, Lockwood PE, Marek M, Ghazi M. Ability of Ni containing biomedical alloys to activate monocytes and endothelial cells in vitro. *J Biomed Mat Res* 1999;45:251–7.
- [112] Ermolli M, Menne C, Pozzi G, Serra MA, Clerici LA. Nickel, cobalt and chromium-induced cytotoxicity and intracellular accumulation in human hacat keratinocytes. *Toxicology* 2001;159:23–31.
- [113] Faccioni F, Franceschetti P, Cerpelloni M, Fracasso ME. In vitro study on metal release from fixed orthodontic appliances and DNA damage in oral mucosal cells. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2003;124:687–93.
- [114] Trombetta D, Mondello MR, Cimino F, Cristiani M, Pergolizzi S, Saija A. Toxic effect of nickel in an in vitro model of human oral epithelium. *Toxicology Letters* 2005;159:219–25.
- [115] Vande Vannet B, Mohebbian N, Wehrbein H. Toxicity of used orthodontic archwires assessed by three-dimensional cell culture. *Eur J Orthod* 2006;28:426–32.
- [116] Gursoy UK, Sokucu O, Uitto VJ i sur. The role of nickel accumulation and epithelial cell proliferation in orthodontic treatment-induced gingival overgrowth. *Eur J Orthod* 2007;29:555–8.

- [117] Carroll S, Wood EJ. Exposure of human keratinocytes and fibroblasts in vitro to nickel sulphate ions induces synthesis of stress proteins Hsp72 and Hsp90. *Acta Dermato-Venereologica* 2000;80:94–7.
- [118] Marchese C. Nickel-induced keratinocyte proliferation and upmodulation of the keratinocyte growth factor receptor expression. *Experimental Dermatology* 2003;12:497–505.
- [119] Pazzini CA, Pereira LJ, Marques LS, Generoso R, de Oliveira G Jr. Allergy to nickel in orthodontic patients: clinical and histopathologic evaluation. *Gen Dent* 2010;58:58–61.
- [120] Arndt M, Brück A, Scully T, Jäger A, Bourauel C. Nickel ion release from orthodontic Ni-Ti wires under simulation of realistic in-situ conditions. *J Mater Sci* 2005;40:3659–67.
- [121] Huang H. Variation in corrosion resistance of nickel titanium wires from different manufacturers. *Angle Orthod* 2005;75:661–5.
- [122] Duffo GS, Quezada Castillo E. Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys. *Corrosion* 2004;60:594–602.
- [123] Aldea E, Giurginca M, Miculescu F, Demetrescu I. Infrared and ESEM technique in supporting Ti and TiAl-V alloy behaviour in Afnor and Tani-Zucchi solutions. *J Optoelectron Adv M* 2007;9:3396–9.
- [124] Lin HY, Bowers B, Wolan JT, Cai Z, Bumgardner JD. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dent Mater* 2008;24:378–85.
- [125] Roach MD, Wolan JT, Parsell DE, Bumgardner JD. Use of X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behavior of six nickel–chromium alloys before and after porcelain-fused-to-metal firing. *J Prosthet Dent* 2000;84:623–34.
- [126] Marek M, Topfl E. Electrolytes for corrosion testing of dental alloys. *J Dent Res* 1986;65:301.

- [127] Katić V, Ćurković L, Ujević Bošnjak M, Špalj S. Determination of corrosion rate of orthodontic wires based on nickel-titanium alloy in artificial saliva. *Materialwiss Werkst* 2014;45:99–105.
- [128] Katić V, Otmačić Ćurković H, Semenski D, Baršić G, Marušić K, Špalj S. Influence of surface layer on mechanical and corrosion properties of nickel-titanium orthodontic wires. *Angle Orthod* 2014; 84:1041–8.
- [129] Jovanović N. Određivanje koncentracije fluorida u pastama za zube. Beograd: Smotra istraživačkih radova u organizaciji Gimnazije „Ruđer Bošković”; 2013, str. 6–8.
- [130] Creus J, Mazille H, Idrissi H, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surf Coat Technol* 2000;130:224–32.
- [131] Ahn SH, Lee JH, Kim JG, Han JG. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. *Surf Coat Technol* 2004;177–178:638–44. i.e.Rs(RpQ).
- [132] Hang R, Ma S, Ji V, Chu PK. Corrosion behavior of NiTi alloy in fetal bovine serum. *Electrochim Acta* 2010: 55;5551–60.
- [133] Bastidas JM, Saiki M, Rogero SO, Costa I, Polo JL. An electrochemical study of the behaviour of ear piercing studs immersed in a culture medium. *J Appl Electrochem* 2002;32;487–96.
- [134] Perillo PM. Corrosion Behaviour of Titanium Nitride Coating on Titanium and Zircaloy-4. *Am J Mat Sci Appl* 2015;3:18–25.
- [135] Tylka DF, Stewart GP. Comparison of acidulated phosphate fluoride gel and hydrofluoric acid etchants for porcelain-composite repair. *J Prosthet Dent* 1994;72:121–7.
- [136] Mujeeb A, Mansuri S, Hussain SA, Ramaswamy K. In vitro evaluation of topical fluoride pH and their effect on surface hardness of composite resin-based restorative materials. *J Contemp Dent Pract* 2014;15:190–4.



- [137] Peitsch T, Klocke A, Kahl-Nieke B, Prymak O, Epple M. The release of nickel from orthodontic NiTi wires is increased by dynamic mechanical loading but not constrained by surface nitridation. *J Biomed Mater Res A* 2007;82:731–9.
- [138] Liu JK, Lee TM, Liu IH. Effect of loading force on the dissolution behavior and surface properties of nickel–titanium orthodontic archwires in artificial saliva. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2011;140:166–76.
- [139] Yue TM, Yu JK, Man HC. The effect of excimer laser surface treatment on pitting corrosion resistance of 316LS stainless steel. *Surf Coat Technol* 2001;137:65–71.
- [140] Liu C, Leyland A, Bi Q, Matthews A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. *Surf Coat Technol* 2001;18:164–73.
- [141] Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 1999;78:1568–72.
- [142] Fragou S, Eliades T. Effect of topical fluoride application on titanium alloys: a review of effects and clinical implications. *Pediatr Dent* 2010;32:99–105.
- [143] D'Antò V, Valletta R, Amato M i sur. Effect of nickel chloride on cell proliferation. *Open Dent J* 2012;6:177–81.
- [144] D'Antò V, Eckhardt A, Hiller KA i sur. The influence of Ni(II) on surface antigen expression in murine macrophages. *Biomaterials* 2009;30:1492–501.
- [145] Lindsten R, Kurol J. Orthodontic appliances in relation to nickel hypersensitivity (a review). *J Orofac Orthop*. 1997;58:100–8.
- [146] Janson GR, Dainesi EA, Consolaro A, Woodside DG, De Freitas MR. Nickel hypersensitivity reaction before, during, and after orthodontic therapy. *Am J Orthod Dentofac Orthop*. 1998;113:655–60.
- [147] Evrard L. Titanium: A new allergen. In: Turkyilmaz I, editor. *Implant dentistry – A rapidly evolving practice*. Rijeka: InTech; 2011, str. 531–42.

[148] Limeback H. Comprehensive preventive dentistry. Oxford: Wiley-Blackwell; 2012, str. 251–82.

## 8. ILUSTRACIJE

### 8.1. Popis slika

Slika 1. Fiksna ortodonska naprava *edgewise* tipa sastoji se od prstenova, tuba i bravica zalijepljenih na zube, u koje se umeću žičani lukovi.

Slika 2. Reprezentativne krivulje koje opisuju radna svojstva žica s različitim prevlakama (neobložena (NiTi), rodirana (RhNiTi) i nitrirana (NNTi)) ne generiraju značajnije razlike između sila tijekom povratka u prvobitno stanje (radna faza ortodonske terapije).

Slika 3. Bijele mrljaste lezije kod pacijenta u terapiji fiksnom ortodonskom napravom (lijevo prije početka terapije, desno po završetku terapije).

Slika 4. Dentalni status osobe prije ortodonske terapije (lijevo) i nakon (desno) skidanja fiksne ortodonske naprave.

Slika 5. Polarizacijska krivulja (gustoća struje-potencijal),  $E_{kor}$ , korozijski potencijal;  $j_{kor}$ , korozijska struja;  $E_{bd}$ , potencijal pucanja pasivnog sloja;  $E_{rp}$ , potencijal repasivacije.

Slika 6. Os y Bodeovog dijagrama pokazuje modul impedancije (gornja slika) i fazni kut (donja slika), a os x frekvenciju pobude.

Slika 7. Intraoralne (desno; izvor: <https://dental.washington.edu/wp-content/media/com/may11/Figure1.jpg>, pristupljeno 17.1.2016.) i ekstraoralne (lijevo; izvor: <http://pocketdentistry.com/wp-content/uploads/285/c10f0048.jpg>, pristupljeno 17.1.2016.) manifestacije alergija na komponente fiksne ortodonske naprave.

Slika 8. Gingivna hiperplazija uzrokovana fiksnom ortodonskom napravom. Gore lijevo dentalni status pacijenta prije ulaska u ortodonsku terapiju; gore desno pojava gingivne hiperplazije tijekom ortodonske terapije; vidljiva generalizirana gingivna hiperplazija neposredno nakon skidanja fiksne ortodonske naprave.

Slika 9. Uzorci žičanih lukova: neobložena NiTi, nitrirana NiTi i rodirana NiTi (s lijeva na desno u gornjem i donjem redu).

Slika 10. Komercijalni preparati za topikalnu fluoridaciju za kućnu upotrebu: MI Paste Plus (lijevo), Mirafluor-k-gel (sredina) i Elmex geleé (desno).

Slika 11. Ion selektivna elektroda Expandable Ion Analyzer EA 940 (Orion Research, Beverly, SAD) za određivanje količine fluoridnih iona u ispitivanoj otopini.

Slika 12. Uređaj XRD6000 sa  $\text{CuK}\alpha$  radijacijom (Shimadzu, Kjoto, Japan) za provođenje rendgenske difrakcijske analize (XRD).

Slika 13. Uređaj DSC 200 (Netzsch, Selb, Njemačka) za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC).

Slika 14. Uzorak žičanih lukova uloženi u aluminijske nosače za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC).

Slika 15. Troelektrodna ćelija (lijevo) spojena je na potenciostat Princeton Applied Research 263A (Ametek, Oak Ridge, SAD) i detektor frekvencije Princeton Applied Research 1025 (Ametek, Oak Ridge, SAD) (desno).

Slika 16. Fazni sastav NiTi žica (NiTi, neobložena NiTi; RhNiTi, rodirana NiTi; NNiTi, nitrirana NiTi) prije izlaganja korozivnim sredstvima određen rendgenskom difrakcijskom analizom. Os y prikazuje intenzitet rendgenskih zraka, a os x kuteve.

Slika 17. Promjene u strukturi izazvane promjenom temperature NiTi žica (TiNi, neobložena NiTi; RhTiNi, rodirana NiTi; NTiNi, nitrirana NiTi) prije izlaganja korozivnim sredstvima određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Gornje krivulje prikazuju transformaciju kristalne rešetke pri zagrijavanju, a donje krivulje pri hlađenju. Vertikalna os prikazuje energiju zagrijavanja, a horizontalna temperaturu.

Slika 18. Karakterizacija površine NiTi žica pretražnom elektronskom mikroskopijom: neobložena NiTi (gore lijevo); rodirana NiTi (gore desno); nitrirana NiTi (dolje) u stanju kako su isporučene od proizvođača pri povećanju 1000  $\times$ .

Slika 19. Karakterizacija površine neobloženih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geleéu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000  $\times$ .

Slika 20. Karakterizacija površine rodiranih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geléeu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000 ×.

Slika 21. Karakterizacija površine nitriranih NiTi žica nakon izloženosti: (a) umjetnoj slini, (b) umjetnoj slini i MI Paste Plus, (c) umjetnoj slini i Elmex geléeu, (d) umjetnoj slini i Mirafluor-k-gelu tijekom 28 dana, pri povećanju 2000 ×.

Slika 22. Grafički prikaz otpuštanja iona  $Ni^{2+}$  i  $Ti^{4+}$  u mjerenim intervalima (stupci) i kumulativno (linije). NiTi, neobložena NiTi žica; RhNiTi, rodirana NiTi žica; NNTi, nitrirana NiTi žica; US, umjetna slina; MI Paste, MI Paste Plus; Elmex, Elmex gelée; Mirafluor, Mirafluor-k-gel; y, količina otpuštenih  $Ni^{2+}$  i  $Ti^{4+}$  iona (u  $\mu gcm^{-2}$ ); x, vrijeme (u danima).

Slika 23. Kumulativno otpuštanje nikla (lijevo) i titana (desno) za neobloženu (NiTi), nitriranu (NNTi) i rodiranu (RhNiTi) žicu u umjetnoj slini različitih pH vrijednosti. Razlike među grupama različitih pH vrijednosti i različitih prevlaka označene su horizontalnim linijama.

Slika 24. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za neobloženu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

Slika 25. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za neobloženu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Slika 26. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za rodiranu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

Slika 27. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za rodiranu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Slika 28. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za nitriranu NiTi žicu u stanju bez intervencije i nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana.

Slika 29. Reprezentativne krivulje cikličke polarizacije za nitriranu NiTi žicu nakon izloženosti umjetnoj slini i remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana.

Slika 30. Regresijski pravci za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu u svim ispitivanim medijima.

Slika 31. Regresijski pravci za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu bez medija slina 2h.

Slika 32. Bodeovi dijagrami za neobloženu NiTi. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.

Slika 33. Bodeovi dijagrami za nitriranu NiTi . Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.

Slika 34. Bodeovi dijagrami za rodiranu NiTi. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije rezultate dobivene usklađivanjem eksperimentalnih rezultata sa izabranim modelom.

Slika 35. Prikaz električnih ekvivalentnih krugova korištenih za opisivanje EIS spektara dobivenih za a) neobloženi i nitriranu žicu u svim medijima te rodiranu žicu u Mirafuoru; b) rodiranu žicu u ostalim medijima.

Slika 36. Grafički prikaz trendova dobivenih multiplim linearnim korelacijama za kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF bez medija "slina 2h" za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu.

Slika 37. Grafički prikaz trendova dobivenih multiplim linearnim korelacijama za kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u ovisnosti o koncentraciji HF za sve medije za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu.

## 8.2. Popis tablica

Tablica 1. Standardni elektrodni potencijali izmjereni u odnosu na vodikovu elektrodu [38, 39]

Tablica 2. Izmjerene vrijednosti ukupnih i slobodnih fluoridnih iona u remineralizacijskim sredstvima

Tablica 3. Koncentracije fluorovodične kiseline u profilaktičkim pastama, prema izmjerenim pH vrijednostima

Tablica 4. Elementni sastav površine neobloženih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

Tablica 5. Elementni sastav površine rodiranih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

Tablica 6. Elementni sastav površine nitriranih NiTi žica određen pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije

Tablica 7. Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za neobloženu NiTi

Tablica 8. Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za rodiranu NiTi

Tablica 9. Količina otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za nitriranu NiTi

Tablica 10. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za neobloženu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerenja otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

Tablica 11. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za rodiranu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerenja otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

Tablica 12. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona nikla za nitriranu NiTi žicu, uz kontrolu parametara vrijeme (dan mjerenja otpuštanja), pH medija i koncentracije slobodnih fluoridnih iona (F (ppm))

Tablica 13. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za neobloženu NiTi

Tablica 14. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za rodiranu NiTi

Tablica 15. Količina otpuštenih iona  $Ti^{4+}$  po jedinici površine unutar ispitivanih medija i vremenskim periodima za nitriranu NiTi

Tablica 16. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za neobloženu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

Tablica 17. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za rodiranu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

Tablica 18. Multipla linearna regresija za predikciju otpuštanja iona titana za nitriranu NiTi uz kontrolu parametara vrijeme (dan), pH vrijednosti i koncentracije slobodnih fluoridnih iona u mediju (F)

Tablica 19. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline

Tablica 20. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline i MI Paste Plus

Tablica 21. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline i Mirafluor-k-gela

Tablica 22. Razlike u kumulativno otpuštenoj količini iona nikla i titana tijekom perioda od 28 dana između različitih tipova žica unutar istog tipa medija umjetne sline i Elmex geléa

Tablica 23. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za neobloženu NiTi procijenjenja Pearsonovim korelacijama



Tablica 24. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za rodiranu NiTi procijenjenja Pearsonovim korelacijama

Tablica 25. Povezanost kumulativno otpuštenih iona nikla i titana tijekom 28 dana s pH, koncentracijom slobodnih fluorida i koncentracijom HF za nitriranu NiTi procijenjenja Pearsonovim korelacijama

Tablica 26. Linearna regresija za predviđanje količine kumulativno otpuštenih iona nikla u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF

Tablica 27. Linearna regresija za predviđanje količine kumulativno otpuštenih iona titana u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF

Tablica 28. Regresijske jednadžbe za predviđanje brzine korozije NiTi žica unutar ispitivanih medija bazirane na danima ekspozicije u 28-dnevnom periodu

Tablica 29. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  za neobloženu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana ( $\text{Ni}^{2+}$   $\mu\text{g}/\text{dan}$ ) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

Tablica 30. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  za rodiranu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana ( $\text{Ni}^{2+}$   $\mu\text{g}/\text{dan}$ ) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

Tablica 31. Prosječne dnevne količine otpuštenih iona  $\text{Ni}^{2+}$  za nitriranu NiTi nakon izloženosti umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana ( $\text{Ni}^{2+}$   $\mu\text{g}/\text{dan}$ ) za dvije žice (gornji i donji zubni luk)

Tablica 32. Distribucija kumulativnog otpuštanja nikla po jedinici površine NiTi žice u ovisnosti o pH umjetne sline i tipu žice

Tablica 33. Distribucija kumulativnog otpuštanja titana po jedinici površine NiTi žice u ovisnosti o pH umjetne sline i tipu žice

Tablica 34. Odnos između količine otpuštenih iona nikla i titana i pH umjetne sline po tipovima žica procijenjen Pearsonovim korelacijama

Tablica 35. Linearna regresija za otpuštene ione nikla za neobloženu NiTi žicu uz kontrolu parametra različitih pH vrijednosti umjetne sline

Tablica 36. Linearna regresija za otpuštene ione titana za neobloženu, rodiranu i nitriranu NiTi žicu uz kontrolu parametra različitih pH vrijednosti umjetne sline

Tablica 37. Podaci o gustoći korozijske struje ( $j_{kor}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti samoj umjetnoj slini te umjetnoj slini u kombinaciji s ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

Tablica 38. Podaci o korozijskom potencijalu ( $E_{kor}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

Tablica 39. Podaci o potencijalu pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

Tablica 40. Podaci o potencijalu repasivacije ( $E_{rp}$ ) za svaku vrstu žičanog luka, u stanju kako su isporučene od proizvođača, nakon izloženosti umjetnoj slini tijekom 28 dana i nakon izloženosti umjetnoj slini i ispitivanim remineralizacijskim sredstvima tijekom 28 dana

Tablica 41. Pearsonove korelacije za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i HF za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu

Tablica 42. Pearsonove korelacije za korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za neobloženu (NiTi), rodiranu (RhNiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu

Tablica 43. Pearsonove korelacije za gustoću korozijske struje ( $j_{kor}$ ), korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za neobloženu (NiTi) žicu

Tablica 44. Pearsonove korelacije za gustoću korozivne struje ( $j_{kor}$ ), korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za RhNiTi

Tablica 45. Pearsonove korelacije za gustoću korozivne struje ( $j_{kor}$ ), korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), potencijal pucanja pasivnog filma ( $E_{bd}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) i koncentraciju slobodnih fluorida (F) za NNiTi

Tablica 46. Podaci EIS mjerenja za neobloženu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

Tablica 47. Podaci EIS mjerenja za nitriranu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

Tablica 48. Podaci EIS mjerenja za rodiranu NiTi u svim medijima dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata na izabrani model

Tablica 49. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod neobložene NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta za sve medije

Tablica 50. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod neobložene NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija "samo slina 2h"

Tablica 51. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod nitrirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija "samo slina 2h"

Tablica 52. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) i koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ) kod nitrirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta u svim medijima

Tablica 53. Pearsonove korelacije za otpor kompaktnog oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ), kapacitet kompaktnog oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ), koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), otpor

poroznog sloja ( $R_{po}$ ), kapacitet poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijent poroznog sloja ( $n_{po}$ ) kod rodirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta u svim medijima

Tablica 54. Pearsonove korelacije za otpor oksidnog sloja ( $R_{ct_{ox}}$ ), kapacitet oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ), koeficijent oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), otpor poroznog sloja ( $R_{ct_{po}}$ ), kapacitet poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijent poroznog sloja ( $n_{po}$ ) kod rodirane NiTi žice u ovisnosti o koncentraciji HF, slobodnih fluorida ( $F^-$ ) i pH remineralizacijskih pasta bez medija "samo slina 2h"

Tablica 55. Multipla linearna regresija za predviđanje otpora oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) za sve medije

Tablica 56. Multipla linearna regresija za predviđanje otpora oksidnog sloja ( $R_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „slina 2h“

Tablica 57. Multipla linearna regresija za predviđanje kapaciteta oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) za sve medije

Tablica 58. Multipla linearna regresija za predviđanje kapaciteta oksidnog sloja ( $C_{ox}$ ) u periodu od 28 dana za neobloženu (NiTi) i nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „slina 2h“

Tablica 59. Linearna regresija za predviđanje otpora elektrolita ( $Rel$ ) u periodu od 28 dana za nitriranu (NNiTi) žicu temeljem koncentracije fluorida ( $F^-$ ) i pH vrijednosti za sve medije

Tablica 60. Linearna regresija za predviđanje koeficijenta oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), kapaciteta poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijenta poroznog sloja ( $n_{po}$ ) u periodu od 28 dana za rodiranu (RhNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) u svim medijima

Tablica 61. Linearna regresija za predviđanje koeficijenta oksidnog sloja ( $n_{ox}$ ), kapaciteta poroznog sloja ( $C_{po}$ ) i koeficijenta poroznog sloja ( $n_{po}$ ) u periodu od 28 dana za rodiranu (RhNiTi) žicu temeljem koncentracije HF i fluorida ( $F^-$ ) bez medija „slina 2h“

## 9. ŽIVOTOPIS

European curriculum vitae

format 

Osobne obavijesti

Ime	Višnja Katić
Adresa	Meštrovićeva 16, 51000 Rijeka
Telefon	+385 91 2011819
Faks	
E-pošta	visnja.katic@gmail.com
URL	
Nacionalnost	Hrvatica
Državljanstvo	Hrvatsko
Datum rođenja	8.4.1974.

Radno iskustvo

- Datum (od – do) 2013. - danas
- Naziv i sjedište tvrtke zaposlenja Medicinski fakultet u Rijeci
- Vrsta posla ili područje suradnik u nastavi

- Zanimanje i položaj koji obnaša                      asistent na Katedri za ortodonciju
  
- Osnovne aktivnosti i odgovornosti                      sudjelovanje u nastavi na predmetima Antropometrija i kefalometrija, Dentalna fotografija, Dentalno javno zdravstvo, Uvod u dentalnu medicinu, Pretklinička ortodoncija, Ortodoncija, Interdisciplinarna ortodoncija
  
- Datum (od – do)                      1999. - 2013.
- Naziv i sjedište tvrtke zaposlenja                      Zagreb, Korenica, Duga Resa (domovi zdravlja i ordinacije u zakupu)
- Vrsta posla ili područje                      ordinacija polivalentne dentalne medicine
- Zanimanje i položaj koji obnaša                      doktor dentalne medicine
- Osnovne aktivnosti i odgovornosti                      rad u polivalentnoj stomatološkoj ordinaciji
  
- Datum (od – do)                      1998.
- Naziv i sjedište tvrtke zaposlenja                      Dom zdravlja Rijeka
- Vrsta posla ili područje                      ordinacija polivalentne dentalne medicine
- Zanimanje i položaj koji obnaša                      doktor dentalne medicine
- Osnovne aktivnosti i                      pripravnički staž

odgovornosti

### Školovanje i izobrazba

- Datum (od – do) 1999.– 2000.
- Naziv i vrsta obrazovne ustanove Stomatološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- Osnovni predmet /zanimanje Poslijediplomski studij iz endodoncije
- Naslov postignut obrazovanjem
- Stupanj nacionalne kvalifikacije (ako postoji)
  
- Datum (od – do) 1992. – 1997.
- Naziv i vrsta obrazovne ustanove Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci
- Osnovni predmet /zanimanje Studij dentalne medicine
- Naslov postignut obrazovanjem doktor dentalne medicine
- Stupanj nacionalne kvalifikacije (ako postoji) VSS
  
- Datum (od – do) 1988. – 1992.



- Naziv i vrsta obrazovne ustanove Gimnazija dr. Ivan Ribar, Karlovac  
Gimnazija dr. Andrija Mohorovičić, Rijeka
- Osnovni predmet /zanimanje prirodoslovno-matematički smjer
- Naslov postignut obrazovanjem laborant u fizici
- Stupanj nacionalne kvalifikacije (ako postoji) SSS

#### OSOBNJE VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI

*Stečene radom/životom, karijerom, a koje nisu potkrijepljene potvrdama i diplomama.*

Materinji jezik hrvatski

Drugi jezici

engleski

- sposobnost čitanja izvrsno
- sposobnost pisanja izvrsno
- sposobnost usmenog izražavanja izvrsno

	njemački
• sposobnost čitanja	dobro
• sposobnost pisanja	dobro
• sposobnost usmenog izražavanja	dobro
	talijanski
• sposobnost čitanja	dobro
• sposobnost pisanja	dobro
• sposobnost usmenog izražavanja	dobro
Socijalne vještine i sposobnosti	sudionik Sonnenberg kampa za učenje njemačkog jezika 1988.;
<i>Življenje i rad s drugim ljudima u višekulturnim okolinama gdje je značajna komunikacija, gdje je timski rad osnova (npr. u kulturnim ili sportskim aktivnostima).</i>	demonstrator na Zavodu za kemiju i biokemiju 1993. – 1996.;
	suradnik na projektu MZOŠ 058-0581846-0422 od 2012. – 2013.;
	istraživač na znanstvenom istraživanju - Prediktivni čimbenici uspjeha ortodontske terapije u djece i adolescenata (13.06.2.1.53) glavni istraživač Stjepan Špalj, Sveučilište u Rijeci od 2013.;
	sudionik COST IS1303 akcije od 2014.;
	završila akreditirani program cjeloživotnog obrazovanja - E-učenje u nastavnom procesu (3 ECTS boda).

Organizacijske vještine i sposobnosti

*Npr. koordinacija i upravljanje osobljem, projektima, financijama; na poslu, u dragovoljnom radu (npr. u kulturi i športu) i kod kuće, itd.*

suradnik u organizaciji na biokemijskom simpoziju u Opatiji;

rukovoditelj društva za usluge i trgovinu 3 godine;

sudionik organizacije i voditelj tečaja za trajno usavršavanje.

Tehničke vještine i sposobnosti

*S računalima, posebnim vrstama opreme, strojeva, itd.*

korištenje računala – Word, Excel, Power Point, Last 2000, Medicus.net, Moodle; rukovanje rtg-rvg sustavima (Trophy, Planmeca); rukovanje Diagnodent – Healozone sustavom (vlastita poboljšana tablica za usporedno praćenje rezultata Diagnodent-om); rad Wave One i ProFile strojnom obradom kanala; poznavanje implantoloških sustava Nobel, Astra, Straumann, Neoss, Dentium; ortodontski sustavi miniimplantata Forestadent, Jeil.

Umjetničke vještine i sposobnosti

*Glazba, pisanje, dizajn, itd.*

tečaj pri Foto-klubu Rijeka za razvijanje filmova i izradu c-b filmova i fotografija

Druge vještine i sposobnosti

*Sposobnosti koje nisu*

Državni ispit, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, 1999.

Odobrenje za samostalni rad, Hrvatska

<i>gore navedene.</i>	komora dentalne medicine; 1999; 2005; 2011. član Europskog ortodontskog društva od 2013.
Vozačka dozvola	B kategorija
Dodatne obavijesti	<p>Udana, majka 11-godišnjeg dječaka.</p> <p>Hobiji: vrtlarenje, nutricionizam, književnost, fotografija, putovanja.</p> <p>Autor / koautor 29 znanstvenih ili stručnih radova, 5 u časopisima indeksiranim u CC. 2014. godine odlukom Sveučilišta u Rijeci oslobođena pohađanja nastave na doktorskom studiju. Dobitnica Erasmus stipendije za mobilnost nastavnog osoblja (stručno usavršavanje) u šk.g. 2015/2016. Popis radova u prilogu.</p>

## 10. POPIS RADOVA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima (3)

Radovi prihvaćeni za objavljivanje u CC časopisima (3)

Ostali radovi u drugim časopisima (1)

Znanstveni radovi u drugim časopisima (2)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom (4)

Sažeci u zbornicima skupova (14)

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima (5)

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Katić V, Mandić V, Ježek D, Baršić G, Špalj S. Influence of various fluoride agents on working properties and surface characteristics of uncoated, rhodium coated and nitrified nickel- titanium orthodontic wires. Acta Odontol Scand 2015;73:241–9.
2. Katić V, Ćurković L, Ujević Bošnjak M, Špalj S. Determination of corrosion rate of orthodontic wires based on nickel-titanium alloy in artificial saliva. Materialwiss Werkst 2014;45:99–105.
3. Katić V, Otmačić Ćurković H, Semenski D, Baršić G, Marušić K, Špalj S. Influence of surface layer on mechanical and corrosion properties of nickel-titanium orthodontic wires. Angle Orthod 2014;84:1041–8.

### Radovi prihvaćeni za objavljivanje u CC časopisima

1. Špalj S, Novšak A, Bilobrk P, Katić V, Trinajstić Zrinski M, Pavlić A. Mediation and moderation effect of the big five personality traits on the relationship between self-perceived malocclusion and psychosocial impact of dental esthetics. Angle Orthod 2015; prihvaćen za objavljivanje.

2. Špalj S, Katić V, Vidaković R, Šlaj M, Šlaj M. The correlation between the DMFT index, orthodontic treatment history and residual need and socio-demographic characteristics in Croatia – a cross-sectional study. Cent Eur J Public Health 2016; prihvaćen za objavljivanje.

3. Budin-Ljøsne I, Mascalzoni D, Soini S, Machado H, Kaye J, Bentzen HB, Rial-Sebbag E, D'Abramo F, Witt M, Schamps G, Katić V, Krajnovic D, Harris JR. Feedback of Individual Genetic Results to Research Participants: Is It Feasible in Europe? Biopreserv Biobank 2016; prihvaćen za objavljivanje.

#### Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Katić V, Kamenar E, Blažević D, Špalj S. Geometrical design characteristics of orthodontic mini-implants predicting maximum insertion torque. Korean J Orthod 2014;44:177–83.

2. Katić V, Špalj S. Ispitivanje svojstava materijala za uporabu u dentalnoj medicini. Medicina fluminensis 2014;50:268–78.

#### Ostali radovi u drugim časopisima

1. Bogadi I, Katić V, Špalj S. Estetika lica i zubi i stupanj samopoštovanja. Vjesnik dentalne medicine 2015;23:3–6.

#### Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Otmačić Ćurković H, Kanižaj L, Žuljevic D, Rinčić Mlinarić M, Katić V, Špalj S. An electrochemical study on effect of oral antiseptics on the corrosion stability of NiTi orthodontic wires. (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

2. Katić V, Špalj S, Leder Horina J, Vikić-Topić D. Impact of fluoride agents on mechanical properties of orthodontic wires. (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

3. Katić V, Špalj S, Opalić M, Domitran Z. Design of orthodontic mini-implants contributing to implantation torque. (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

4. Katić V, Leder Horina J, Semenski D, Ježek D, Špalj S. Mechanical properties of nickel-titanium orthodontic wires with various coatings. (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

#### Sažeci u zbornicima skupova

1. Špalj S, Katić V, Stefanović N, Nakaš E, Roksandić Vrančić Z. Orthognatic Quality of Life Questionnaire – validation of Croatian version of diagnostic instrument in adolescents and adults. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

2. Lukež A, Lauš I, Katić V, Grbeša M, Špalj S. The utilisation, context and features of smile in advertising. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

3. Pavlić A, Bilobrk P, Novšak A, Katić V, Špalj S. Mediation and moderation effect of the big five personality traits on the relationship between self-perceived malocclusion and psychosocial impact of dental aesthetics. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

4. Pavlić A, Katić V, Trinajstić Zrinski M, Špalj S. Neoclassical canons in today's faces of adolescents and young adults and potential psychosocial repercussions of deviations from canons. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

5. Rinčić Mlinarić M, Karlović S, Otmačić Ćurković H, Katić V, Špalj S. Effect of oral antiseptics on the corrosion and mechanical properties of nickel-titanium orthodontic wires. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

6. Špalj S, Katić V, Krneta B, Primožič J, Ovsenik M. Effects of Twin Block appliance on jaws and facial characteristics in class II malocclusion – a 2D and 3D evaluation. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

7. Roksandić Vrančić Z, Katalinić A, Pavlić A, Katić V, Špalj S. Psychosocial impact of dental aesthetics in Croatian adolescents: validation and reliability of psychometric instrument. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

8. Špalj S, Šlaj M, Pavlić A, Trinajstić Zrinski M, Katić V, Roksandić Vrančić Z. Validity and reliability of the Croatian version of the Child Perception Questionnaire 11-14. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
9. Mlacović-Zrinski M, Pavlić A, Katić V, Špalj S. Do personality traits affect the relationship between malocclusion and the psychosocial impact of dental aesthetics? (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
10. Pavlić A, Mlacović Zrinski M, Katić V, Špalj S. Do personality traits mediate the relationship between craniodentofacial features and self-esteem? (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
11. Katić V, Ćurković L, Ujević-Bošnjak M, Špalj S. Chemical stability of rhodium coated NiTi orthodontic wire in artificial saliva and commercial fluoride agents. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
12. Katić V, Mlacović Zrinski M, Pavlić A, Špalj S. Orthognathic quality of life, craniodentofacial characteristics and personality traits. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
13. Katić V, Ćurković L, Ujević-Bošnjak M, Špalj S. Corrosion of nitrified NiTi orthodontic wire in artificial saliva. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
14. Špalj S, Katić V, Leder Horina J, Baršić G, Pavelić K. Influence of aesthetic rhodium coating of nickel-titanium wires on their surface roughness and elastic behaviour in interaction with enamel remineralisation agents. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

#### Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

1. Katić V. Čimbenici koji utječu na stabilnost miniimplantata. (predavanje, domaća recenzija, ppt prezentacija, stručni).
2. Katić V, Otmačić Ćurković H, Špalj S. Corrossion resistance of uncoated and rhodium coated nickel-titanium (NiTi) orthodontic archwires in artificial saliva, MIPaste Plus and Elmex. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).



3. Katić V, Ujević Bošnjak M, Ćurković L. Chemical stability of nickel-titanium (NiTi) orthodontic wire in artificial saliva and commercial fluoride agents. (predavanje, međunarodna recenzija, ppt prezentacija, znanstveni).
4. Katić V. Biološke osnove i elementi estetike zubi i osmijeha. (predavanje, ppt prezentacija, stručni).
5. Munjiza R, Katić V, Špalj S. Učinak naprave twin block u ortodontskoj terapiji malokluzija klase II/1. (predavanje, domaća recenzija, ppt prezentacija, znanstveni).