

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΤΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΒΙΟΪΛΙΚΑ

*Αντοχή στη διάτμηση ρητινωδών κονιών σε επιφάνειες
μονολιθικής ζιρκονίας*

Εμμανουήλ-Γεώργιος Τζανακάκης

ΑΘΗΝΑ 2016

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Τζούτζας Ι., Καθηγητής (κύριος επιβλέπων)
2. Ηλιάδης Γ., Καθηγητής
3. Κοΐδης Π., Καθηγητής

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Τζούτζας Ι., Καθηγητής
2. Ηλιάδης Γ., Καθηγητής
3. Κοΐδης Π., Καθηγητής
4. Πολυζώης Γρ., Καθηγητής
5. Παπαδόπουλος Τρ., Αναπληρωτής Καθηγητής
6. Ζηνέλης Σ., Επίκουρος Καθηγητής
7. Κοντονασάκη Ε., Επίκουρη Καθηγήτρια

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Οδοντιατρικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει ότι αποδέχεται τη γνώμη του συγγραφέα.

Οργανισμός Πανεπιστημίου Αθηνών, Άρθρο 202, παρ.2, Ν.5343.

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η ζirkονία είναι ένα υλικό που εισήλθε πρόσφατα στον οδοντιατρικό χώρο. Παρά τις μεγάλες προσδοκίες που δημιούργησε μερικά προβλήματα που προέκυψαν κατά τη χρήση της συγκράτησαν τον ενθουσιασμό της οδοντιατρικής κοινότητας. Η συγκόλληση των ακίνητων προσθετικών αποκαταστάσεων με πυρήνα ζirkονίας ακόμα και σήμερα γίνεται χωρίς συγκεκριμένο πρωτόκολλο, γιατί δεν έχει βρεθεί ακόμα η ιδανική μέθοδος. Η διερεύνηση αυτού του θέματος αποτέλεσε τον πυρήνα της διατριβής με σκοπό τον έλεγχο και την ανάλυση τεχνικών και υλικών που είναι διαθέσιμα για κλινική χρήση.

Πολλοί άνθρωποι συνέβαλαν ο κάθε ένας ξεχωριστά στην έγκαιρη ολοκλήρωση της διατριβής. Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο επιβλέποντα της διατριβής μου καθηγητή κ. Ι.Τζούτζα για την αμέριστη συμπαράσταση, την πολύτιμη βοήθεια και την αποτελεσματική καθοδήγηση που μου έδωσε σε όλη τη διάρκεια και σε κάθε στάδιο της διδακτορικής μου διατριβής. Η υποστήριξή του ήταν καθοριστική ιδιαίτερα στις δύσκολες περιόδους της συγγραφής των πλέον δυσνόητων τμημάτων της εργασίας. Ήδη από το 2000 με την ιδιότητα του ομαδάρχη της κλινικής συνολικής αντιμετώπισης μου ενέπνευσε την αγάπη για την οδοντιατρική επιστήμη και τη σπουδαιότητα των μεταπτυχιακών σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή κ. Γ. Ηλιάδη, για τις ατελείωτες ώρες διαλόγου και καθοδήγησης σε κάθε βήμα του ερευνητικού σχεδιασμού, της οργάνωσης του εξατομικευμένου προγράμματος, της τελειοποίησης του ερευνητικού πρωτοκόλλου, του ελέγχου των αποτελεσμάτων και τη διαμόρφωση του ειδικού μέρους. Η άμεση βοήθειά του σε κάθε δυσκολία της εκτέλεσης του πειραματικού μέρους συνετέλεσαν στην έγκαιρη ολοκλήρωσή του.

Ιδιαίτερα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Π. Κοϊδη, για τις πολύτιμες συμβουλές του για την οργάνωση και σωστή διαχείριση του υλικού και του χρόνου από τα πρώτα κιόλας βήματα της διατριβής. Η συμβολή του στη διαμόρφωση του ερευνητικού πρωτοκόλλου και η βοήθεια για την ξενόγλωσση δημοσίευση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης τμήματος του ειδικού μέρους της διατριβής ήταν καθοριστικές.

Ιδιαίτερα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κ. Ε. Κοντονασάκη για τη συμβολή και βοήθεια σε μεγάλο μέρος των εργασιών του εξατομικευμένου προγράμματος και στη δημοσίευση μέρους του γενικού μέρους σε ελληνικό περιοδικό. Το συνολικό πνεύμα συνεργασίας με την Οδοντιατρική Σχολή του ΑΠΘ έδωσε τις απαραίτητες βάσεις για μελλοντική συνεργασία. Ιδιαίτερα επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Σ. Ζηνέλη για τη συμμετοχή, υποστήριξη και βοήθεια σε τμήμα του ερευνητικού μέρους.

Θεμελιώδους σημασίας υπήρξε η συμμετοχή του επιστημονικού συνεργάτη κ. Π. Τσακίριδη ο οποίος με μεγάλη προθυμία και ζήλο βοήθησε στην έγκαιρη εκτέλεση του συνόλου των εργαστηριακών μετρήσεων της διατριβής. Επίσης ήθελα να ευχαριστήσω το μηχανουργό κ. Γ. Παλαιολόγο για τη συνέπεια και ακρίβειά του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συναδέλφους προσθετολόγους κ. Π. Χατζή και κ. Μ. Αρμάου, κ. Δ. Νικολοβιένη για τη βοήθεια τους σε κάποια τμήματα του ερευνητικού και βιβλιογραφικού μέρους καθώς και τους ομαδάρχες κ. Μ. Λουκίδη (Λέκτορα), κ. Ι. Ρούσσου (Λέκτορα), κ. Σ. Πελεκάνο (Επ.Καθηγητή), κ. Η. Τσιριγώτη (Επ. συνεργάτη), κ. Μ. Πεπελάση (Αν. Καθηγήτρια), κ. Σ. Κούρτη (Αν. Καθηγητή) για την άμεση ή έμμεση βοήθειά τους στην περίοδο συγγραφής της διατριβής. Ευχαριστώ ακόμη τους καθηγητές κ. Γ. Βουγιουκλάκη, κ. Γρ. Πολυζώη και τον Αν. καθηγητή κ. Τρ. Παπαδόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές τους. Για την εξέλιξή μου σε χώρο της προσθετικής οφείλω πολλά στον αείμνηστο καθηγητή Πύρρο Δημητρίου, στον αείμνηστο καθηγητή Αστέριο Δουκουδάκη καθώς και στο συνεργάτη της Προσθετικής κ. Κ. Στεφόπουλο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το διδάκτορα Χημείας κ. Χρήστο Μανουσόπουλο και τη διδάκτορα Γλωσσολογίας κ. Ελευθερία Γιακουμάκη και τον ομότιμο καθηγητή κ. Μίνωα Τζανακάκη για τις σημαντικές υποδείξεις τους στις πρώτες εργασίες του εξατομικευμένου προγράμματος όπως επίσης και τους οδοντοτεχνίτες κ. Ν. Νικολούδια και κ. Γ. Παπαδάκη.

Τέλος ευχαριστώ τη μητέρα και την αδελφή μου που με υποστήριξαν όλο το διάστημα της συγγραφής αυτού του κειμένου. Το κείμενο αυτό είναι αφιερωμένο στην ιερή μνήμη του πατέρα μου, ο οποίος αποτελεί για μένα παντοτινή πηγή έμπνευσης για μελέτη, για συνεχή επιστημονική και προσωπική εξέλιξη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	6
Περίληψη (σε αγγλική γλώσσα)	7
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Η ζirkονία ως υλικό	12
Κεραμικά ζirkονίας στην Οδοντιατρική	40
Συγκόλληση στην Προσθετική	57
Επεξεργασία επιφανειών ζirkονίας για συγκόλληση	78
Μέθοδοι χαρακτηρισμού επιφανειών ζirkονίας	104
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Υλικά και Μέθοδος	125
Αποτελέσματα	136
Συζήτηση	157
Συμπεράσματα	169
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	170

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια τα κεραμικά ζirkονίας έχουν σημαντική θέση στην επανορθωτική οδοντιατρική λόγω των προηγμένων μηχανικών τους ιδιοτήτων. Ένα από τα μειονεκτήματά τους είναι η υποδεέστερη συγκόλληση με τις ρητινώδεις κονίες σε σύγκριση με άλλα αδροποιούμενα κεραμικά. Δεν υπάρχει ακόμη καθολικά αποδεκτό πρωτόκολλο συγκόλλησης σε επιφάνεια ζirkονίας.

Σκοπός: Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφόρων τεχνικών επεξεργασίας επιφάνειας μονολιθικής ζirkονίας και διαφορετικών ρητινωδών κονιών στην αντοχή δεσμού σε διάτμηση προκειμένου να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός συγκολλητικού μέσου-επεξεργασίας.

Υλικά και Μέθοδος: Εκατόν ογδοντα κεραμικοί δίσκοι μονολιθικής ζirkονίας κατασκευάσθηκαν και οι εγκιβωτίστηκαν σε πλαστικούς σωλήνες, οι οποίοι χωρίστηκαν σε τρεις κύριες ομάδες ανάλογα με την επιφανειακή επεξεργασία ως εξής: α) Η ομάδα ελέγχου (POL), β) ομάδα αμμοβολής (AL) και γ) ομάδα τριβοχημικής επεξεργασίας (SJ). Μετά τις επεξεργασίες επιφάνειας έγινε οπτική μικροσκοπία, 3-D προφίλομετρία και φασματοσκοπία Raman. Για τη δοκιμασία συγκόλλησης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές ρητινώδεις κονίες : Panavia 2.0 (PF), Multilink Automix (ML) και Permacem 2.0 (PC). Όλα τα δείγματα ($N = 180$) φυλάχθηκαν για μία εβδομάδα στο νερό στους 37°C , μισά εκ των οποίων ($N = 90$) υποβλήθηκαν περαιτέρω σε 500 θερμικούς κύκλους $5-55^{\circ}\text{C}$. Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μηχανή εφελκυσμού προκειμένου να καθορίσει τη μέγιστη αντοχή του δεσμού κάθε δείγματος στη διάτμηση. Μετά την αποκόλληση όλες οι επιφάνειες ζirkονίας εξετάστηκαν σε στερεοσκοπικό μικροσκόπιο.

Πριν την συγκόλληση των δοκιμών μετρήθηκαν τέσσερις παράμετροι τραχύτητας (S_a , S_z , S_{dr} , S_{ci}) και το κλάσμα μονοκλινούς φάσης με οπτική προφίλομετρία και φασματοσκοπία Raman αντίστοιχα. Στα αποτελέσματα του οπτικού προφιλόμετρου έγινε στατιστική ανάλυση one-way ANOVA για την εκτίμηση της συνολικής στατιστικής σημαντικότητας με το δείκτη Wilk's λ και στη συνέχεια τυπική μονοπαραγοντική διαδικασία για τις ομάδες επεξεργασίας. Μεμονωμένες συγκρίσεις έγιναν με τη χρήση στατιστικών αναλύσεων ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (LSD). Έγινε στατιστική επεξεργασία 3-way ANOVA για τη συσχέτιση των μεθόδων

επεξεργασίας, του είδους ρητινώδους κονιάς και της υδροθερμικής ανακύκλωσης σε συνδυασμούς σε σχέση με την αντοχή δεσμού σε διατμητικές τάσεις. Μεμονωμένες συγκρίσεις έγιναν με τη χρήση στατιστικών αναλύσεων ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (LSD). Για τη στατιστική ανάλυση του τύπου θραύσης έγινε 3X2 διασταύρωση πινάκων για κάθε ρητινώδη κονία. Όλοι οι πίνακες διπλής εισόδου αναλύθηκαν για στατιστική σημαντικότητα με τη στατιστική χ^2 . Όλες οι αναλύσεις έγιναν με τη βοήθεια λογισμικού STATISTICA 10 software της εταιρείας StatSoft Inc.

Αποτελέσματα: Η ομάδα ελέγχου (POL) είχε στατιστικά σημαντικά μικρότερες τιμές σε όλες τις παραμέτρους τραχύτητας από τις ομάδες επεξεργασίας AL και SJ. Οι ομάδες AL και SJ δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε τρεις παραμέτρους τραχύτητας (S_a , S_z , S_{dr}). Το κλάσμα μονοκλινούς φάσης και στις τρεις επεξεργασίες επιφάνειες ήταν υψηλό (33-43%) και δεν επηρεάστηκε από την επεξεργασία της επιφάνειας. Η υδροθερμική ανακύκλωση προκάλεσε μείωση της αντοχής στη διάτμηση σε όλες τις ομάδες. Οι κονίες Permacem 2.0 και Mutilink Automix σε συνδυασμό με τριβοχημική επίστρωση πυριτίας και ενεργοποιητή επιφάνειας Monobond plus παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές αντοχής στη διάτμηση (24,9 και 23,8 MPa αντίστοιχα). Η κονία Panavia F 2.0 είχε υψηλότερες τιμές μετά από την επεξεργασία AL (15,7 MPa). Η κονία Mutilink Automix είχε σχεδόν μηδενικές τιμές με επεξεργασία POL και AL (0,4 και 2,4 MPa αντίστοιχα). Ο τύπος θραύσης ακολούθησε σχεδόν ανάλογα την αύξηση τιμών αντοχής στη διάτμηση.

Συμπέρασμα: Εντός των ορίων του πειράματος, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η τριβοχημική επεξεργασία σε συνδυασμό με συγκολλητικά μονομερή είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος συγκόλλησης υλικών ζirkονίας.

TITLE:

Shear bond strength of resin cements to monolithic zirconia.

CANDIDATE:

Emmanouil-Georgios C. Tzanakakis

Department of Dental Biomaterials – Athens

PHD Thesis**ABSTRACT**

In recent years zirconia ceramics hold a remarkable place in restorative dentistry because of their advanced mechanical properties. One of their drawbacks is the inferior bonding potential to dental cements compared to other etchable ceramics. There is still no universally accepted protocol for adhesion to zirconia.

Purpose: The aim of this study was to determine the influence of different surface treatment and resin cements on shear bond strength in monolithic zirconia surfaces in order to define the optimal adhesive combination.

Material and Methods: One hundred eighty monolithic zirconia ceramic disks were fabricated and were boxed in plastic tubes. They were separated in three main groups according to surface treatment. Control group (POL), sandblasting group (AL) and tribochemical group (SJ).

The surface parameters of ten specimens from each group were determined employing an optical interferometric profiler. Two amplitude (S_a , S_z), one hybrid (S_{dr}) and one functional (S_{ci}) parameters, were acquired. Two specimens from each group were further analyzed by Raman microspectroscopy to quantify the zirconia phase ratio of all treated surfaces.

Three different concept resin cements were used: Panavia 2.0 (PAN), Multilink Automix (ML) and Permaceem 2.0 (PC). A prehydrolyzed silane primer was applied on the surface of SJ group. All specimens were stored for a week in deionized water at 37 °C and half of them (N=90) underwent further water thermocycling for 500 cycles (5 °C and 55 °C, with 10 s dwell

time and 20 s immersion time). All samples were loaded under shear testing in a universal testing machine (Tensometer 10, Monsanto, USA) at a cross-head speed of 0.5 mm/min up to fracture. The debonded zirconia surfaces were examined under a stereomicroscope (M80, Leica, Wetzlar, Germany) at 25× magnification to assess the failure modes. Areas which were covered with zirconia primer in SJ group without resin cement remnants were added in the remaining resin cement percentage. The debonded areas were characterized with 5 different scores, based on the percentage area covered by resin (1: 0-20%, 2: 20-40%, 3: 40-60%, 4: 60-80% and 5: 80-100%). Score 1 is considered as predominating adhesive, 2-4 as mixed and 5 as predominating cohesive.

In optical profilometry, one way ANOVA was used to evaluate overall statistical significance (Wilk's λ) and subsequent evaluations were done using the standard univariate procedure. Individual comparisons were carried out using the LSD method (Least Significant Difference). A 3-way ANOVA was used in order to statistically evaluate the surface treatment, cement type and immersion type combinations as measured by shear bond strength. Individual comparisons were performed using the LSD statistic. For the statistical evaluation of each resin cement type of fracture a 3X2 cross tabulation was used. All two way tables were tested for statistical significance using the Pearson-chi-square statistic. All analyses were performed using the STATISTICA 10 software from StatSoft Inc.

Results: Control group (POL) had significant lower roughness measurements in all parameters than surface treatment groups AL and SJ. Groups AL and SJ had no significant differences in three roughness parameters (S_a , S_z and S_{dr}). S_{dr} ranged from 4,5 % in POL group to 23,5 % in AL and SJ group. Monoclinic fraction was high (33-43 %) and was not influenced by surface treatment. Thermocycling reduced shear bond strengths. Permacem 2.0 and Mutilink Automix combined with tribochemical silica coating and primer Monobond plus had the highest shear bond strengths (24,9 and 23,8 MPa respectively). Panavia F 2.0 had higher bond strength after AL treatment (15,7 MPa). Mutilink Automix had almost zero values in POL and AL treatments (0,4 and 2,4 MPa respectively). The increase in shear strength values is followed by transition to a more cohesive failure mode. The groups with low bond values had less residual cement (score 1 and 2), while groups with high values had significantly larger amounts of cement (score 3,4 and 5).

Conclusion: Within the limitations of the current experiment, it can be concluded that silica coating treatment in combination with chemical active monomers is a promising luting concept for zirconia materials.

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΖΙΡΚΟΝΙΑ ΩΣ ΥΛΙΚΟ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν επέλθει σημαντικές αλλαγές στο χώρο της οδοντιατρικής επιστήμης. Η βαθύτερη διερεύνηση φαινομένων και μηχανισμών που αφορούν στην λειτουργία του στοματογναθικού συστήματος έδωσαν ώθηση σε πολλά επιστημονικά πεδία, στην πρόληψη, στη θεραπεία αλλά και στην έμφυτη ανάγκη του ανθρώπου για καλύτερη αισθητική. Στον τομέα της θεραπείας, βασικός στόχος της οδοντιατρικής είναι η αποκατάσταση και η διατήρηση του θεραπευτικού αποτελέσματος. Στο χώρο αυτό ιδιαίτερο ρόλο κατέχουν τα υλικά αποκατάστασης τα οποία ως τμήμα των οδοντιατρικών βιοϋλικών βρίσκονται σε διαρκή εξέλιξη και έρευνα. Σήμερα υπάρχουν υλικά τα οποία προσέφεραν για πολλά χρόνια υπηρεσίες στην οδοντιατρική και εξακολουθούν να παράγονται και να θεωρούνται αξιόπιστα. Ένα μεγάλο ερευνητικό πεδίο αφορά τα νέα υλικά τα οποία συντίθενται στηριζόμενα σε βασικές δομές, είτε έχουν δοκιμαστεί σε διαφορετικές εφαρμογές άλλων επιστημών. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρήση ανθρακονημάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές για ενίσχυση σύνθετων υλικών, για θερμική ενίσχυση υλικών (Zhao & Gou 2009), στον μηχανοκίνητο αθλητισμό και δοκιμάστηκαν σε προκατασκευασμένους άξονες της οδοντιατρικής. Η βαθιά γνώση των ιδιοτήτων των υλικών είναι μία από τις βασικότερες προϋποθέσεις για τη σωστή εφαρμογή τους.

Στο χώρο της επανορθωτικής οδοντιατρικής σημαντική θέση κατέχει η χρήση των κεραμικών υλικών. Βασικό χαρακτηριστικό των κεραμικών είναι η ψαθυρή τους φύση, που τα καθιστά εύθραυστα όταν παραμορφωθούν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 0,1% (McLean & Kedge 1987). Αυτό οδήγησε τους ερευνητές στην προσπάθεια ενίσχυσης των κεραμικών με τέτοιο τρόπο ώστε να ανθίστανται σε θραύση και να διατηρούν τις άλλες ιδιότητες που τα καθιστούν μοναδικά. Η εξέλιξη των υλικών αυτών υπήρξε ραγδαία τα τελευταία χρόνια και το ζητούμενο ήταν η αυξημένη αντοχή και η βελτιωμένη αισθητική τους στις κεραμικές αποκαταστάσεις. Η ανάγκη για καλύτερη αισθητική απόδοση των κεραμικών αποκαταστάσεων, οδήγησε σε προσπάθειες αντικατάστασης του αδιαφανούς μεταλλικού πυρήνα, ο οποίος δεν απέδιδε με πιστότητα τη χρωματική απόδοση του φυσικού δοντιού. Με αυτό το σκεπτικό αναπτύχθηκαν τα ολοκεραμικά συστήματα στην οδοντιατρική με πολλές και διαφορετικές προσεγγίσεις στην σύσταση των συγκεκριμένων υλικών (Conrad et al 2007). Αποκορύφωμα αυτής της έρευνας αποτελεί η χρήση κεραμικών ζιρκονίας (ZrO_2), ενός υλικού

που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, στην ηλεκτρονική αλλά και στον τομέα της ιατρικής πιο συγκεκριμένα μάλιστα στην ορθοπαιδική (Piconi & Maccauro 1999). Η ζirkονία σήμερα κατέχει ιδιαίτερη θέση στον τομέα της οδοντιατρικής καθώς έχει αξιοποιηθεί κυρίως ως υλικό πυρήνα ακίνητων ολοκεραμικών αποκαταστάσεων αλλά και ως υλικό οδοντικών εμφυτευμάτων.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το ζirkόνιο (Zr), είναι γνωστό ως πολύτιμος λίθος από αρχαιοτάτων χρόνων. Το μέταλλο ζirkόνιο με ατομικό αριθμό 40, έχει πάρει την ονομασία του από την αραβική λέξη zargon που σημαίνει χρυσό σε χρώμα και προέρχεται από τις περσικές λέξεις zar (χρυσός) και gun (χρώμα). Το διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) το οποίο ονομάζεται ζirkονία, ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth το 1789, ο οποίος το χαρακτήρισε ως ξεχωριστή ένωση χωρίς ακόμη να το έχει σε καθαρή μεταλλική μορφή. Η ζirkονία προέκυψε από την όπτηση ορισμένων πολύτιμων λίθων και χρησιμοποιήθηκε για πολλά χρόνια με οξείδια σπάνιων γαιών ως χρωστικών για την κεραμική (Piconi & Maccauro 1999). Στην φύση ZrO_2 υπάρχει σε μορφή ενός σπάνιου πετρώματος τον βαδδελεϊτη (Εικ.1α) και η ονομασία προέρχεται από τον Joseph Baddeleyite (Mahiat 2006) που ανακάλυψε το πρώτο πέτρωμα στη Sri Lanka το 1892. Η απομόνωση του καθαρού ZrO_2 επετεύχθη το 1824 από τον Σουηδό Χημικό Jons Jakob Berzelius με την θέρμανση ενός μίγματος καλίου και χλωριδίου του ζirkονίου. Σε καθαρή μεταλλική μορφή παρουσιάστηκε το 1924.



Εικόνα 1: α) Ορυκτός Βαδδελεϊτης από Νότια Αφρική β) Πέτρωμα Ζirkονίτης (καφέ χρώματος,πρισματικός)(<http://en.wikipedia.org/wiki/Baddeleyite>)(<http://fr.wikipedia.org/wiki/Zircon>) .

Ένα άλλο πέτρωμα είναι και ο ζirkονίτης (ZrSiO_4) που βρίσκεται σε πρισματικούς ή σε στρογγυλεμένους κρυστάλλους καφέ χρώματος. Διαφανείς και μπλε ποικιλίες που χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι λίθοι παράγονται από τη θέρμανση του φυσικού ζirkονίτη. Επειδή λοιπόν η πηγή του ζirkονίου από τον βαδδελεΐτη της Νοτίου Αφρικής δεν επαρκούσε για τη βιομηχανική παραγωγή, αξιοποιήθηκε η άμμος πλούσια σε ζirkονίτη (Mahiat 2006).

Το 1899 ο Walther Nerst (Nobel Χημείας 1920) παρατήρησε ότι το μικτό οξείδιο 15% κ.β. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ συμπεριφερόταν ως αγωγός ιόντων O^{2-} σε υψηλές θερμοκρασίες. Η βιομηχανική εφαρμογή στις κυψέλες καυσίμου (high temperature solid oxide fuel cells ή SOFC) ξεκίνησε με την ανακάλυψη αυτή και τη χρήση της σταθεροποιημένης κυβικής ζirkονίας ως ημιαγωγού. Πριν το 1975 η χρήση του ήταν περιορισμένη σε πολύ λίγες πυρίμαχες εφαρμογές, ενώ σήμερα κατέχει ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία, σε οικιακές συσκευές, και στην ιατρική και οδοντιατρική (Hannink et al 2000). Από το 1980 όμως τα κεραμικά ζirkονίας γνώρισαν μεγάλη ανάπτυξη λόγω του πολύ μικρού συντελεστή αγωγιμότητας και της ιδιαίτερης κρυσταλλικής τους δομής, αφού ξεπεράστηκαν τα προβλήματα κατά την κατεργασία του (Πετρόπουλος 2001).

Το 1969 προτείνεται η χρήση διοξειδίου του ζirkονίου στην ιατρική και πιο συγκεκριμένα στην ορθοπαιδική ως εναλλακτικού υλικού για ολική αρθροπλαστική κεφαλής μηριαίου στη θέση του τιτανίου και της αλουμίνας (Manicone et al 2007). Στη συνέχεια προτάθηκε ως νέο υλικό το 1989 για την ολική αρθροπλαστική ισχίου και έκτοτε περισσότερες από 600.000 κεφαλές έχουν τοποθετηθεί παγκοσμίως (Clarke et al 2003, Deville et al 2005).

Μέχρι σήμερα τα κεραμικά κράματα ζirkονίας αποτελούν τα ισχυρότερα μονοφασικά κεραμικά οξείδια που έχουν παραχθεί (Hannink et al 2000). Εντούτοις, το 2002 ήταν η χρονιά κατά την οποία η ζirkονία ως υλικό της ορθοπαιδικής δέχτηκε δριμύτατη κριτική καθώς ένας σημαντικός αριθμός κεφαλών μηριαίου οστού (400) με το εμπορικό όνομα Prozyr Zirconia (Chevalier 2006) αστόχησαν σε in vivo λειτουργία το 2001. Παρά το γεγονός ότι διερευνήθηκαν τα αίτια των αποτυχιών, έκτοτε η χρήση της ζirkονίας περιορίστηκε στην ορθοπαιδική παρά το γεγονός ότι εξακολουθεί να είναι το βιοκεραμικό με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Αντίθετα η χρήση της στην οδοντιατρική αυξήθηκε με ετήσια αύξηση πωλήσεων 12% (Chevalier 2006).

1.1 ΖΙΡΚΟΝΙΟ- ΖΙΡΚΟΝΙΑ (ΟΡΙΣΜΟΙ)

Το ζirkόνιο ως στοιχείο του περιοδικού πίνακα ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης στην IVB ομάδα. Χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας είναι ότι τα ιόντα τους σε συνηθισμένη κατάσταση οξείδωσης έχουν μερικά συμπληρωμένο τον υποφλοιό d. Τα στοιχεία μετάπτωσης χρησιμοποιούνται σε πολλά κράματα και συχνά σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις. Τα άτομά τους διαθέτουν κάποιο μη συμπληρωμένο εσωτερικό φλοιό (στιβάδα) που έχει κενές θέσεις ηλεκτρονίων. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει κλειστή εξαγωνική κρυσταλλική δομή και φυσικές και χημικές ιδιότητες παρόμοιες με το τιτάνιο (Κατάκης & Πνευματικάκης 1995).

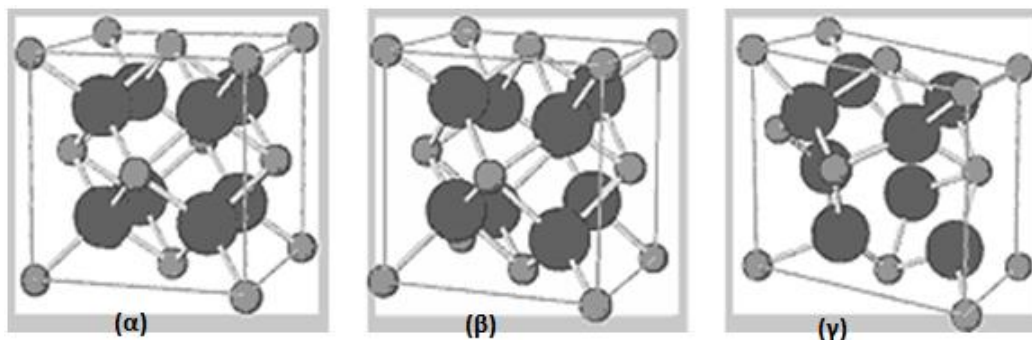
Προέλευση Υλικού-Παραγωγή

Το ζirkόνιο είναι ισχυρό, στιλπνό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση με ατομικό αριθμό 40 και ατομικό βάρος 91,22. Υπάρχει άφθονο στη φύση, κατέχει την 18^η θέση σε ποσότητα στο φλοιό της γης και οι συγκεντρώσεις του είναι 130 mg/kg στο φλοιό και 0.026 μg/l στη θάλασσα (Peterson & McDonell 2007). Δεν υπάρχει ελεύθερο καθαρό ζirkόνιο στη φύση παρά μόνο ως οξείδιο ή σε συνδυασμό με πυριτικά οξείδια (Vagkoroulou et al 2009). Ο ζirkονίτης είναι η κύρια εμπορική πηγή του ζirkονίου και βρίσκεται πρωτίστως σε Αυστραλία, Νότια Ουαλία, Βραζιλία, Ινδία και Νότια Αφρική (Advameg Inc 2007). Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ζirkονίου είναι 900.000 τόνοι (Peterson & McDonell 2007). Το ζirkόνιο έχει πολλές ομοιότητες με το στοιχείο Hf (Άφνιο), με το οποίο βρίσκεται μαζί σε διάφορα ορυκτά και ο διαχωρισμός τους καθίσταται δυσχερής. Ως μέταλλο έχει αρκετές χρήσεις και εφαρμογές σε φωτογραφικά φλας, χειρουργικά εργαλεία, ως σκληρυντής κραμάτων και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Το διοξείδιο του ζirkονίου έχει λευκή κρυσταλλική μορφή και ονομάζεται ζirkονία. Όπως αντίστοιχα και στο καθαρό ζirkόνιο δεν υφίσταται καθαρή ζirkονία στη φύση. Τα ορυκτά στα οποία εμπεριέχεται όπως προαναφέρθηκαν είναι ο ζirkονίτης ($ZrSiO_4$) (Εικ.1α) και ο βαδελειΐτης (ZrO_2) (Εικ.1β). Η ζirkονία είναι σταθερή στην οξείδωση, δεν αντιδρά με οξέα και βάσεις στη θερμοκρασία δωματίου με εξαίρεση το HF, αντιδρά με τον άνθρακα, το άζωτο και το υδρογόνο σε θερμοκρασίες άνω των 2200°C (Chevalier 2006).

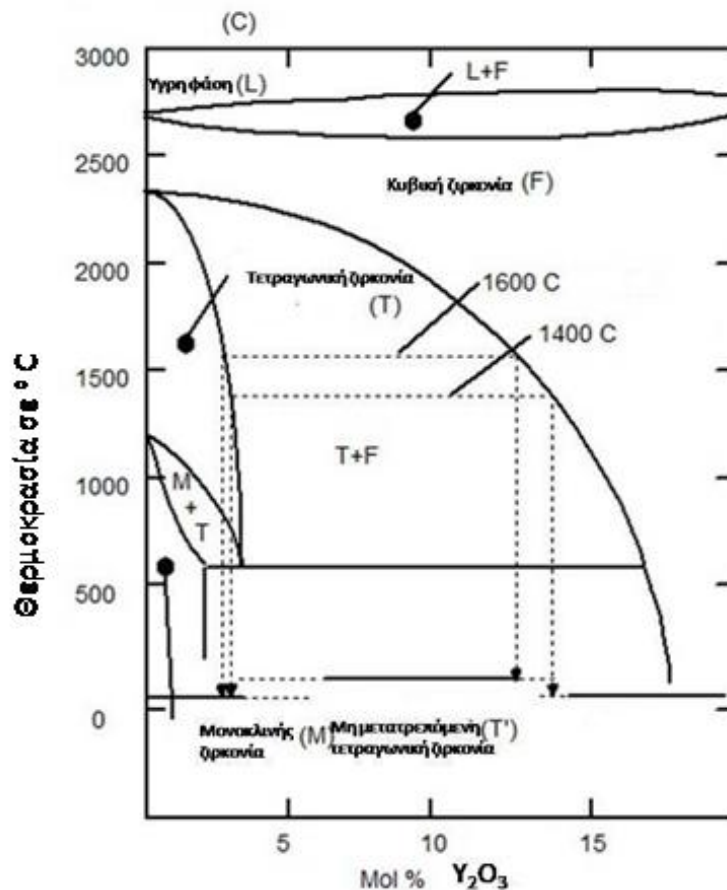
1.2 Μικροδομή-Ατομική διεύθυνση-Κρυσταλλικές μορφές

Η ζirkονία παρουσιάζει το φαινόμενο του πολυμορφισμού δηλαδή κρυσταλλώνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Οι τρεις αλλοτροπικές μορφές της ζirkονίας είναι : α) η κυβική, με ευθύ πλέγμα και τετράγωνες πλευρές β) η τετραγωνική με ευθύ πλέγμα ορθογώνιου σχήματος και γ) η μονοκλινής, ένα παραμορφωμένο πλέγμα σε σχήμα παραλληλεπιπέδου (Εικ.2).



Εικόνα 2: Αλλοτροπικές μορφές ζirkονίας α) κυβική (c-phase) β) τετραγωνική (t-phase) γ) μονοκλινής (m-phase) (μεγάλες σφαίρες Zr, μικρές σφαίρες O, www.keramverband.de).

Κάθε κρυσταλλική μορφή έχει διαφορετικές ιδιότητες. Κατά τη θέρμανση της ζirkονίας παρατηρούνται αλλαγές των κρυσταλλικών δομών (Εικ.3). Η μονοκλινής είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου και διατηρείται μέχρι τους 1170°C, έχει μειωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με την τετραγωνική και επηρεάζει τη συνοχή των κεραμικών κρυστάλλων και την πυκνότητα. Η τετραγωνική είναι σταθερή μεταξύ 1170°C και 2370°C και προσδίδει στο υλικό βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Η κυβική είναι σταθερή σε θερμοκρασίες άνω των 2370°C μέχρι το σημείο τήξης (2700°C) και έχει μέτριες μηχανικές ιδιότητες (Denry & Kelly 2008). Κατά τη διάρκεια της ψύξης του υλικού το φαινόμενο αντιστρέφεται και σε θερμοκρασία 950°C ξεκινάει η μετατροπή της τετραγωνικής σε μονοκλινή (Piconi et al 1999, Mahiat 2006). Η μεταβολή φάσεων ακολουθείται και από μεταβολή όγκου του υλικού. Κατά την μετατροπή της τετραγωνικής σε μονοκλινή ($t \rightarrow m$) παρατηρείται αύξηση του όγκου κατά 4,5% περίπου ενώ της κυβικής σε τετραγωνική ($c \rightarrow t$) 2,31% (Kelly & Denry 2008).



Εικόνα 3: Διάγραμμα φάσεων ζirkονίας-υτρίας (www.keramverband.de)

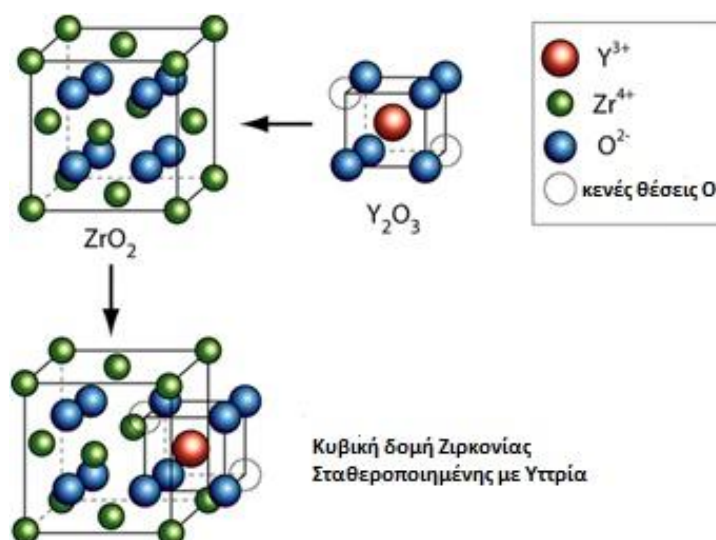
Αυτές οι μετατροπές του πλέγματος είναι μαρτενσιτικού τύπου και χαρακτηρίζονται από τρία σημεία. Πρώτο, την έλλειψη διάχυσης (περιλαμβάνουν μόνο συντονισμένες αλλαγές στις θέσεις του πλέγματος χωρίς μετακίνηση ατόμων). Δεύτερο, το γεγονός ότι συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μεταβολής σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα παρά σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και τρίτο, παρατηρείται παραμόρφωση του σχήματος (Evans & Heuer 1980). Το φαινόμενο αυτό πρώτη φορά παρατηρήθηκε στα κράματα σιδήρου-χαλκού με τη μετατροπή του οστενίτη σε μαρτενσίτη και την αντίστοιχη εξαιρετική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος.

Οξείδια σταθεροποίησης φάσεων

Η ζirkονία για να μπορέσει να μας παρέχει τις απαιτούμενες ιδιότητες προϋποθέτει σταθεροποίηση της t-φάσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μονοκλινή μορφή της

ζirkονίας αποτελούσε εμπόδιο στη δημιουργία ενός ανθεκτικού κεραμικού που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Οι εναλλαγές όγκου λόγω μετατροπής φάσεων εισάγουν τάσεις και δημιουργούν ρωγμές στη μάζα του υλικού μειώνοντας τις μηχανικές αντοχές του υλικού (Ταγματάρχης 2003). Οι προσπάθειες των χημικών μηχανικών ξεκίνησαν γύρω στο 1972 όταν ανακάλυψαν ότι κραματοποιώντας με χαμηλότερου σθένους οξειδία (CaO , MgO , La_2O_3 , Y_2O_3) ευνοούνταν η κυβική και η τετραγωνική μορφή (Kelly & Denry 2008).

Οι φάσεις που δημιουργούνται πλέον είναι ανάλογες με αυτές της καθαρής ζirkονίας με τη διαφορά ότι τα ιόντα πρόσμιξης-σταθεροποιητών αντικαθιστούν τα Zr^{+4} ιόντα και δημιουργούν σε τμήματα κενές θέσεις οξυγόνου (οπές). Προκειμένου να διατηρηθεί η ουδετερότητα, όταν πρόκειται για τρισθενή σταθεροποιητή όπως η υτρία, χρειάζεται να απορροφηθεί οξυγόνο (Εικ.4).



Εικόνα 4: Οπές οξυγόνου (oxygen vacancies) του κρυστάλλου της υτρίας στην σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονίας σε κυβική κρυσταλλική δομή φθορίτη. Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας της, στην κρυσταλογραφική δομή του, όπως προκύπτει από την προσθήκη του οξειδίου πρόσμιξης (www.wikipedia.org/wiki/yttria-stabilised_zirconia).

Συνολικά τρεις μηχανισμοί λειτουργούν για τη σταθεροποίηση της t-φάσης και οι πλέον συνήθεις προσμίξεις-σταθεροποιητές είναι το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) και το τριοξείδιο του υτρίου (Y_2O_3): α) τρισθενή ιόντα τα οποία δημιουργούν οπές οξυγόνου Fe^{+3} ,

Ga^{+3} , Y^{+3} β) τετρασθενή ιόντα με μικρότερο ή μεγαλύτερο όγκο (Ti^{+4} , Ce^{+4}) γ) προσμίξεις φορτίου αντιστάθμισης (Kelly & Denry 2008). Σημαντική πάντως έρευνα έχει γίνει στα κεραμικά που στηρίζονται στη ζirkονία. Έχουν δοκιμαστεί διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης και για τη σταθεροποίησή της έχουν δοκιμαστεί τα οξείδια μαγνησίου, ασβεστίου, δημητρίου και υτρίου (MgO , CaO , CeO_2 , Y_2O_3) καθώς και οξείδια σπάνιων γαιών (Pessoa et al 2008).

Τα νέα αυτά κεραμικά ζirkονίας και πιο συγκεκριμένα η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (PSZ) χαρακτηρίστηκαν από τον Garvie ως «κεραμικός χάλυβας» γιατί εμφάνιζαν αρκετές ομοιότητες με το χάλυβα καθώς έχουν τρεις αλλοτροπικές μορφές, μαρτενσινικού τύπου μετατροπή φάσης, και μεταβλητές φάσεις (Garvie et al 1975).

Μορφές ενισχυμένης ζirkονίας από μετατροπή φάσης

Ο όρος ενισχυμένα κεραμικά εμπεριέχει μια ευρεία τάξη υλικών και μικροδομών (Claussen et al 1984). Η ενισχυμένη ζirkονία χωρίζεται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Στις δυο πρώτες αποτελείται από υλικά τουλάχιστον δύο φάσεων με την τετραγωνική ζirkονία να αποτελεί τη μικρότερη φάση ενώ η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο μονοφασική t-ζirkονία (Kelly & Denry 2008). Συνεπώς διακρίνουμε τα κεραμικά ενισχυμένα με ζirkονία, τη μερικώς σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία και την πλήρως σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία.

Κεραμικά ενισχυμένα με Ζirkονία (Zirconia toughened Alumina-ZTA, Zirconia toughened mullite-ZTM)

Σε αυτά τα υλικά παρατηρείται διάχυση κρυστάλλων ζirkονίας μέσα σε μία άλλη κρυσταλλική μήτρα. Είναι τα λιγότερο μελετημένα αλλά και με μικρότερο εμπορικό ενδιαφέρον ενισχυμένα κεραμικά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η ενισχυμένη με ζirkονία αλουμίνα (ZTA) και ο ενισχυμένος με ζirkονία μουλίτης ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ή ZTM) (Heuer 1987). Υπάρχουν βέβαια και πάρα πολλοί άλλοι συνδυασμοί υλικών αλουμίνας και ζirkονίας, όπου το ποσοστό της ζirkονίας είναι μεγαλύτερο από αυτό της αλουμίνας οπότε πλέον προκύπτει μια άλλη σειρά υλικών η ενισχυμένη με αλουμίνα ζirkονία (AZT). Τα συγκεκριμένα κεραμικά μπορούν να λειτουργήσουν ως υλικά ακόμα και χωρίς την παρουσία κάποιου σταθεροποιητή καθώς η σταθερότητα της t-φάσης ελέγχεται από το μέγεθος των κόκκων, τη μορφολογία του και θέση του (περικρυσταλλικά ή ενδοκρυσταλλικά) (Denry & Kelly 2008).

Ουσιαστικά πρόκειται για ένα φαινόμενο ανάλογο της μετατόπισης του θερμοκρασιακού διαστήματος έναρξης της μαρτενσιτικής μετατροπής κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου (Heuer et al 1982). Η προσθήκη ζirkονίας μπορεί να γίνει είτε σε μορφή καθαρής ζirkονίας ή ως PSZ σε σκόνη αλουμίνας. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται τόσο η δυσθραυστότητα (K_{ic}) όσο και η αντοχή κάμψης του υλικού, αρκεί ο κόκκος της καθαρής ζirkονίας να είναι της τάξης των 1-2 μm και της μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας 2-5 μm σε ποσοστό έως 15% (Stevens 1986). Το πορώδες των μικτών κεραμικών ZTA φτάνει το 8-11% και είναι μεγαλύτερο των κεραμικών πλήρως σταθεροποιημένης τετραγωνικής ζirkονίας με υτρία (Y-TZP). Αυτό εξηγεί εν μέρει και τις χαμηλότερες μηχανικές αντοχές σε σχέση με την ζirkονία Y-TZP (Denry & Kelly 2008). Η κατασκευής κεραμικών τέτοιου τύπου είναι δυνατόν να γίνει είτε με τεχνική “slip-cast” είτε με εκτροχισμό σε «μαλακό στάδιο» του υλικού (soft machining, Kelly & Denry 2008).

Το ZTA φαίνεται υποσχόμενο για βιοϊατρικούς σκοπούς. Ελάχιστα είχαν δημοσιευθεί για τη χρήση του ως κεραμικού βιοϋλικού (Salomoni et al 1994). Το γεγονός όμως ότι η προσθήκη αλουμίνας στη ζirkονία εμποδίζει τη γήρανση του υλικού ή τουλάχιστον μειώνει δραστικά την κινητική της θα πρέπει να δίνει ελπίδες για την κατασκευή ενός ισχυρού βιοϋλικού απαλλαγμένου από το φαινόμενο της γήρανσης (Chevalier 2006). Λίγες έρευνες έχουν γίνει στο φαινόμενο της γήρανσης των συστημάτων αλουμίνας-ζirkονίας. Φαίνεται όμως ότι ένα μικρό ποσοστό γήρανσης παρατηρείται παρόλα αυτά, εξαρτώμενο από τα χαρακτηριστικά μικροδομής των δύο φάσεων του υλικού (Dewille & Chevalier 2003). Πιο συγκεκριμένα ο βαθμός μετατροπής φάσης (τετραγωνικής σε μονοκλινή) στα ZTA εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη διάρκεια και την πίεση που υφίσταται το υλικό και είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του κόκκου (Basu et al 1996). Το πλεονέκτημα της καλύτερης αντίστασης στη γήρανση σήμερα αμφισβητείται (Lunghi & Sergio 2010).

Τα σύνθετα υλικά τύπου ZTA διακρίνονται σε διάφορους τύπους έχοντας ο καθένας διαφορετική σύνθεση, ποσό και είδος σταθεροποιητή, καθώς και προσθήκη άλλων οξειδίων και κρυσταλλικών φάσεων. Ενδιαφέρον φαίνεται να έχει η ZTA με προσθήκη χρωμίας η οποία επιτυγχάνει αύξηση της δυσθραυστότητας διατηρώντας στο ίδιο επίπεδο τη σκληρότητα του υλικού (Magnani & Brillante 2005). Φαίνεται μάλιστα ότι το υλικό αυτό έχει ήδη αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για τη χρήση του στην οδοντιατρική (Maccauro et al 2009).

Η τυπική εικόνα των ZTA σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο περιλαμβάνει τους ενισχυτικούς t-κρυστάλλους ζirkονίας διεσπαρμένους σε μήτρα κρυστάλλων αλουμίνας (Εικ.5α). Στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται το In-Ceram Zirconia το οποίο αποτελείται από 30% γυαλί και 70% πολυκρυσταλλικό κεραμικό αλουμίνας ζirkονίας με αναλογία περίπου 70:30 κατά όγκο. Το In Ceram Zirconia προέρχεται από την προσθήκη 33% μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας με 12% CeO_2 σε 67% In Ceram alumina (Chai et al 2007).

Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (Partially stabilized zirconia ή PSZ)

Η κατηγορία αυτή είναι η πλέον μελετημένη και αξιοποιημένη εμπορικά. Διαθέτει πολύπλοκη μικροδομή και στην περίπτωση υλικών με σταθεροποιητή μαγνησία είναι από τα ισχυρότερα ενισχυμένα κεραμικά (Kelly & Denry 2008). Σε αυτά τα κεραμικά η τετραγωνική t-φάση σχηματίζεται σε μήτρα σταθεροποιημένης κυβικής c-φάσης. Αυτό επιτυγχάνεται με προσμίξεις διάφορων οξειδίων (CaO , MgO , La_2O_3 , Y_2O_3) σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από αυτές που χρειάζονται για την πλήρη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης. Έτσι η t-φάση βρίσκεται ως ίζημα στο εσωτερικό των κόκκων μέσα σε μια μήτρα c-σταθεροποιημένης φάσης. Η t-φάση είναι σε πλήρη συνοχή με τους κυβικούς κρυστάλλους και έχει μορφή ατρακτοειδή σε επίπεδο νανομέτρων. Πιο απλά τα κεραμικά αυτά σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολυφασικά και περιλαμβάνουν σε μικρή συγκέντρωση μονοκλινή και τετραγωνική φάση σε υπόστρωμα σταθεροποιημένης κυβικής ζirkονίας. Αυτή η μετασταθής κατάσταση της t-φάσης διατηρείται χάρη στην παρουσία των σταθεροποιητών. Η μετατροπή της σε m-φάση η οποία θα οδηγούσε σε αύξηση όγκου του υλικού εμποδίζεται από τις συμπιεστικές τάσεις που ασκούνται σε αυτούς τους κόκκους από τους γειτονικούς (Christel et al 1989). Τα διαγράμματα φάσεων δείχνουν μία μίξη κυβικής, τετραγωνικής ή και μονοκλινούς φάσης και για να παραχθεί μια μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (PSZ) χρειάζονται δύο προϋποθέσεις. Καταρχήν η συγκέντρωση του σταθεροποιητή να είναι μικρότερη από όση χρειάζεται για την πλήρη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης και κατά δεύτερον η κυβική φάση να θερμανθεί ώστε να αναπτυχθεί ένα διφασικό κεραμικό (Stevens 1986).

Η PSZ πρόκειται για υλικό υψηλής μηχανικής αντοχής και σκληρότητας με το χαρακτηριστικό της ενίσχυσής του από τη μετατροπή φάσης (transformation toughening). Η μοναδική αυτή ιδιότητα (μετασταθερότητα) είναι δυνατόν να χαθεί όταν οι κόκκοι είναι πολύ μικροί, οπότε δεν μετατρέπονται, καθώς και όταν είναι πολύ μεγάλοι, δε διατηρούνται ως

21

μετατρεπόμενοι κρύσταλλοι, γιατί καθίστανται δυνατές αυτόματες μετατροπές τους σε μονοκλινή φάση κατά την ψύξη τους σε θερμοκρασία δωματίου (Montross 1993, Green et al 1989).

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται σε δύο βασικά στάδια παραγωγής τέτοιου είδους κεραμικών. Πρώτα από όλα η πυροσυσσώματωση πρέπει να πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (1680°C και 1800°C) και στη συνέχεια η ταχύτητα και τα θερμοκρασιακά διαστήματα του κύκλου ψύξης πρέπει να ελέγχονται αυστηρά. Κατά το στάδιο της ψύξης, γύρω στους 1100°C, αναπτύσσεται η τετραγωνική φάση, της οποίας το κλάσμα σε όγκο είναι καθοριστικό για την αντοχή θραύσης του υλικού (Heuer et al 1982, Hannink et al 1994).

Δύο είναι οι κύριοι τύποι μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (PSZ) ανάλογα με τους σταθεροποιητές και τη μικροδομή τους. Ο πρώτος με αδρόκοκκη δομή είναι με περιεκτικότητα 8% MgO και μέγεθος κόκκου 50-100 μm και ονομάζεται Mg-PSZ. Ο δεύτερος με προσθήκη Y₂O₃ που οδηγεί σε υπερλεπτόκοκκα κεραμικά με μέγεθος κόκκου <1 μm και ονομάζονται 3Y-TZP. Ένα εμπορικό όνομα για υλικό Mg-PSZ είναι το Denzir-M (Dentronic AB, Sweden, Sundh & Sjögren 2006). Δύο είναι τα βασικά προβλήματα των Mg-PSZ, το πορώδες και το μεγάλο μέγεθος κόκκου (30-60 μm) τα οποία μπορεί να προκαλέσουν φθορά ακατάλληλη για βιοϊατρικούς σκοπούς, καθώς επίσης η παρουσία προσμίξεων SiO₂ οι οποίες μειώνουν την περιεκτικότητα σε μαγνήσιο Mg (με τη δημιουργία πυριτικών ενώσεων του Mg) και προκαλούν αυθόρμητη γήρανση του υλικού (t-m transformation, Denry & Kelly 2008). Η τυπική εικόνα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της Mg-PSZ περιλαμβάνει t-ZrO₂ ιζήματα σχήματος ελλειπτικού (φακοειδούς) μέσα σε μήτρα κυβικής φάσης ζirkονίας (Εικ. 5β).

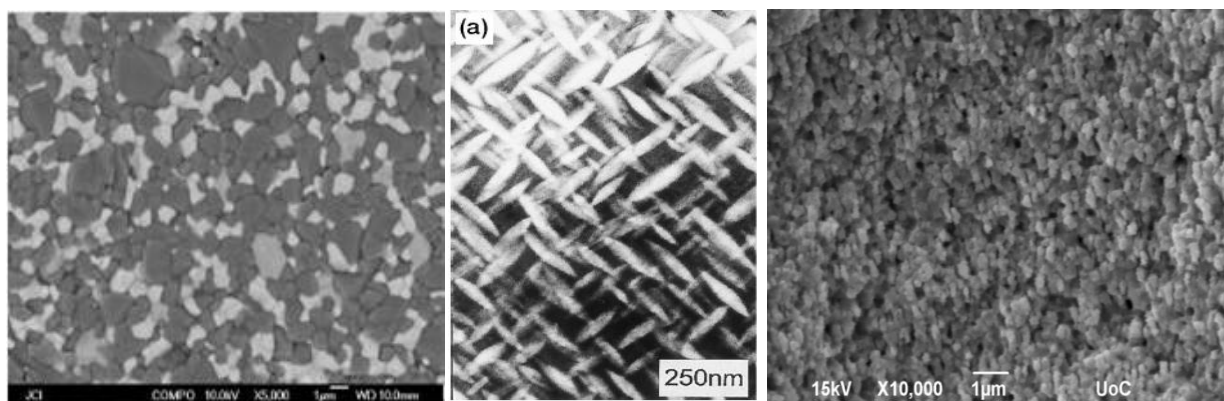
Ο δεύτερος τύπος της μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (3Y-TZP), είναι μονοφασική πολυκρυσταλλική t-ζirkονία και ήδη από το 1977 γνώριζαν ότι με μικρές συγκεντρώσεις υτρίου μπορεί να κατασκευαστεί μικρόκοκκη ζirkονία και να περιέχει έως και 98% t- φάση. Η υψηλή αντοχή (700 MPa στην κάμψη) συμπίπτει με υψηλό ποσοστό τετραγωνικής φάσης και η χαμηλή (50-100 MPa) με αντίστοιχα υψηλό ποσοστό μονοκλινούς φάσης (Gupta et al 1977). Οι μέγιστες τιμές αντοχής εμφανίζονται όταν το κρίσιμο μέσο μέγεθος κόκκου είναι μικρότερο του 0,3 μm (Gupta et al 1978). Κάτω από το 0,2 μm μεγέθους κόκκου (Εικ. 5γ) δεν είναι δυνατός ο μετασχηματισμός φάσεων και συνεπώς έχουμε χαμηλότερη δυσθραυστότητα (Denry & Kelly 2008). Το ποσοστό της τετραγωνικής φάσης που διατηρείται σε θερμοκρασία

δωματίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία παρασκευής, το ποσοστό του σταθεροποιητή (Y_2O_3), το μέγεθος των κόκκων καθώς και το βαθμό της συμπίεσης που εξασκείται σε αυτούς από το πλέγμα (Denry & Kelly 2008). Οι μηχανικές ιδιότητες των TZP εξαρτώνται από αυτές τις παραμέτρους (Piconi et al 1999). Στο 3Y-TZP που χρησιμοποιείται στη οδοντιατρική, σημαντικότερο ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες παίζει το μέγεθος των κόκκων (Denry & Kelly 2008). Πέραν ενός κρίσιμου μεγέθους κόκκου, που κυρίως εξαρτάται από τη συγκέντρωση οξειδίου του υτρίου, πραγματοποιείται αυτόματη μετατροπή από τετραγωνική σε μονοκλινή φάση. Η μετατροπή παρεμποδίζεται σε πολύ λεπτόκοκκες δομές. Ελάττωση του μεγέθους των κόκκων ή αύξηση της συγκέντρωσης των σταθεροποιητικών οξειδίων είναι δυνατόν να ελαττώσει το ρυθμό μετατροπής. Συγκεκριμένα δραστική μείωση του μεγέθους των κόκκων οδηγεί σε απώλεια της μετασταθερότητας ενώ αύξηση της συγκέντρωσης των σταθεροποιητικών οξειδίων πάνω από 3,5% Y_2O_3 στο Y-TZP πιθανώς να επιτρέψει δημιουργία πυρήνων σταθερής κυβικής φάσης. Επομένως προκειμένου να επιτευχθεί τετραγωνική μετασταθής φάση σε θερμοκρασία δωματίου, το μέγεθος των κόκκων πρέπει να είναι μικρότερο από 0,8 μm και το ποσοστό του σταθεροποιητικού οξειδίου να μην ξεπερνά τα 3 mol%. (Gupta et al 1977). Επίσης οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζουν τόσο την σταθερότητα όσο και την τελική αντοχή του τελικού προϊόντος καθώς καθορίζουν το μέγεθος των κόκκων (Ruiz & Readey 1996). Φαίνεται ότι σε συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης 1550°C αντί για 1450°C αναπτύσσεται κυβική φάση η οποία μειώνει το γ από τους γειτονικούς κρυστάλλους, προκαλεί πυρήνες μετατροπής t-m μειώνοντας δραματικά την αντίσταση του υλικού στη γήρανση (Chevalier et al 2004).

Ένα χαρακτηριστικό των κεραμικών Y-TZP είναι ο σχηματισμός θλιπτικών στρωμάτων στην επιφάνειά τους. Οι επιφανειακοί κόκκοι τετραγωνικής φάσης δεν περιορίζονται από το πλέγμα και για το λόγο αυτό μπορούν να μετατραπούν αυτομάτως σε μονοκλινείς εξαιτίας αποτριπτικών διαδικασιών που προκαλούν θλιπτικές τάσεις σε βάθος ορισμένων μη υποεπιφανειακά. Αυτή η επιφανειακή μετατροπή φάσεων και σκλήρυνση παίζει ρόλο στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντίστασης στη φθορά του υλικού, το πάχος όμως της μετατραπείσας επιφάνειας τις περιορίζει. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποβεί καταστροφικό στη μηχανική συμπεριφορά του υλικού, αν η μετατροπή φάσεων στην επιφάνεια προκαλέσει μια επιφανειακή ρωγμή, ακολουθούμενη από απόσπαση επιφανειακών κόκκων και προχωρήσει στη μάζα του υλικού (Piconi et al 1999).

Πολλοί παράγοντες παίζουν ρόλο στον έλεγχο της μηχανικής συμπεριφοράς των Y-TZP. Το μέγεθος και σχήμα του κόκκου, ο τύπος και το ποσό του σταθεροποιητή, το μέγεθος και η κατανομή των εσωτερικών τάσεων και η παρουσία των υπολειμματικών τάσεων (prestresses) (Aboushelib et al 2008). Ένα από τα μειονεκτήματα του Y-TZP είναι η ευαισθησία στους θερμικούς αιφνιδιασμούς. Σε τέτοια περίπτωση παρατηρείται εξάντληση του υτρίου από τα όρια των κόκκων με αποτέλεσμα τη δημιουργία κυβικής φάσης η οποία επηρεάζει τη συνοχή του υλικού. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου προτάθηκε η σμίκρυνση των κόκκων σε επίπεδο νανομέτρων για βελτίωση της επίδοσης και η προσθήκη άλλων σταθεροποιητών. Έχει προταθεί η προσθήκη δημητρίου (Ce) και αλουμίνας για τη δημιουργία ενός άλλου σταθεροποιημένου Ce-TZP με αλουμίνα (Aboushelib et al 2008). Η πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία είναι λιγότερο ελαστική από τη μερικώς σταθεροποιημένη και λιγότερο ανθεκτική στους θερμικούς αιφνιδιασμούς από την Mg-PSZ. Σε θερμοκρασίες άνω των 900°C είναι επιρρεπής στην παραμόρφωση (Sato et al 1985).

Ένας βασικός περιορισμός των Y-TZP στην χρήση τους στην οδοντιατρική αφορά τις οπτικές ιδιότητες και ειδικά την αδιαφάνεια και το έντονα λευκό χρώμα τους. Για το λόγο αυτό έχουν δοκιμαστεί διάφορα πρόσθετα οξειδίων προκειμένου να μεταβληθεί το χρώμα των Y-TZP. Φαίνεται πως η προσθήκη και CeO₂ και ErO₂ βελτιώνει τη χρωματική απόχρωση χωρίς σημαντική επίπτωση στις μηχανικές ιδιότητες (Yi et al 2009).



Εικόνα 5 : α) ZTA σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BE-Compo, <http://en.sinozr.com/product/html/?93.html>. β) Mg-PSZ με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) όπου διακρίνονται τα ιζήματα t-φάσης σε φακοειδές σχήμα (t' φάση) (Hannink 2000). γ) 3Y-TZP σε SEM. Εικόνα δευτερογενούς εκπομπής. Μέσο μέγεθος κόκκου 0,2 μm (Τζανακάκης, Τζούτζας 2012).

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ

Με τον όρο φυσική ιδιότητα προσδιορίζεται το χαρακτηριστικό γενικό γνώρισμα ενός σώματος στη φυσική του συμπεριφορά. Φυσικές ιδιότητες είναι η κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα σώμα (στερεό, υγρό ή αέριο), η θερμοκρασία του, το μέγεθός του, η πυκνότητα, το χρώμα, το σημείο τήξεως, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.ά. Έχουν ως ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι είναι ανεξάρτητες από τη χημική τους σύσταση (Μάνεση -Ζούπα 1985).

Τα κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα στοιχεία (π.χ Al_2O_3 , MgAl_2O_4), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, δηλ. ιοντικούς, ομοιοπολικούς ή συνδυασμό αυτών (μικτούς δεσμούς) και ακολουθούν είτε περιοδική διάταξη (κρυσταλλικά κεραμικά) είτε τυχαία διάταξη (άμορφα γυαλιά). Ο χαρακτήρας που επικρατεί προσδιορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεομένων ατόμων. Από το είδος δεσμού που επικρατεί επηρεάζονται η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες του κεραμικού. Τα ιοντικά κεραμικά είναι ενώσεις μετάλλου-αμετάλλου με τη μορφή ιόντων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Τα κατιόντα είναι μικρότερα σε μέγεθος από τα ανιόντα, κάθε κατιόν πρέπει να εφάπτεται σε όλα τα ανιόντα που το περιβάλλουν, ενώ τα ανιόντα δεν πρέπει να εφάπτονται μεταξύ τους (Carter 2007).

Σε γενικές γραμμές η καθαρή ζirkονία εμφανίζει ορισμένες βασικές φυσικές ιδιότητες που την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική στη βιομηχανία. Σαν υλικό παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα, αντοχή στην διάβρωση και αποτριβή, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, χημική αδράνεια, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλό σημείο τήξης και χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (Hannink et al 2000). Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες της ζirkονίας είναι το θερμικό ιστορικό του υλικού (Badwal & Drennan 1989). Η επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων και οι μηχανικές αντοχές είναι άμεσα εξαρτώμενες από τη θερμική κατεργασία. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία πάνω από τους 500°C μειώνεται η επιφάνεια του υλικού. Για να μειωθεί το μικροπορώδες του υλικού πάλι είναι αναγκαία η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 500°C . Ομοίως οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Nawrocki et al 1994).

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η καθαρή ζirkονία είναι ένα επαμφοτερίζον μεταλλικό οξείδιο το οποίο ανήκει στα ιοντικά κεραμικά. Παρουσιάζει ιδιότητες ανταλλαγής ανιόντων αλλά και κατιόντων ανάλογα με το pH (συγκέντρωση ανιόντων H^+) και τη φύση του ρυθμιστικού διαλύματος. Έχει εξαιρετική αντίσταση σε δράση οξέων και αλκάλων. Η επιφάνειά της είναι σημαντικά υδροξυλιωμένη, κατάσταση που επηρεάζει τη χημεία της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά. Το ισοηλεκτρικό της σημείο ποικίλει από <3 έως >10 . Πιο συγκεκριμένα σε ουδέτερο και όξινο διάλυμα λειτουργεί ως ανιονιοτοεναλλάκτης και σε αλκαλικό ως κατιοντοεναλλάκτης (Rigney et al 1990).

Η ζirkονία χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης με τη μορφή λεπτού στρώματος σε εφαρμογές όπως αισθητήρες, ηλεκτροχημικές συσκευές, κυψέλες καυσίμου. Τέτοιες επικαλύψεις παράγονται με διαφορετικούς τρόπους όπως φυσική εναπόθεση ατμών, χημική εναπόθεση ατμών, ψεκασμό πλάσματος. Η ιοντική αγωγιμότητα σε ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη ζirkονία εξαρτάται από τη δομή, τη μικροδομή και το περιεχόμενο των προσμίξεων. Ο τρόπος εναπόθεσης και η θερμική κατεργασία επηρεάζει το μέγεθος και τα όρια των κόκκων καθώς και το πάχος του στρώματος (Chiodelli et al 1988).

Θερμικές ιδιότητες

Τα κεραμικά γενικά παρουσιάζονται με τη μορφή ιοντικών και ομοιοπολικών πλεγμάτων με εξαιρετικά σταθερούς και ισχυρούς δεσμούς. Για το λόγο αυτό παρουσιάζουν μια πληθώρα φυσικών ιδιοτήτων, όπως το εξαιρετικά υψηλό σημείο τήξης. Πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι $10,1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ και καθιστά τη ζirkονία ανθεκτική στους θερμικούς αιφνιδιασμούς (shock resistance $400^{\circ}C$). Έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως πυριάντοχο υλικό (Stevens 1986). Τα κεραμικά της ζirkονίας διαφοροποιούν τις ιδιότητές τους ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν. Για το λόγο αυτό -στη συνέχεια- θα εξεταστεί κάθε κατηγορία ξεχωριστά.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΤΑ

Οι ιδιότητες των ΖΤΑ επηρεάζονται από το ποσοστό ζirkονίας στην αλουμίνα. Οι ιδιότητες των υλικών της κατηγορίας αυτής διαμορφώνονται σύμφωνα με τις αναλογίες των

επί μέρους οξειδίων και τις όποιες προσμίξεις συνυπάρχουν στη δομή. Σε γενικές γραμμές και με δεδομένο ότι η περιεκτικότητα της ζirkονίας ποικίλει από 5 έως 20% περίπου τα κεραμικά ZTA έχουν λευκό χρώμα, πυκνότητα $4,24 \text{ g/cm}^3$ και συντελεστή θερμικής διαστολής (ΣΘΔ) από $4,9$ έως $7.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ με μέγιστη θερμοκρασία χρήσης τους 1500°C και διηλεκτρική σταθερά 12,3 (Esfahani et al 2010).

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PSZ

Οι φυσικές ιδιότητες των κεραμικών αυτής της κατηγορίας έχουν κάποια διακύμανση καθώς κάθε υλικό διαφοροποιείται στο ποσό και το είδος του σταθεροποιητή. Βασικά πάντως χαρακτηριστικά είναι η παρουσία πορώδους και το μεγάλο μέγεθος κόκκων (30-60 μm). Το χρώμα είναι κίτρινο, η θερμική σταθερότητα είναι καλή στους 800°C , από εκεί και πέρα στους 900°C παρατηρείται μόνιμος ερπυσμός. Η αντοχή στους θερμικούς αιφνιδιασμούς φτάνει τους 350°C . Ο συντελεστής θερμικής διαστολής (ΣΘΔ) επηρεάζεται από θερμική κατεργασία και ειδικά από την αστάθεια της τετραγωνικής φάσης. Η μονοκλινής φάση παρουσιάζει γραμμική διαστολή και συστολή ενώ η τετραγωνική φάση έχει λίγο μικρότερο ΣΘΔ και παρουσιάζει μια υστέρηση ενδεικτική του αυθόρμητου μετασχηματισμού στη μικροδομή. Η θερμική αγωγιμότητα διαφέρει από $2,2 \text{ W/mK}$ για την τετραγωνική σε $1,8$ για τη μονοκλινή φάση (Stevens 1986). Έχει πυκνότητα $5,5 \text{ g/cm}^3$, μπεζ χρώμα και μέγιστη θερμοκρασία χρήσης $400-980^\circ\text{C}$.

Η PSZ παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς σε σχέση με την πλήρως σταθεροποιημένη t-ζirkονία (TSZ) (Garvie et al 1975). Για την κατανόηση και ανάλυση του φαινομένου έχουν αναπτυχθεί ορισμένες θεωρίες. Η πρώτη στηρίζεται στο γεγονός ότι η PSZ λόγω του ότι περιέχει 30% ελεύθερη ζirkονία έχει μικρότερο ΣΘΔ σε σχέση με την πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία (7 έναντι 10). Η δεύτερη ονομάζεται θεωρία της μικρορωγμής σύμφωνα με την οποία οι δακτυλιοειδείς ρωγμές γύρω από τους κόκκους προστατεύουν από τους θερμικούς αιφνιδιασμούς. Η τρίτη στηρίζεται στο μηχανισμό ενδογενούς απορρόφησης των τάσεων. Οι King και Yavorsky παρατήρησαν ζώνες ολίσθησης της παραμόρφωσης στη μήτρα υλικού γύρω από τους πόρους και τους αμιγείς κόκκους ζirkονίας (King & Yavorsky 1968). Ειδικά για τη Mg-PSZ, η παρουσία SiO_2 λόγω της ιδιαίτερης χημικής συγγένειας μεταξύ Mg και SiO_2 , σχηματίζει ενώσεις που ελαττώνουν την

περιεκτικότητα Mg στους κόκκους και ενισχύει τη μετατροπή φάσης (Leach 1987). Αυτό είναι δυνατόν να οδηγήσει σε έκπτωση μηχανικών ιδιοτήτων και λιγότερο σταθερό υλικό.

Οι ιδιότητες του YTZP εξαρτώνται από το ποσοστό της υττρίας καθώς και από το μέγεθος των κόκκων. Η πυκνότητα είναι 6,05-6,07 g/cm³ και η θερμική αγωγιμότητα 2.2W/mK (Stevens 1986). Η αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς είναι κοντά στους 300°C, και η διηλεκτρική σταθερά 16-18. Έχει μηδενικό πορώδες, λευκό χρώμα και μέγιστη θερμοκρασία χρήσης της τους 1500°C. Ο Σ.Θ.Δ. είναι 10,3x10⁻⁶/°C. Στον Πίνακα 1 φαίνονται συγκριτικά οι φυσικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των 3 κατηγοριών ζirkονίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕ ΖΙΡΚΟΝΙΑ

Ιδιότητα	ZTA	Mg-PSZ	Y-TZP
Χρώμα	Λευκό	Κίτρινο	Λευκό
Πυκνότητα (g/cm ³)	4,1	5,7	6,0
Μέσο μέγεθος κόκκου (μm)	0,5	50	0,35-0,7
Θερμική αγωγιμότητα (W/mK)	25	2	2
ΣΘΔ (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	9	10,5	10,5
Μέγιστη θερμοκρασία °C	1000	900	1200
Αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς °C	250	260	300

(<http://www.bce-special-ceramics.com/highperformanceceramics/comparison.php>)

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα κεραμικά της ζirkονίας εμφανίζουν μια εξαιρετική συμπεριφορά απέναντι σε φαινόμενα διάβρωσης από χημικά διαβρωτικά. Παρουσιάζουν εξαιρετική χημική σταθερότητα και πολύ καλές ιδιότητες προσρόφησης. Η Ζirkονία δεν υφίσταται την παραμικρή διάλυση ακόμα και σε αλκαλικό περιβάλλον με pH 14. Μόνο πολύ ισχυρά διαβρωτικά (H₂SO₄, HF, H₃PO₄, HNO₃) την επηρεάζουν και σε διαφορετικό βαθμό το καθένα (Πίνακας 2) (Nawrocki et al 1994).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΑΝΤΟΧΗ 3Y-TZP ΣΕ ΙΣΧΥΡΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ

Χημικά διαβρωτικά	Συγκέντρωση	Θερμοκρασία	Χρόνος	Βαθμός διάβρωσης
HCl	35%	Βρασμός	30 min	B
HNO ₃	70%	Βρασμός	30 min	B
H ₂ SO ₄	98%	Βρασμός	30 min	C
HF	60%	βρασμός	24h	D
KOH	Βρασμός	500°C	24h	C
NaOH	Βρασμός	500°C	24h	C
Na ₂ CO ₃	Βρασμός	900°C	24h	C

Όπου B: ελάχιστη διάβρωση C: μεσαίου βαθμού διάβρωση D: ισχυρή διάβρωση

(<http://www.ceramaret.ch/en/technologies/ceramic-materials>)

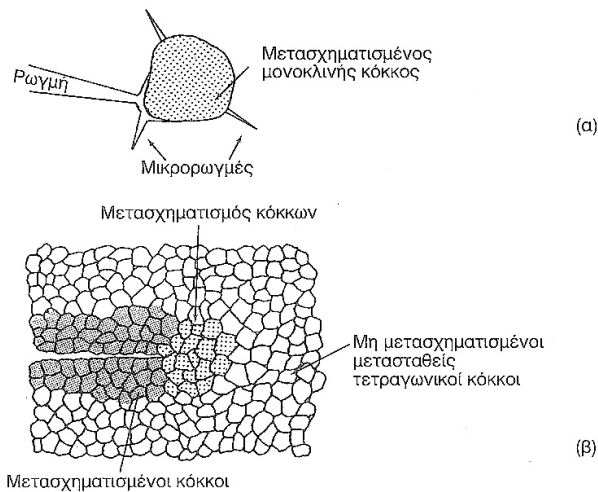
Η επιφάνεια του κρυστάλλου της ζirkονίας παρουσιάζει ένδεια ηλεκτρονίων και συνεπώς είναι θετικά φορτισμένη, άρα σύμφωνα με την Lewis κατάταξη λειτουργεί ως οξύ (δέκτης ηλεκτρονίων). Τα γειτονικά άτομα οξυγόνου γίνονται βάσεις (δότες ηλεκτρονίων) και έχουν αρνητικό φορτίο. Όταν η επιφάνεια αυτή έρθει σε επαφή με νερό δημιουργούνται ιόντα υδροξυλίου (OH⁻). Καθώς λοιπόν διασπάται ο δεσμός Zr-O-Zr στην ελεύθερη επιφάνεια δημιουργείται δεσμός Zr-OH. Αντλαμβάνεται κανείς ότι η επιφάνεια της ζirkονίας είναι πολύπλοκη και έχει την τάση να ενωθεί με οποιοδήποτε διαθέσιμο στοιχείο ικανοποιεί προϋποθέσεις. Η ιδιότητα αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία στις χρωματογραφικές αναλύσεις. Οι χημικές ιδιότητες της ζirkονίας εξαρτώνται πολύ από τη θερμική κατεργασία της (Nawrocki et al 1994).

Μηχανισμός μετασχηματισμού φάσεων

Η έρευνα στο χώρο των κεραμικών για την βελτίωση της αξιοπιστίας τους, εξαιτίας της ψαθυρής φύσης τους ακολούθησε δύο βασικά πεδία. Στο πρώτο έγιναν προσπάθειες για να μειωθεί ο αριθμός και το μέγεθος των κρίσιμων ρωγμών και το δεύτερο στην προσπάθεια να αυξηθεί η αντίσταση στην εξέλιξη και διάδοση των ρωγμών (Messing et al 2006).

Η βελτίωση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων της ζirkονίας οφείλεται σε πολύ μεγάλο βαθμό σε μια διαδικασία που επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλική δομή του υλικού και ονομάστηκε ισχυροποίηση μέσω μετασχηματισμού φάσεως (transformation toughening) (Hannink et al 1998). Η ανακάλυψη ότι η μετατροπή της τετραγωνικής σε μονοκλινή φάση μπορεί να γίνει ελεγχόμενα οδήγησε στην έκρηξη της έρευνας και τεχνολογίας για την παραγωγή των ενισχυμένων κεραμικών (Hannink et al 2000).

Οι συμπιεστικές τάσεις στη μάζα του υλικού προκαλούν μικρορωγμές στα όρια των φάσεων, οι οποίες λειτουργούν προστατευτικά για τις υπάρχουσες ρωγμές του υλικού προκαλώντας ενίσχυση από μικρορωγμάτωση (Εικ.7α). Παρατήρησαν ότι η τετραγωνική φάση δε μετατρέπεται σε μονοκλινή μόνο κατά την ψύξη της καθαρής ζirkονίας αλλά και κατά την εξέλιξη μιας ρωγμής σε υλικά με σταθεροποιημένη την t-φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Η αύξηση του όγκου που συνοδεύει τη μετατροπή αυτή (4,5% $t \rightarrow m$), οδηγεί σε ανάπτυξη συμπιεστικών τάσεων που δρουν ανασχετικά ως προς την εξέλιξη της ρωγμής. Έτσι αυξάνεται η αντοχή καθώς μέρος της ενέργειας για την εξέλιξη της ρωγμής καταναλώνεται στην αλλαγή φάσης ενώ ταυτοχρόνως εξαιτίας της αύξησης όγκου αναπτύσσονται συμπιεστικές τάσεις στην κορυφή της (Εικ. 7β). Η ιδιότητα της ισχυροποίησης μέσω μετασχηματισμού φάσεως είναι δυνατόν να χαθεί όταν οι κόκκοι είναι πολύ μικροί, οπότε δεν μετατρέπονται, καθώς και όταν είναι πολύ μεγάλοι, οπότε καθίστανται δυνατές αυτόματες μετατροπές τους σε μονοκλινή φάση που συνοδεύονται με δημιουργία μικρορωγμών.



Εικόνα 7: Μηχανισμοί ισχυροποίησης της ζirkονίας, συνδεδόμενοι με το μετασχηματισμό $t \rightarrow m$: (α) Ισχυροποίηση μέσω μικρορωγμάτωσης και (β) Ισχυροποίηση μέσω μετασχηματισμού φάσης (Πετρόπουλος 2001).

Οι μικρορωγμές είναι πρακτικά ακίνδυνες γιατί είναι αρκετά μικρές για να εξελιχθούν και μπορούν αντίθετα να δημιουργήσουν ένα προστατευτικό πλέγμα στη διάδοση μεγάλων ή μιας κύριας ρωγμής. Η είσοδος μιας ρωγμής σε μια μικρορωγμή αμβλύνει το άκρο της και λειτουργεί με ανάλογο μηχανισμό με αυτόν των πόρων, δηλαδή μειώνει την ένταση της τάσης στην κορυφή της ρωγμής, όπως αναφέρεται και στη θεωρία του Griffith (Hannink 2000).

Ένας διαφορετικός μετασχηματισμός ($c \rightarrow t$) μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία μιας άλλης t -φάσης, γνωστής ως t' . Αυτή είναι όμοια με τη φάση t , αλλά με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ύψριο, έχει μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων και παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη μετατροπή $t \rightarrow m$. Αυτός ο τύπος μετατροπής φαίνεται να μειώνει τις αρνητικές συνέπειες της ανάπτυξης μονοκλινούς φάσης κατά τη γήρανση της ζirkονίας σε θερμοκρασία δωματίου (Εικ. 5β).

Η δυθραυστότητα σε ένα πολυφασικό ψαθυρό υλικό περιγράφεται από μια εξίσωση $K_{ic} = K_0 + \Delta K_c$, όπου K_0 είναι η αντοχή του μητρικού υλικού και ΔK_c η συνεισφορά όλων προστατευτικών μηχανισμών στην εξέλιξη των ρωγμών. Σε κεραμικά που περιέχεται η t -φάση ζirkονίας η ενεργοποίηση λόγω τάσεων του μετασχηματισμού σε m -φάση στο πεδίο μιας πιθανώς καταστροφικής ρωγμής δίνει πρόσθετη αντοχή στο κεραμικό χάρη σε μηχανισμούς που σχετίζονται με αλλαγή σχήματος σε επίπεδο κρυστάλλων.

Πιο συγκεκριμένα -όπως προαναφέρθηκε- η αλλαγή όγκου από $t \rightarrow m$ ακολουθείται από δημιουργία συμπιεστικών τάσεων στην κορυφή της ρωγμής που εμποδίζει τη διάδοσή της, ενώ η ενέργεια παραμόρφωσης στη ζώνη μετατροπής συνεισφέρει στην αύξηση της ενέργειας θραύσης. Επιπλέον ενίσχυση προέρχεται από μικρορωγμάτωση που σχετίζεται με την παραμόρφωση σχήματος και από την εκτροπή διεύθυνσης των ρωγμών μέσα στη ζώνη μετατροπής μπροστά από τη ρωγμή (Evans 1986).

Συνεπώς τρεις κύριοι προστατευτικοί μηχανισμοί συμβάλλουν στην υψηλή K_{IC} . Η ενίσχυση από μετατροπή φάσης ΔK_{CT} , η ενίσχυση από τις μικρορωγμές λόγω μετασχηματισμού ΔK_{CM} και η ενίσχυση λόγω εκτροπής διεύθυνσης των ρωγμών ΔK_{CD} (Εικ. 7). Άλλοι μηχανισμοί προστασίας των ρωγμών περιλαμβάνουν τη γεφύρωση και παγίδευση τους (Evans 1990). Η έκταση και η συνεισφορά κάθε ενός μηχανισμού εξαρτάται από την κλίμακα, μορφολογία, διασπορά και η αναλογία κ.ό. της μετατρεπόμενης $t\text{-ZrO}_2$ (Hannink et al 2000).

Η βασική όμως ενίσχυση από μετατροπή φάσης ΔK_{CT} δίνεται από έναν τύπο: $\Delta K_{CT} = \eta \times E \epsilon_t \times V_f \times h^{1/2} / 1 - \nu$, όπου η ο παράγοντας που εξαρτάται από το σχήμα της ζώνης μετατροπής, E το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, ϵ_t η διαστολική παραμόρφωση, V_f το κλάσμα όγκου μετατροπής και h το πλάτος της ζώνης μετατροπής από την επιφάνεια της ρωγμής και ν ο λόγος του Poisson. Με τη χρήση αυτού του τύπου εξηγείται γιατί ένα πιο άκαμπτο υλικό όπως η αλουμίνη ($E=380$ GPa) περιορίζει την ενίσχυση σε σχέση με την ζirkονία ($E=210$ GPa) μειώνοντας και την έκταση της ζώνης μετατροπής h (Hannink et al 2000). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η K_{IC} μειώνεται καθώς αυξάνεται η σταθερότητα της t -φάσης.

Γήρανση-Οξείδωση

Ο αρχικός ενθουσιασμός για τα κεραμικά 3Y-TZP μετατράπηκε σε προβληματισμό καθώς ο Kayabashi το 1981 ανακάλυψε ένα σημαντικό περιοριστικό παράγοντα στη χρήση του Y-TZP για εφαρμογές κοντά στους 250°C (Denry 2008). Αποκαλύφθηκε ότι τα Y-TZP υφίστανται μια αργή μετατροπή τετραγωνικής προς μονοκλινούς φάσης ($t \rightarrow m$) στην επιφάνεια του υλικού σε περιβάλλον υγρασίας που οδηγεί σε μικρορωγμές και μείωση της αντοχής. Η προοδευτική, αυθόρμητη, μετατροπή της $t \rightarrow m$ φάσης ονομάζεται γήρανση ή υποβάθμιση του υλικού (low temperature degradation, LTD) (Chevalier 1999) και αποτελεί σήμερα αντικείμενο επιστημονικής μελέτης καθώς ο μηχανισμός του φαινομένου παραμένει άγνωστος.

Τα κύρια σημεία της γήρανσης συνοψίζονται από τον Swab ως εξής: (Swab 1991)

- 1) Το πλέον κρίσιμο θερμοκρασιακό διάστημα για τη γήρανση είναι 200-300°C
- 2) Αποτέλεσμα της γήρανσης είναι η μείωση δυσθραυστότητας K_{IC} , αντοχής και πυκνότητας, ενώ αυξάνεται το κλάσμα μονοκλινούς φάσης.
- 3) Η μετατροπή ξεκινά στην επιφάνεια και προχωρά στη συνέχεια στη μάζα του υλικού.
- 4) Η μείωση του μεγέθους του κόκκου καθώς και η αύξηση της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή μειώνουν το ρυθμό μετατροπής.
- 5) Το νερό ή οι υδρατμοί ενισχύουν την μετατροπή φάσης.

Για το ρόλο του νερού στη γήρανση της ζirkονίας έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα. Ο Sato περιέγραψε με έναν ιδιαίτερο τρόπο το μηχανισμό της γήρανσης. Συγκεκριμένα πρότεινε ότι η επιφάνεια προσροφά νερό δημιουργώντας ενώσεις $Zr-OH^-$ και συγκεντρώνοντας με αυτόν τον τρόπο ενέργεια παραμόρφωσης κινητοποιεί την αυθόρμητη μετατροπή φάσεων $t \rightarrow m$ (Sato 1985). Οι Yoshimura και συν. (Yoshimura et al 1987) θεωρούν ότι το OH^- μεταναστεύει στην επιφάνεια και στον κρύσταλλο και δίνει έναυσμα για τη μετατροπή t σε m κρυστάλλους. Ο Lange (Lange et al 1986) θεωρεί ότι το νερό αντιδρά με την υπτρία για τη δημιουργία $Y(OH)_3$ εξαντλώντας το ύπτριο ως σταθεροποιητή και έτσι ξεκινά η $t \rightarrow m$ μετατροπή. Ο Chevalier (Chevalier 1999) πρότεινε ότι το O_2^- (σε αντίθεση με κάποιους που υποπτεύονταν το OH^-) είναι υπεύθυνο για την πλήρωση των κενών οξυγόνου η οποία στη συνέχεια κινητοποιεί την γήρανση του υλικού. Τα μοντέλα όμως αυτά δε δίνουν ακριβή εξήγηση του φαινομένου και του μηχανισμού της γήρανσης αλλά φαίνεται ότι είναι αρκετά λογικές και προσεγγιστικές υποθέσεις (Lunghi & Sergio 2010).

Ανεξάρτητα από το μηχανισμό της γήρανσης, η κινητική της μετατροπής ακολουθεί μια γέννηση και ανάπτυξη του φαινομένου. Η εκκίνηση γίνεται στην επιφάνεια του υλικού και μάλιστα με τη μορφή κωνικών διογκώσεων και συμβαίνει σε έναν κόκκο και στη συνέχεια στους περιβάλλοντές του. Όταν πλέον η επιφάνεια έχει πλήρως καλυφθεί από m κρυστάλλους προχωρά και στη μάζα του υλικού. Οι συνέπειες της μετατροπής είναι η τραχύτερη επιφάνεια που οδηγεί σε αυξημένη φθορά, σε επέκταση μικρορωγμών που οδηγεί σε απόσπαση κόκκων,

σε δημιουργία υπολειμμάτων στοιχείων και σε πιθανή πρόωρη καταστροφή του υλικού. (Lunghi & Sergo 2010).

Ιδιαίτερη σημασία στην γήρανση των 3Y-TZP φαίνεται να παίζει η παρουσία έστω και μικρού ποσοστού κυβικής φάσης. Οι κρύσταλλοι αυτής της φάσης περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό υττρίας (6-7%) εξαντλώντας του τετραγωνικούς κόκκους, οι οποίοι μειώνουν το ποσοστό της υττρίας στο 2%. Οι κυβικοί κρύσταλλοι με αυτόν τον τρόπο δημιουργούν πυρήνες για έναρξη του μετασχηματισμού. Το πρόβλημα της γήρανσης γίνεται εντονότερο όταν η πυροσυσσωμάτωση του υλικού γίνει στους 1550°C και για αυτό το λόγο προτείνεται να γίνεται σε ένα μικρό θερμοκρασιακό διάστημα 1400-1450°C (Chevalier et al 2004).

Η γήρανση στα PSZ και Y-TZP ξεκινά σε θερμοκρασίες 150°C-300°C και επιδεινώνεται από την παρουσία υγρασίας στην ατμόσφαιρα, σε θερμά μη υδατικά διαλύματα γλυκόλης, γλυκερόλης και προπυλαμίνης. Για την μείωση του φαινομένου είχε αρχικά προταθεί η αντικατάσταση της Y_2O_3 μερικώς ή ολοκληρωτικά από CeO_2 και η προσθήκη αλουμίνας στη ζirkονία (Basu et al 1996).

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα φαινόμενα που προσδιορίζουν χρωματικά και σχηματικά ένα φυσικό σώμα είναι η απορρόφηση, η αντανάκλαση, η διάδοση, η διάθλαση και η διάχυση (Ανδριτσάκης 2002), τα οποία καθορίζονται βασικά από την επίδραση μεταξύ της επικείμενης μαγνητικής ακτινοβολίας και των ηλεκτρονίων εντός του υλικού. Η επικείμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία έχει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και μήκων κύματος, μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο κάνοντας το να μετακινηθεί από το αρχικό του ενεργειακό επίπεδο σε ένα διαφορετικό επίπεδο. Κάθε υλικό αντιδρά με διαφορετικό τρόπο σε κάθε μήκος κύματος. Ο βαθμός απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού και την διαθεσιμότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα κεραμικά υλικά μπορούν να εγκλωβίζουν ορισμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και να είναι διαφανή μόνο σε ένα μικρό εύρος αυτών.

Τα κεραμικά της ζirkονίας έχουν ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες. Λόγω της απουσίας γυαλιού και εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας του υλικού παρουσιάζουν έντονη αδιαφάνεια. Από εκεί και πέρα ανάλογα με τον τύπο του υλικού το χρώμα μεταβάλλεται. Έχουν υψηλό

δείκτη ανάκλασης (2,1-2,2), χαμηλό συντελεστή απορρόφησης και υψηλή αδιαφάνεια στο οπτικό και υπέρυθρο φάσμα (Boulouiz et al 1998). Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι οι διεσπαρμένοι κόκκοι του υλικού είναι ελάχιστα μεγαλύτερα από το μήκος κύματος του φωτός και στο διαφορετικό δείκτης ανάκλασης της μήτρας του υλικού. Για το λόγο αυτό στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται για να καλύψει δυσχρωμίες του υποστρώματος (Heffernan et al 2002). Παράγοντες που επηρεάζουν το χρώμα των υλικών της ζirkονίας είναι το μέγεθος του κόκκου, η κατανομή των μεγεθών των κόκκων, η μέθοδος συμπίεσης και τα διαφορετικά πρόσθετα κάθε υλικού. Η πυκνότητα και ομοιογένεια του υλικού με ελάχιστο πορώδες (<0,05%) παρέχει μια σταθερή αδιαφάνεια στο υλικό. Παρόλα αυτά έχουν δοκιμαστεί και παράγοντες που επηρεάζουν το χρώμα ή τη διαφάνεια της ζirkονίας χωρίς να φαίνεται ότι υποβαθμίζουν τις μηχανικές ιδιότητες (Hefferman et al 2002).

Τα Ce-TZP είναι κίτρινα και σε μορφή σκόνης από κίτρινο έως καφέ. Μάλιστα όταν μεταβάλλει σθένος το Ce από $+4$ σε $+3$ τότε γίνεται γκρι. Για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιούνται αυτούσια για οδοντιατρική χρήση (Lughi & Sergo 2010). Τα Y-TZP είναι λευκά, αν και οι προϊόντα που προκύπτουν από παραγωγή ισοστατικής συμπίεσης σε απουσία οξυγόνου έχουν αρχικά μαύρο χρώμα. Εν συνεχεία όμως υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία στους 1000°C-1200°C και παρουσία οξυγόνου, αποκτώντας σταδιακά ένα άσπρο χρώμα (Νιάφας 2009). Τα Mg-PSZ είναι κίτρινου χρώματος ενώ τα ZTA είναι λευκά.

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Δεν υπάρχει καμμία αμφιβολία ότι τα κεραμικά ζirkονίας έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από άλλα κεραμικά όπως για παράδειγμα η αλουμίνη (Piconi & Maccauro 1999). Η εξαιρετική απόδοση των κεραμικών ζirkονία στις μηχανικές δοκιμές οφείλεται πρώτιστα στην πυκνή δομή, στους μικροκόκκους και στην απουσία ατελειών (Mahiat 2006).

Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται από τη καθαρότητα του υλικού, την πυκνότητα, το πορώδες, το μέγεθος των κόκκων, από την κρυσταλλική δομή (t, c και m φάσεις), από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά.

Αντοχή σε κάμψη- Μέτρο ελαστικότητας

Εξαρτάται από την καθαρότητα, πυκνότητα του υλικού, το κρίσιμο μέγεθος των κόκκων, το ποσό της t-φάσης και τη μέθοδο πυροσυσσωμάτωσης. Γενικά τα κεραμικά της ζirkονίας έχουν αναμφισβήτητα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από άλλα κεραμικά βιοϋλικά. Θεωρείται κορυφαία η επίδοση τους στις δοκιμές κάμψης που φτάνει τα 900-1200 MPa (Piconi & Maccauro 1999) στα Y-TZP. Η τιμή των 900 MPa προκύπτει από την τεχνική πυροσυσσωμάτωσης χωρίς πίεση και η τιμή των 1200 MPa επιτυγχάνεται κατά την σύντηξη σε υψηλή πίεση (HiP) (Christel et al 1989). Η επίδοση των ZTA στις δοκιμές κάμψης δίνει μικρότερες τιμές 400-450 MPa (Chai et al 2007). Το μέτρο ελαστικότητας είναι χαμηλότερο από αυτό της αλουμίνας (Al_2O_3) αλλά και από το ZTA.

Δυσθραυστότητα

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένα μεγάλο εύρος τιμών δυσθραυστότητας για την ζirkονία και ποικίλει από 4 έως 19 MPa $\times$ m^{-1/2}. Η σύγκριση αυτών των τιμών είναι δύσκολη καθώς προκύπτουν από διαφορετικές τεχνικές και επηρεάζονται από το μέγεθος κόκκων, πυκνότητα και ποσοστό προσμίξεων (Theunissen et al 1992).

1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Μέθοδος βιομηχανικής παραγωγής

Παρασκευή σκόνης ζirkονίας

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι άμμος από ζirkονίτη που περιέχει 67% περίπου ζirkόνιο. Μετά από θερμικές και χημικές επεξεργασίες γίνονται προσπάθειες ώστε να επιτευχθεί τουλάχιστον 93,6% καθαρότητα (Mahiat 2006). Πιο συγκεκριμένα προστίθεται NaOH στο ζirkονίτη και με θέρμανση προκύπτει ένα άλας Na_2ZrO_3 , το οποίο στη συνέχεια με προθήκη HCl δίνει ένα ένυδρο χλωρίδιο του ζirkονίου $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια με δύο διαφορετικές μεθόδους προκύπτει η σκόνη ζirkονίας. Η μέθοδος κατακρήμνισης αποτελεί την ακριβέστερη από τις δύο. Σύμφωνα με αυτήν γίνεται προσθήκη NH_4OH και προκύπτει ίζημα $\text{Zr}(\text{OH})_4$, το οποίο μέσα από διαδικασία έκπλυσης, διήθησης και ψύξης με υγρό N_2 και τέλος

ασβεστοποίησης παρασκευάζεται η σκόνη ζirkονίας. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι παράμετροι όπως μέγεθος κόκκου, σχήμα, μέγεθος συσσωματώσεων και επιφάνεια μπορεί να όπως επίσης και η καθαρότητα μπορούν να ελεγχθούν.

Προετοιμασία για συμπίεση-πυροσυσσωμάτωση

Για να γίνει επεξεργάσιμη η σκόνη της ζirkονίας και να προετοιμαστεί για την όπτηση είναι αναγκαίο να ενσωματωθούν μεταλλικά στοιχεία (σταθεροποιητές, χρωστικές) καθώς και οργανικές ενώσεις (πλαστικοποιητές, λιπαντικά). Αυτή η διαδικασία γίνεται σύμφωνα με την αρχή της ατομικοποίησης, δηλαδή τη μετατροπή μιας υγρής ή ζυμώδους μάζας σε στερεή. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η κατασκευή στερεών σφαιρικών κόκκων διαφορετικών μεγεθών. Αυτή η μορφολογία επιτρέπει εξαιρετική ρευστότητα που διευκολύνει την μετέπειτα συμπίεση του υλικού (Mahiat 2006).

Η σκόνη με τους κόκκους μετά την ατομικοποίηση τοποθετείται μέσα σε διαμορφώσιμα πολυμερή καλούπια μέσα στα οποία εφαρμόζεται ισοστατική πίεση σε ολόκληρη την επιφάνεια έως και 3000 bar. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει την μείωση του χώρου μεταξύ των κόκκων στην προσπάθεια να συμπυκνωθεί το υλικό στο μέγιστο δυνατό. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα πυκνό ομογενές κομμάτι με καλή συνοχή. Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού μετά τη σύντηξη εξαρτώνται από την πυκνότητα του υλικού πριν την σύντηξη. Σε αυτό το στάδιο η συνοχή του υλικού είναι παρόμοια με αυτήν της κιμωλίας (Mahiat 2006, Stevens 1986). Μία προ-σύντηξη στους 1000°C του προσδίδει τη δυνατότητα να γίνει επεξεργασία του με κοπτικά μέσα σε αυτό το στάδιο με μεγαλύτερη ευκολία. Αυτή η διαδικασία πρέπει να βρίσκεται υπό αυστηρό έλεγχο από τους κατασκευαστές, κυρίως όσον αφορά στο ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας καθώς αν αυτός είναι πολύ αυξημένος πιθανώς να σχηματιστούν ρωγμές στη μάζα του υλικού. Επιπλέον η θερμοκρασία προ-σύντηξης επηρεάζει τη σκληρότητα και την ευκολία εκτροχισμού του υλικού. Αυτές οι δύο ιδιότητες δρουν αμφίδρομα. Από τη μια χρειάζεται επαρκής σκληρότητα για το χειρισμό του υλικού, από την άλλη αν η σκληρότητα είναι υπερβολική μπορεί να είναι καταστροφική για τον εκτροχισμό του υλικού. Η επιλογή της θερμοκρασίας προ-σύντηξης είναι επίσης πολύ σημαντική γιατί επηρεάζει την αδρότητα του υλικού. Η πυκνότητα του κάθε κύβου μετριέται προσεκτικά ώστε να υπολογιστεί η συρρίκνωση στο στάδιο της τελικής πυροσυσσωμάτωσης (Filser 2001).

Η πυροσυσσωμάτωση γίνεται με δύο τεχνικές. Η πρώτη αφορά τη θέρμανση σε κλίβανο σε ατμοσφαιρικό οξειδωτικό μέσον σε θερμοκρασίες 1350 με 1500°C. Η πλειονότητα των συστημάτων που χρησιμοποιούνται για προσθετική με ζirkονία ακολουθούν αυτόν τον τρόπο σύντηξης. Η άλλη αφορά την έψηση κάτω από συμπίεση (Hot Isostatic Pressing ή HiP) η οποία φτάνει μέχρι και 2000 bar. Σημαντικό πλεονέκτημα της ισοστατικής συμπίεσης είναι ότι τα δοκίμια παρουσιάζουν ομοιομορφία φυσικών και χημικών ιδιοτήτων καθώς η πίεση κατά την μορφοποίησή τους είναι η ίδια σε όλα τα σημεία. Αυτές οι θερμικές επεξεργασίες επιτρέπουν τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με την αύξηση της πυκνότητας, της ομογενοποίησης (ελαχιστοποίησης εσωτερικών μικρο-ατελειών).

Εφαρμογές στη βιομηχανία-άλλες εφαρμογές

Η ζirkονία χρησιμοποιείται στις περισσότερες μορφές της στη βιομηχανία. Μια ιδιαίτερα σημαντική εφαρμογή της κυβικής ζirkονίας YSZ (Y-16%) είναι στις κυψέλες καυσίμου. Η ζirkονία χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης και μάλιστα με ιδιαίτερα λεπτό πάχος επίστρωσης επιτυγχάνεται χαμηλή αντίσταση, ηλεκτρική διαρροή και χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης (Jasinski et al 2005). Όμως όπως προαναφέρθηκε η κυβική ζirkονία έχει χαμηλή δυσθραυστότητα πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία ρωγμών σε μακρόχρονη λειτουργία. Για το λόγο αυτό πιο πρόσφατα προτάθηκε η προσθήκη αλουμίνης σε ηλεκτρολύτες κυβικής ζirkονίας ώστε να βελτιωθεί η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα K_{IC} αλλά σε μικρό ποσοστό καθώς η προσθήκη αλουμίνης έχει αρνητική επίπτωση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (Garcia et al 2009).

Μια άλλη εφαρμογή είναι στην χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ή πίεσης (HPLC). Αντικαθιστά τα συνήθη χρησιμοποιούμενα υλικά προσρόφησης (διοξείδιο του πυριτίου ή αλουμίνη). Λόγω της υψηλής πιέσεως, η HPLC είναι ταχύτατη (παρέχει αποτέλεσμα σε μερικά λεπτά της ώρας) και επειδή χρησιμοποιούνται λεπτόκοκκα υλικά προσρόφησης (πορώδη σφαιρίδια μονοκλινούς ζirkονίας μεγέθους 15-50 μm) παρέχει μεγάλη ικανότητα διαχωρισμού. Ο κύριος λόγος είναι η εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα της, η οποία παραμένει ακόμα και σε θερμοκρασίες άνω των 300°C για μεγάλο χρονικό διάστημα (Rigney et al 1990).

Το διοξείδιο του πυριτίου χρησιμοποιήθηκε σε διηλεκτρικά πύλης για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Καθώς όμως χρειάστηκε να μειωθεί σταδιακά το μέγεθος των συσκευών, μειώθηκε αντίστοιχα το μέγεθος των μεμβρανών και προκειμένου να δημιουργηθεί διαρροή ρεύματος προτάθηκε η χρήση υλικών με μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά. Η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (YSZ) είναι ένα από τα υλικά που μπορούν να παραμένουν θερμοδυναμικά σταθερά σε επαφή με πυρίτιο ακόμα και σε 1000°C, συνεπώς είναι αρκετά υποσχόμενο διηλεκτρικό υλικό πύλης για να αντικαταστήσει το SiO₂ (Wang et al 2001).

Η κυβική ζirkονία χρησιμοποιείται σε αισθητήρες οξυγόνου οι οποίοι έχουν ένα μεγάλο φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών. Τέτοιοι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο περιεκτικότητας οξυγόνου σε καυσαέρια ή σε τηγμένα μέταλλα. Στην αυτοκινητιστική εφαρμογή είναι γνωστοί ως αισθητήρες λάμδα (λ) (Bengisu 2007).

Συνδυάζοντας την υψηλή αντοχή και την βελτιωμένη αγωγιμότητα από εκείνη της πλήρως σταθεροποιημένης ζirkονίας τα κεραμικά Y-TZP είναι εξαιρετικά για χρήση σαν ηλεκτρολύτες σε εφαρμογές όπως ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες, αντλίες οξυγόνου και κυψέλες καυσίμου (Badwal & Drennan 1989). Η χημική σταθερότητα, το υψηλό σημείο τήξης, οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητές τους τα καθιστά ιδανικά για εξαρτήματα υψηλής αντίστασης στην φθορά και για σύνδεση οπτικών ινών (Chen et al 2008). Διάφορες άλλες εφαρμογές της ζirkονίας είναι κοπτικά εργαλεία, οδηγοί καλωδίων, τμήματα βαλβίδων και αντλιών, θερμικοί μονωτές, μεμβράνες στις κυψέλες καυσίμου και μέσα τριβής και διασποράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

Στην Οδοντιατρική επιστήμη τα περισσότερα ευγενή και μη κράματα μετάλλων έχουν αναγνωριστεί ως προβλέψιμα και αξιόπιστα υλικά για την κατασκευή διάφορων ακίνητων επανορθωτικών εργασιών (Al-Mehl et al 2010). Η χρήση του μετάλλου δυσχεραίνει -λόγω χρώματος και αδιαφάνειας- την προσπάθεια απόδοσης του φυσικού δοντιού (Ανδριτσάκης 2002) ειδικά στην ευαίσθητη περιοχή του αυχενικού τριτημορίου των μεταλλοκεραμικών κατασκευών (Crispin et al 1991). Προσπάθεια για μερική απομάκρυνση του μετάλλου έγινε με την ανάπτυξη της τεχνικής αποκατάστασης του αυχενικού τριτημορίου αποκλειστικά με κεραμική μάζα (τεχνική αυχενικής πορσελάνης). Η πλήρης απομάκρυνση του μετάλλου οδήγησε στην παραγωγή και εξέλιξη νεώτερων συστημάτων με διαφορετική σύνθεση οδοντιατρικής πορσελάνης που ονομάζονται ολοκεραμικά συστήματα (Ταγματάρχης 2003). Τα προσδοκώμενα από ένα τέτοιο σύστημα είναι η ευκολία κατασκευής, η αισθητική και η ανάλογη αντοχή που θα επιτρέπει την κατασκευή μιας αξιόπιστης αποκατάστασης.

Η οδοντιατρική βιομηχανία τα τελευταία χρόνια παρουσίαζε συνεχώς νέα ολοκεραμικά συστήματα, τα οποία πολλαπλασιάζουν τις επιλογές του οδοντιάτρου αλλά και του οδοντοτεχνικού και καλύπτουν συνεχώς μεγαλύτερο φάσμα ενδείξεων και κλινικών εφαρμογών. Ένα από τα πλέον πρόσφατα επιτεύγματα είναι η είσοδος των συστημάτων ζirkονίας, τα οποία σήμερα κατέχουν σημαντική θέση στο χώρο των ολοκεραμικών συστημάτων με ολοένα αυξανόμενη ζήτηση (Chevalier 2006).

Παράλληλα, καθώς τα σύγχρονα υψηλής αντοχής κεραμικά παρουσίασαν δυσκολίες στην συμβατική τεχνολογία εργαστηριακής επεξεργασίας οδοντιατρικών κεραμικών, αναπτύχθηκαν ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια τα συστήματα σχεδιασμού και κοπής με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή τα αναφερόμενα ως CAD-CAM (computer-aided design/computer-aided manufacturing, Miyazaki & Hotta 2011). Τα τελευταία χρησιμοποιούν υπολογιστές για να συλλέξουν πληροφορίες, να σχεδιάσουν και να κατασκευάσουν μία ευρεία ποικιλία προϊόντων. Ιδιαίτερη θέση στην τεχνολογία αυτή κατέχει η επεξεργασία κεραμικών υλικών, ιδίως όμως αυτών της ζirkονίας (Denry & Kelly 2008). Η εξέλιξη της τεχνολογίας CAD-CAM είναι πλέον άρρηκτα συνδεδεμένη με την έρευνα και εξέλιξη των υλικών ζirkονίας.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το 1792 είναι η χρονιά όπου ο de Chamant κατοχύρωσε την πατέντα μεθόδου κατασκευής δοντιών από πορσελάνη, η οποία στις αρχές του 19^{ου} αιώνα ακολουθήθηκε από την κατασκευή ενθέτου πορσελάνης (Ban 2008). Οι ολοκεραμικές αποκαταστάσεις έχουν τις ρίζες τους στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν ο Charles Land περιέγραψε τη χρήση της ολοκεραμικής στεφάνης Jacket σε πρόσθια δόντια για καθαρά αισθητικούς λόγους. Τη μειωμένη αντοχή της στεφάνης Jacket κάλυψε για πάρα πολλά χρόνια μέχρι και σήμερα η ενίσχυση της καλυπτικής πορσελάνης με μεταλλικό υπόστρωμα. Η μεταλλοκεραμική αποκατάσταση θεωρείται εξαιρετικά αξιόπιστη εξαιτίας του εξαιρετικά χαμηλού ποσοστού αποτυχίας που πλησιάζει μόλις το 8-10% σε διάρκεια 10 ετών (Creugers et al 1994, Scurria et al 1998) και μόλις 25% σε διάρκεια 15 ετών (Scurria et al 1998). Συνεπώς οι μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις συνεχίζουν ακόμη και σήμερα να παρέχουν τη δυνατότητα για ένα λειτουργικά άρτιο αποτέλεσμα με ερευνητικά τεκμηριωμένη μακροβιότητα στο στοματικό περιβάλλον (Donovan 2008). Αντίπαλος των κεραμικών, ήδη από το 1907, τότε δηλαδή που ο Taggart εισήγαγε την τεχνική των χυτών ενθέτων, υπήρξαν τα μέταλλα. Τότε εθεωρούντο τα πλέον αξιόπιστα επανορθωτικά υλικά, κυρίως λόγω των καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων τους καθώς και της ευκολότερης κατασκευής σε σύγκριση με τα κεραμικά (Κυπραίου 2010). Το 1930 ο Pincus επινόησε τις ολοκεραμικές όψεις πορσελάνης για να καλύψει τις αισθητικές ανάγκες των ηθοποιών της εποχής. Οι αδυναμίες στη συγκόλληση τέτοιων κατασκευών αποτέλεσαν εμπόδιο στην καθιέρωσή τους (Ταγματάρχης 2003).

Σημαντικό βήμα για την βελτίωση των κεραμικών έγινε το 1965 όταν οι McLean και Hughes ενσωμάτωσαν κόκκους αλουμίνας στην πορσελάνη αστρίου και ισχυροποίησαν την πορσελάνη (McLean & Kedge 1965). Πιο εντατική προσπάθεια στο ερευνητικό πεδίο των ολοκεραμικών για την εύρεση νέων υλικών και τεχνικών ξεκινά από το 1980. Δοκιμάστηκε μεγάλη ποικιλία συστημάτων με ιδιαίτερα υψηλές αισθητικές αποδόσεις, πολλά από τα οποία όμως λόγω της μειωμένης τους αντοχής οδηγήθηκαν σε απόσυρση.

Από το 1990 μέχρι σήμερα έχουν παραμείνει στη αγορά αρκετά ολοκεραμικά συστήματα και έχουν εισέλθει τα συστήματα με πυρήνα αλουμίνας και ζirkονίας. Τα συστήματα με πυρήνα αλουμίνας εξελίχθηκαν ουσιαστικά μετά το 1985 (Papanagiotou et al 2006) και αυτά της ζirkονίας μετά το 1999. Παρά το γεγονός ότι πολλά ολοκεραμικά

συστήματα είναι αρκετά ανθεκτικά για να αποκαταστήσουν πρόσθια δόντια, λίγα από αυτά είναι ικανά να αποκαταστήσουν αξιόπιστα οπίσθια δόντια και οπίσθιες μερικές νωδότητες (McLaren & White 2000). Την ανάγκη αυτή κάλυψε η ζirkονία, η οποία χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1989 για υλικό ενδορριζικών αξόνων, στη συνέχεια το 1994 για ορθοδοντικά αγκύλια (brackets), για στηρίγματα επιεμφυτευματικών προσθετικών το 1995 και για σκελετούς ακίνητων ολοκεραμικών αποκαταστάσεων το 1998 (Glauser et al 2004).

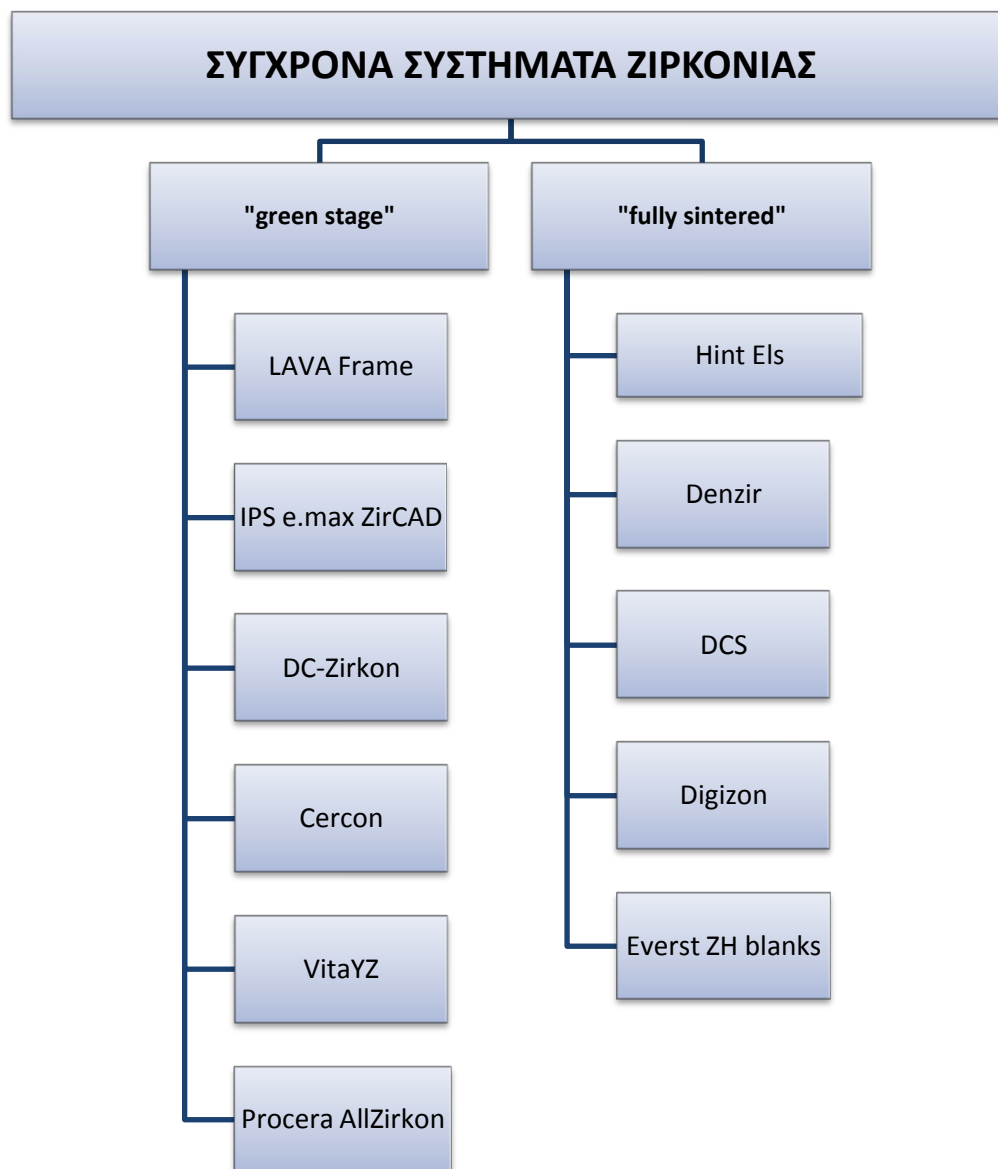
2.1 Κεραμικά ζirkονίας στην οδοντιατρική

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλοί τύποι κεραμικών συστημάτων στη βιομηχανία που περιέχουν ζirkονία (Hannink et al 2000), τρεις είναι σήμερα διαθέσιμοι για χρήση στην Οδοντιατρική. Αυτοί είναι η πλήρως σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία, η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία και η ενισχυμένη με ζirkονία αλουμίνη.

Τα περισσότερα κατασκευαζόμενα κεραμικά ζirkονίας σε κλινική χρήση είναι αυτά της μερικώς σταθεροποιημένης τετραγωνικής ζirkονίας, τα οποία ανάλογα με την εργαστηριακή διαδικασία κατασκευής τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη εκτελεί τον εκτροχισμό της πρώτης ύλης κατά το λεγόμενο «green stage», δηλαδή σε μερικώς συντηγμένη μορφή της. Σε αυτή τη κατηγορία περιλαμβάνονται ποικίλα αξιόλογα συστήματα υψηλής απόδοσης: CEREC 3 και in lab DCS Precident, Procera, Lava, Cercon Smart Ceramics, Everest, Denzir, DentaCad και Evolution D4D (Πίνακας 4). Μειονέκτημα θεωρείται το γεγονός ότι οι σκελετοί που κατασκευάζονται με αυτήν την τεχνική είναι μεγεθυμένοι κατά 20-25% για να αντισταθούν τη συστολή που επέρχεται κατά το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Αντίθετα ο εκτροχισμός σε αυτή τη μορφή της ζirkονίας είναι ταχύτερος και τα κοπτικά εργαλεία που εξυπηρετούν αυτό το σκοπό υφίστανται μικρότερη φθορά (Komine et al 2010). Η δεύτερη αφορά τον εκτροχισμό και κατασκευή της στην πλήρως συντηγμένη μορφή της (fully sintered) όταν έχει προηγηθεί η όπτηση κάτω από συμπίεση (Hot Isostatic Pressing ή HiP) της ζirkονίας. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της τεχνικής είναι τα συστήματα DC-Zirkon(DCS Dental AG), Everest-ZH (Kavo), Denzir (Cadesthetics AB) (Denry & Kelly 2008). Η συγκεκριμένη τεχνική πλεονεκτεί στο γεγονός ότι οι τελικές μορφές των σκελετών δεν υφίστανται μεταβολές διαστάσεων, η αποκοπή και επεξεργασία όμως είναι εξαιρετικά δύσκολη και χρονοβόρα λόγω της υψηλής σκληρότητας του υλικού (Komine et al 2010). Εξακολουθεί ακόμα και σήμερα να μην υπάρχει ομοφωνία μεταξύ ερευνητών σε ότι αφορά την επιλογή μεθόδου κατασκευής

σκελετών ζirkονίας η οποία θα είναι ολιγότερο καταστρεπτική για το τελικό προϊόν, για αυτό εξακολουθούν να συνυπάρχουν και οι δύο προαναφερθείσες τεχνικές (Al-Amleh et al 2010). Στον Πίνακα 3 περιλαμβάνονται τα σημαντικότερα συστήματα CAD-CAM για επεξεργασία υλικών ζirkονίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ CAD-CAM (Griggs 2007)



2.2 Κεραμικά ζirkονίας ως επανορθωτικά υλικά

Οι οδοντικές προσθετικές αποκαταστάσεις πρέπει να εξυπηρετούν την λειτουργία, την άνεση του ασθενούς και την διατήρηση της ακεραιότητάς τους σε βάθος χρόνου (Creugers et al 1994). Η επιλογή λοιπόν των κατάλληλων υλικών πρέπει να γίνεται με γνώμονα την επιτυχία της αποκατάστασης. Τα κεραμικά ζirkονίας έχουν αξιοποιηθεί σε μια αρκετά μεγάλο εύρος εφαρμογών στην οδοντιατρική. Συνεπώς μαζί με τα μέταλλα και άλλα ολοκεραμικά συστήματα προσθέτουν μια εναλλακτική προσέγγιση σε κατασκευές όπου η αντοχή συνδυάζεται με αυξημένες απαιτήσεις για αισθητική.

Μονήρεις οδοντικές αποκαταστάσεις

Το μεγαλύτερο όγκο μεμονωμένων αποκαταστάσεων στην κλινική πράξη αποτελούν οι στεφάνες ολικής κάλυψης εξαιτίας κυρίως της εξαιρετικής κλινικής αξιοπιστίας τους σε σχέση με άλλες περισσότερο συντηρητικές μονήρεις αποκαταστάσεις (Lucarroti & Burke 2009). Η αφαίρεση των οδοντικών ιστών κατά την παρασκευή των δοντιών για την υποδοχή προσθετικών εργασιών πρέπει να βρίσκεται μέσα στα πλαίσια των προδιαγραφών κάθε κατασκευής ώστε να γίνεται κατά τον ελάχιστο δυνατό όγκο, χωρίς να παραβιάζονται οι βιολογικές αρχές της εφαρμογής και οι μηχανικές αρχές της αντοχής της κατασκευής (Ανδριτσάκης 2002).

Οι οδηγίες πάντως για την παρασκευή δοντιών που θα υποδεχθούν στεφάνη με πυρήνα ζirkονίας έχουν μικρές διαφορές από αυτές των κλασικών μεταλλοκεραμικών στεφανών (Sadan et al 2005). Το ελάχιστο ύψος κλινικής μύλης του υπό παρασκευή δοντιού πρέπει να είναι 4 mm (Bahhav & Aras 2011). Πιο συγκεκριμένα χρειάζεται 1,5 έως 2 mm κοπτική ή μασητική ταπείνωση του στηρίγματος και 1,2 έως 1,5 mm αφαίρεση στα αξονικά τοιχώματα. Στις αυχενικές απολήξεις η οριοθέτηση πρέπει να γίνεται ελαφρώς ενδοσχισμικά και το εύρος τοξοειδούς απόληξης στα αυχενικά όρια 0,8 έως 1,2 mm (Koutayas et al 2009). Η κλίση των αξονικών τοιχωμάτων πρέπει να είναι 5-6° (Bahhav & Aras 2011). Ορισμένοι κλινικοί συνιστούν 2,0 έως 2,5 mm κοπτική/μασητική ταπείνωση για καλύτερη οπτική απόδοση και ανατομική μορφή (Mc Laren & Hyo 2006). Από την άλλη πλευρά υπάρχουν βέβαια και οι ελάχιστα επεμβατικές τεχνικές παρασκευής όπως αυτής της ευθείας λοξοτόμησης (knife-edge) που φαίνεται να αποτελούν εναλλακτική τεχνική σε πρόσθια δόντια, χωρίς να μειώνεται η

αντοχή της κατασκευής (Reich et al 2008). Αντίθετα τα όρια άκρου φτερού (feather-edge), οι βαθιές συγκρατητικές αύλακες και η σύνθετη μασητική μορφολογία του κολοβώματος θα πρέπει να αποφεύγονται, διότι είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναπαραχθούν (Lin et al 1998, Conrad et al 2007). Οι προδιαγραφές που αφορούν στο εργαστηριακό μέρος της κατασκευής για το πάχος του πυρήνα είναι 0,5 mm για τα οπίσθια δόντια και έως 0,3 mm για τα πρόσθια (Reich et al 2008).

Σε τριετείς κλινικές μελέτες (Tinschert et al 2008) οι στεφάνες φαίνεται να παρουσιάζουν ικανοποιητικά ποσοστά επιτυχίας, σε σημείο που να θεωρείται η ζirkονία ως εναλλακτική λύση στο μεταλλικό σκελετό (Sailer et al 2009). Για τη μείωση του ποσοστού της αποφλοίωσης δοκιμάστηκε ένα επικαλυπτικό κεραμικό με τον κατάλληλο συντελεστή θερμική διαστολής συμβατό με εκείνον της ζirkονίας και σε τριετή παρακολούθηση έδειξε εξαιρετική συμπεριφορά (Beuer et al 2009). Επίσης σε διετή παρακολούθηση διαπιστώθηκε ότι η χρήση υλικού πυρήνα αλουμίνας ενισχυμένης με ζirkονία κατά 25% (In Ceram Zirconia-VITA) είναι εξίσου αξιόπιστη για κατασκευή στεφανών οπισθίων δοντιών με την Cercon Zirconia (Cehreli et al 2009). Παρόμοια ενθαρρυντικά αποτελέσματα για το In-Ceram Zirconia έχουν δημοσιευθεί και σε τριετή μελέτη (Suarez et al 2004). Πάντως για να υπάρξει ορθότερη αξιολόγηση της κλινικής συμπεριφοράς και των επιπλοκών από τη χρήση ολοκεραμικών στεφανών με πυρήνα ζirkονίας θα πρέπει να ολοκληρωθεί σημαντικός αριθμός πενταετών μελετών (Ozkurt & Kazazoglu 2010) και να μπορέσει να στηριχθεί η άποψη ότι αποτελούν αξιόπιστη εναλλακτική λύση στις συμβατικές μεταλλοκεραμικές προσθετικές εργασίες (Suarez et al 2004).

Η χρήση των ολοκεραμικών στεφανών για στηρίγματα κινητών προσθέσεων σπάνια εμφανίζεται στην οδοντιατρική βιβλιογραφία. Ο σχεδιασμός αυτών των στεφανών πρέπει να παρέχει τις ανάλογες συγκρατητικές υποσκαφές, οδηγά επίπεδα και υποδοχές εφαπτήρων (Carracho & Razoog 2006). Έχει αναφερθεί η χρήση στεφανών ζirkονίας στην κινητή προσθετική καθώς έχουν χρησιμοποιηθεί ως στεφάνες δοντιών στηριγμάτων μερικών οδοντοστοιχιών (Carracho & Razoog 2006) ή ως πρωτογενείς στεφάνες σε συστήματα διπλών στεφανών (τηλεσκοπικές κινητές κατασκευές, Pellechia et al 2004).

Ένα πιθανό μειονέκτημα προκύπτει από το γεγονός ότι σε αυτού του τύπου τις στεφάνες το υλικό της ζirkονίας του πυρήνα είναι ότι σε ορισμένα σημεία εντελώς

εκτεθειμένο στο στοματικό περιβάλλον, χωρίς την απαραίτητη επικαλυπτική κεραμική κάλυψη. Η έκθεση αυτή αποτελεί κίνδυνο για την ακεραιότητα των αποκαταστάσεων σε βάθος χρόνου έχοντας υπόψη το ρόλο του νερού στη γήρανση της ζirkονίας (Chevalier 1999). Οι κατασκευαστές πάντως συνιστούν τη λείανση της εκτεθειμένης ζirkονίας με εξαιρετικά λεπτόκοκκα κεραμικά λειαντικά μέσα (Carracho & Razzoog 2006).

Ολοκεραμικές γέφυρες- προδιαγραφές

Μία ακίνητη προσθετική αποκατάσταση αποτελείται από τα στηρίγματα και τα γεφυρώματα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τους συνδέσμους. Ο σύνδεσμος αποτελεί ένα σχετικά λεπτό, ευάλωτο σημείο μιας μη ομοιόμορφου σχήματος κατασκευής (Larsson et al 2007). Κατά τη διάρκεια της φόρτισης μιας γέφυρας ο σύνδεσμος φτάνει σε κρίσιμες τάσεις πριν από τα παχύτερα σημεία της κατασκευής. Για το λόγο αυτό οι σύνδεσμοι κατασκευάζονται σε κατάλληλες διαστάσεις ώστε να αντέχουν τα μασητικά φορτία (Ανδριτσάκης 2002). Ειδικά για τις αποκαταστάσεις ζirkονίας ο σχεδιασμός του συνδέσμου φαίνεται να είναι καθοριστικός για την αντοχή στη θραύση και την βιωσιμότητα των γεφυρών με σκελετό ζirkονίας (Komine et al 2010). Αυξάνοντας τις διαστάσεις των συνδέσμων μειώνεται η συγκέντρωση τάσεων σε κρίσιμα σημεία της δοκού επιδρώντας θετικά στην αντοχή της ολοκεραμικής κατασκευής (Larsson et al 2007). Προτείνεται μάλιστα το ύψος των 4mm ως επαρκές για γέφυρες οπισθίων δοντιών ή ακόμη μεγαλύτερο αν πρόκειται για περιπτώσεις αυξημένης φόρτισης όπως σε βρουξιστές ή αυξημένη κατακόρυφη πρόταξη. Ένας παρόμοιος σχεδιασμός δεν είναι πάντα εφικτός λόγω βιολογικών περιορισμών (ύψος κλινικής μύλης, μεσοδόντια διαστήματα). Ορισμένοι ερευνητές προτείνουν διαστάσεις συνδέσμου 3x3 mm και πάχος σκελετού 0,5 mm με θετικά εργαστηριακά αποτελέσματα (Sundh et al 2005), ενώ άλλοι συνιστούν μεγαλύτερες διαστάσεις της τάξης των 4x4 mm (Vult von Steyern 2005). Πάντως για να αποφεύγονται κατάγματα συνδέσμων και συνεπώς κλινικές αποτυχίες γεφυρών με πυρήνα ζirkονίας, χρειάζεται κατάλληλος σχεδιασμός και ανάλογη γεωμετρία συνδέσμου για να ανταποκριθεί ο σύνδεσμος στα φορτία που υφίσταται κατά τη λειτουργία του. Ιδιαίτερη σημασία εκτός της ελάχιστης διαμέτρου του συνδέσμου (d_{min}) έχει και η ακτίνα καμπυλότητας στη διατομή τους. Από κλινικής άποψης στο σχεδιασμό πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες του υλικού, οι ανατομικοί περιορισμοί, η δυνατότητα στοματικής υγιεινής και αισθητικές προσδοκίες (Komine et al 2010).

Ο σωστός σχεδιασμός των συνδέσμων μιας ακίνητης αποκατάστασης προσδίδει μακροβιότητα στην κατασκευή. Αυξάνοντας το ύψος των συνδέσμων σε ολοκεραμικές αποκαταστάσεις από 3 σε 4 mm μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση τάσεων στους συνδέσμους (Kamposiora et al 1996). Σύμφωνα με τον Studart η αποκατάσταση τριών τεμαχίων πρέπει να έχει διατομή συνδέσμου εμβαδό 5,7 mm², των τεσσάρων 12,6 mm² και των πέντε 18,8 mm² (Studart 2007). Δυνάμεις που έχουν ιδιαίτερο ρόλο στα κατάγματα συνδέσμων είναι οι εφελκυστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη λειτουργία της γέφυρας με την επίδραση των μασητικών δυνάμεων στη στοματική κοιλότητα. Η μέγιστη εφελκυστική φόρτιση παρατηρείται στην ουλική επιφάνεια των συνδέσμων (Kamposiora et al 1996), γιαυτό και προτάθηκε η μη κάλυψη της ουλικής επιφάνειας του συνδέσμου με καλυπτική πορσελάνη (Guazzato et al 2005). Η εκτεθειμένη επιφάνεια ζirkονίας όμως δημιουργεί προβληματισμούς ως προς τη γήρανση του υλικού στο στοματικό περιβάλλον (Chevalier 1999). Ικανοποιητικά ποσοστά επιτυχίας έχουν βρεθεί σε τριετή παρακολούθηση γεφυρών ζirkονίας τριών και τεσσάρων τεμαχίων με μοναδικό μειονέκτημα ένα μικρό ποσοστό αποφλοίωσης του επικαλυπτικού κεραμικού (Schmitt et al 2009).

Γέφυρες στηριζόμενες σε ένθετα

Μία ιδιαίτερη κατηγορία συντηρητικών προσθετικών αποκαταστάσεων αποτελούν οι τριών τεμαχίων γέφυρες οπισθίων δοντιών στηριζόμενες σε ένθετα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελούν εκείνες που αντικαθιστούν τον πρώτο γομφίο και στηρίζονται σε κοιλότητες ενθέτων στον δεύτερο προγόμφιο και γομφίο αντίστοιχα, οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν ένα από εναλλακτικά σχέδια θεραπείας αποκατάστασης ενός ελλείποντος γομφίου ή προγομφίου (Mehl et al 2010). Αναφέρεται ότι κατά την παρασκευή ενός στηρίγματος για ολοκεραμική στεφάνη αφαιρείται το 67-73% της οδοντικής ουσίας της μύλης (Edelhoff & Sorensen 2002). Συνεπώς περισσότερη οδοντική ουσία αφαιρείται σε δόντια-στηρίγματα με δύο εξωμυλικές παρασκευές ολικής κάλυψης παρά σε μια γέφυρα στηριζόμενη σε ένθετα (Wolfart et al 2007). Μία εναλλακτική τεχνική κατά την οποία προστίθενται πτερύγια παρειακά και υπερώια (γλωσσικά) εκατέρωθεν των ενθέτων-στηριγμάτων φαίνεται να βελτιώνει την πρόγνωση τέτοιων ειδικών προσθετικών κατασκευών (Tara et al 2011). Παρόλα αυτά, τα μεγάλα ποσοστά αποτυχίας (13% σε 37 μήνες) τέτοιων κατασκευών (Wolfart et al 2005),

καθιστά επιφυλακτική την ευρεία χρήση τους, παρά την πολλά ή υψηλή αντοχή του σκελετού ζirkονίας σε εργαστηριακές δοκιμασίες τέτοιων κατασκευών (Wolfart et al 2007).

Γέφυρες τύπου Maryland

Οι σκελετοί ζirkονίας έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή γεφυρών μικρομηχανικής συγκράτησης, οι οποίες αποτελούν μια εναλλακτική προσέγγιση σε αρκετές κλινικές περιπτώσεις που χρειάζεται μια ελάχιστα παρεμβατική προσθετική αποκατάσταση. Έχουν δοκιμαστεί τόσο μονοπτέρυγοι όσο και διπτέρυγοι σχεδιασμοί, εκ των οποίων οι διπτέρυγοι φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην αποκόλληση εργαστηριακά (Rosentritt et al 2008). Οι κατασκευές αυτές έχουν ως συνήθεις επιπλοκές τις αποκολλήσεις (Walker 2003) ή τα κατάγματα των συνδέσμων. Οι κλινικές μελέτες έδειξαν όμως ότι οι μονοπτέρυγοι σχεδιασμοί είχαν καλύτερη πρόγνωση από τους διπτέρυγους (Kern 2005, Sailer et al 2013). Μια νέα τροποποιημένη επιφάνεια για συγκόλληση δίνει νέες προοπτικές για ευρύτερη χρήση τέτοιων ειδικών κατασκευών (Duarte et al 2009).

Ενδορριζικοί άξονες

Οι χυτοί ενδορριζικοί άξονες από ευγενή μέταλλα θεωρούνται ως μέθοδος αναφοράς στην αποκατάσταση ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών με εκτεταμένη απώλεια σκληρών οδοντικών ουσιών (Bergman et al 1989). Η ανάγκη για περισσότερο αισθητικούς άξονες σε περιπτώσεις όπου η χρωματική απόδοση μιας ολοκεραμικής στεφάνης επηρεάζεται από το χρώμα της υποκείμενης μυλικής ανασύστασης οδήγησε στην αναζήτηση περισσότερο αισθητικών υλικών (Northdurft & Pospiech 2006, Bittner et al 2010). Η χρήση της ζirkονίας ως υλικού κατασκευής ενδορριζικών αξόνων ξεκίνησε το 1993 ως εναλλακτική λύση και επεκτάθηκε στη συνέχεια (Meyenberg et al 1995).

Η επιλογή του είδους της αποκατάστασης ενός ενδοδοντικά θεραπευμένου δοντιού όταν επιλεγεί να τοποθετηθεί ενδορριζικός άξονας εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Σήμερα οι επιλογές χωρίζονται σε χυτούς εξατομικευμένους άξονες και σε ένα μεγάλο φάσμα προκατασκευασμένων ενδορριζικών αξόνων. Στους δεύτερους, η αποκατάσταση της αφαιρεθείσας οδοντικής ουσίας στο μυλικό μέρος γίνεται με ένα υλικό ανασύστασης. Ακολουθώντας αυτή την ταξινόμηση κατά παρόμοιο τρόπο έχουν κυκλοφορήσει συστήματα

προκατασκευασμένων αλλά και εξατομικευμένων ενδορριζικών αξόνων ζirkονίας (Bittner et al 2010).

Σύμφωνα με ορισμένους συγγραφείς οι άξονες υαλονημάτων έχουν μικρότερη πιθανότητα καταστροφικών καταγμάτων σε σχέση με τους άξονες ζirkονίας και οι τελευταίοι δεν αφαιρούνται όταν συμβεί αποτυχία. Οι Toksavul και συν (2005) βρήκαν παρόμοιες αντοχές σε τρία διαφορετικά είδη αξόνων και κατέληξαν ότι οι άξονες ζirkονίας είναι αξιόπιστοι ως αισθητικοί άξονες σε περιπτώσεις ολοκεραμικών στεφανών που καλύπτουν ενδοδοντικά θεραπευμένα δόντια με εξαιρετική καταστροφή μύλης (Toksavul et al 2005, Bittner et al 2010).

Γενικά πάντως, ανεξαρτήτως τύπου και τεχνικής, οι άξονες ζirkονίας έχουν υποστεί έντονη κριτική για το γεγονός ότι φαίνεται να προκαλούν εξαιτίας της μεγάλης ακαμψίας τους συχνά κατάγματα ριζών πιο συχνά από τους άξονες υαλονημάτων (Baba et al 2009, Ozkurt & Kazazoglu 2010). Το πλέον σημαντικό πρόβλημα θεωρείται η δύσκολη αφαίρεση του άξονα ζirkονίας σε περίπτωση που χρειάζεται επανάληψη της ενδοδοντικής θεραπείας καθώς είναι αδύνατο να τροχιστεί ένας συγκολλημένος άξονας (Baba et al 2009, Schwartz & Robbins 2004).

Μονολιθική ζirkονία

Η ανάγκη για τη μείωση και εξάλειψη των αστοχιών της επικαλυπτικής πορσελάνης στις κατασκευές ζirkονίας οδήγησε στην είσοδο μιας νέας τεχνικής διαμόρφωσης ακίνητων αποκαταστάσεων πλήρους ανατομίας με αποκλειστική χρήση υλικού ζirkονίας (Zhang et al 2014). Για τη διαφοροποίηση από τα άλλα υλικά ζirkονίας αποδόθηκε ο χαρακτηρισμός μονολιθική ζirkονία για αυτή τη νέα γενιά υλικών. Η αδιαφάνεια του υλικού φαίνεται να μειώνεται αισθητά λόγω της μείωσης του μεγέθους των κόκκων του υλικού (της τάξης των nm, Zhang et al 2014). Επίσης λόγω της μεγάλης αντοχής του υλικού κατασκευάζονται πολύ λεπτά πάχη αποκαταστάσεων 0,6-0,8 mm που απαιτούν ελάχιστη οδοντική παρασκευή όση περίπου απαιτείτο για την κατασκευή μιας ολικής χυτής στεφάνης από κράματα χρυσού, ευγενών ή βασικών κραμάτων.

Από εκεί και πέρα υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα και αδυναμίες του νέου υλικού που πιθανό να εμποδίσουν την ευρεία εξάπλωσή του. Καταρχήν η αισθητική των αποκαταστάσεων δεν μπορεί να εξατομικευτεί καθώς περιορίζεται σε εξωτερικές μόνο χρωστικές και στα χρώματα που καθορίζονται από τον κατασκευαστή. Αυτό βέβαια εξαρτάται

από την επιλογή περιστατικού, την επιδεξιότητα του εργαστηρίου και την ακρίβεια της χρωματοληψίας. Ακόμη η μεγάλη σκληρότητα του υλικού δημιουργεί υποψίες για πιθανή αποτριβή της αδαμαντίνης του ανταγωνιστή.

Άλλες κατασκευές/ορθοδοντική

Τα κεραμικά ορθοδοντικά αγκύλια (brackets) αποτέλεσαν μια από τις καινοτομίες στην κλινική ορθοδοντική στα τέλη της δεκαετίας του '80. Τα πρώτα κεραμικά είχαν χαμηλή δυσθραυστότητα και το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αλουμίνα (Springate & Winchester 1991). Στη συνέχεια η ζirkονία (Keith et al 1994) χρησιμοποιήθηκε ως εναλλακτικό κεραμικό με αρκετά όμως μειονεκτήματα. Το έντονα λευκό χρώμα δεν ήταν ιδιαίτερα αισθητικό και η υψηλή αδιαφάνεια εμποδίζει τον φωτοπολυμερισμό του συγκολλητικού υποστρώματος (Springate & Winchester 1991). Από την άλλη πλευρά εμφάνιζε εξαιρετική αντίσταση στην αποτριβή (Keith 1994), μεγαλύτερη αντοχή στην παραμόρφωση και λιγότερη συγκράτηση οδοντικής μικροβιακής πλάκας (Koutayas et al 2009).

Σε άμεση σύγκριση με τα μεταλλικά αγκύλια παρουσιάζουν μειωμένη αποτελεσματικότητα μετακίνησης δοντιών, μεγαλύτερη φθορά της αδαμαντίνης λόγω των συχνών αποκολλήσεων και μεγαλύτερη αποτριβή του αντίθετου οδοντικού φραγμού (Koutayas et al 2009). Αποτελούν πάντως μια εναλλακτική λύση στην ορθοδοντική.

Άλλες κατασκευές ζirkονίας για οδοντιατρική χρήση που έχουν κυκλοφορήσει είναι ορισμένοι τύποι συνδέσμων ακριβείας για τους οποίους ως τώρα δεν υπάρχει διαθέσιμη βιβλιογραφία για την αποτελεσματικότητα και την κλινική τους απόδοση. Επίσης έχει κατασκευαστεί σειρά νέων κοπτικών και χειρουργικών εργαλείων με βάση τη ζirkονία (Koutayas et al 2009).

Διαβλεννογόνια στηρίγματα εμφυτευμάτων

Σε κάθε ολοκληρωμένο σύστημα προσθετικής αποκατάστασης εμφυτευμάτων όλων σχεδόν όσων κυκλοφορούν στην αγορά, υπάρχει μια σειρά προκατασκευασμένων και εξατομικευμένων στηριγμάτων για επιεμφυτευματικές αποκαταστάσεις, κατασκευασμένων από κράματα τιτανίου, χρυσού ή μη ευγενών μετάλλων και κεραμικών υλικών (Gomes & Montero 2011). Τα πρώτα κεραμικά στηρίγματα ήταν από αλουμίνα εμφανίστηκαν στην

παραγωγή το 1993, τα οποία όμως παρά την εξαιρετική αισθητική τους απόδοση δέχτηκαν κριτική για ορισμένες αποτυχίες (κατάγματα κολοβωμάτων, Andersson et al 2001 & 2003). Στη συνέχεια προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος θραύσεων δοκιμάστηκαν στηρίγματα από ζirkονία (Holst et al 2005). Τα στηρίγματα ζirkονίας μπορεί να είναι προκατασκευασμένα ή εξατομικευμένα. Η επιλογή των προκατασκευασμένων είναι αξιόπιστη και πρακτική, αλλά τα εξατομικευμένα με τη βοήθεια της τεχνολογίας CAD-CAM μπορούν να σχεδιαστούν για ιδανική αισθητική και ενσωμάτωση των μαλακών ιστών (Koutayas et al 2009). Υπάρχει όμως ανάγκη περισσότερων τυχαιοποιημένων κλινικών μελετών για να αξιολογηθούν τα οφέλη από τη χρήση στηριγμάτων ζirkονίας. Σε γενικές γραμμές έχοντας λίγα ερευνητικά δεδομένα τα συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Nakamura 2010):

α) Σε πρόσθιες περιοχές τα στηρίγματα ζirkονίας λειτουργούν χωρίς επιπλοκές (μελέτες τεσσάρων ετών), χωρίς να γνωρίζουμε την αξιοπιστία τους για τις αποκαταστάσεις οπισθίων περιοχών του φραγμού.

β) Η βιοσυμβατότητα της ζirkονίας είναι ανάλογη με αυτήν του τιτανίου στους περιεμφυτευματικούς μαλακούς ιστούς και η συγκέντρωση οδοντικής μικροβιακής πλάκας μικρότερη από αυτήν του τιτανίου.

Σε κλινική μελέτη επίσης τεσσάρων ετών δεν παρατηρήθηκε κάταγμα στηρίγματος, παρά μόνο αποκοχλιώσεις σε μικρό ποσοστό στηριγμάτων και αποφλοιώσεις επικαλυπτικών κεραμικών (Glauser et al 2004). Άλλα πλεονεκτήματα θεωρούνται η ακτινοδιαπερατότητα των στηριγμάτων που είναι ανάλογη των μετάλλων και επιτρέπει αξιόπιστη αξιολόγηση της εφαρμογής μέσα από μια ακτινογραφική απεικόνιση (Manicone et al 2007), όπως επίσης ο μικρότερος αποχρωματισμός των ιστών σε σχέση με τα βασικά κράματα (Jung et al 2008) και ακόμη η μικρότερη προσκόλληση βακτηρίων στην επιφάνεια της ζirkονίας (Scarano et al 2004).

2.3 Ταξινόμηση συστημάτων κατεργασίας ζirkονίας

α) Τεχνολογία-κατεργασία με CAD-CAM

Η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή στη σχεδίαση και την κατασκευή ολοκεραμικών αποκαταστάσεων εγκαινιάστηκε τη δεκαετία του 1980 ,οπότε και αναπτύχθηκαν τα πρώτα

CAD-CAM συστήματα (Miyazaki & Hotta 2009, Liu et al 2005). Η ιδέα να εφαρμοστεί αυτή η τεχνολογία στην οδοντιατρική εισήχθη το 1970 από τον Francois Duret. Το 1985 παρουσιάστηκε από την εταιρία Sirona (Siemens, Bensheim, Germany) το σύστημα Cerec που διαμορφώθηκε από τους Mormann και Brandestini. Τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιαστεί μια πληθώρα συσκευών CAD-CAM. Η τεχνολογία των συστημάτων CAD-CAM χρησιμοποιεί ηλεκτρονικούς υπολογιστές για να συλλέξει πληροφορίες, να σχεδιάσει και να κατασκευάσει μία ευρεία ποικιλία προϊόντων. Με τα συστήματα CAD-CAM, διάφορα μέρη μπορεί να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν με ακρίβεια χρησιμοποιώντας έναν υπολογιστή με ενσωματωμένο εξειδικευμένο λογισμικό, συνδεδεμένο με ένα μηχάνημα αποκοπής.

Η πρόοδος στην εξέλιξη τόσο των συστημάτων όσο και των χρησιμοποιούμενων υλικών τα τελευταία χρόνια είναι αλματώδης. Οι προσδοκίες από τη χρήση των αυτοματοποιημένων διαδικασιών της τεχνολογίας CAD-CAM στην οδοντιατρική είναι (Strub et al 2006): α) η παραγωγή καλύτερων και πιο ομοιογενών προϊόντων χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υλικά σε μορφή κύβων, όπως παρασκευάζονται από το εργοστάσιο. β) η τυποποίηση των διαδικασιών παραγωγής και διαμόρφωσης. γ) η ελάττωση του κόστους κατασκευής.

Όλα τα συστήματα CAD-CAM διαθέτουν τρία λειτουργικά μέρη: τον αισθητήρα ή σαρωτή που συλλέγει και καταγράφει δεδομένα από το στοματικό περιβάλλον (οδοντική παρασκευή, παρακείμενα δόντια και γεωμετρία των δοντιών που βρίσκονται σε σύγκλειση), το CAD που σχεδιάζει την αποκατάσταση με τέτοιο τρόπο ώστε να εφαρμόζει στην παρασκευή σύμφωνα με τις συμβατικές οδοντιατρικές απαιτήσεις, και το CAM το οποίο κατασκευάζει την αποκατάσταση (Strub et al 2006).

Συλλογή στοιχείων

Όσον αφορά στη συλλογή στοιχείων οι αισθητήρες διαφέρουν μεταξύ των ποικίλων CAD-CAM συστημάτων (Witkowski 2005). Τα πλέον εξελιγμένα συστήματα όπως είναι το CEREC (CEREC 3D, Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Germany) και το Evolution 4D (D4D Technologies, Richardson, Texas, USA) διαθέτουν οπτικούς αισθητήρες που έχουν δυνατότητα συλλογής δεδομένων ενδοστοματικά. Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα διαθέσιμα συστήματα στην αγορά συλλέγουν στοιχεία από εκμαγεία χρησιμοποιώντας οπτικούς ή μηχανικούς

αισθητήρες διαφόρων τύπων. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο αισθητήρας που χρησιμοποιείται για τη συλλογή των δεδομένων είναι αναπόσπαστο μέρος του συγκεκριμένου CAD-CAM συστήματος και λειτουργεί μόνο σε συνδυασμό με το δεδομένο λογισμικό (Uzum 2008). Μία ακόμη διαφορά παρατηρείται στο σύστημα Cergon όπου ο αισθητήρας σαρώνει το κέρινο πρότυπο της αποκατάστασης πάνω στο εκμαγείο εργασίας (Σάβα 2008).

Σχεδιασμός αποκατάστασης

Υπάρχει διαθέσιμη μια πλειάδα λογισμικών CAD για τον τρισδιάστατο εικονικό σχεδιασμό των αποκαταστάσεων στην οθόνη του υπολογιστή. Ο χειριστής του συστήματος αναλόγως με το συγκεκριμένο πρόγραμμα έχει την ευχέρεια να παρέμβει στο σχεδιασμό. Η δυνατότητα αυτή παρέμβασης ποικίλει από ελάχιστη έως πολύ σημαντική ανάλογα το σύστημα. Ακόμη όμως και στα πιο αυτοματοποιημένα συστήματα ο χειριστής μπορεί να τροποποιήσει και να εξατομικεύσει το προτεινόμενο σχέδιο σύμφωνα με τις ανάγκες του. Στις περισσότερες περιπτώσεις το κάθε λογισμικό είναι «κλειστό» μεταξύ ενός συγκεκριμένου CAD-CAM συστήματος, δηλαδή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλο σύστημα για συνέχιση της διαδικασίας. Μετά την ολοκλήρωση του σχεδιασμού, το λογισμικό μετατρέπει το σχεδιασμό σε συγκεκριμένη αλληλουχία εντολών, οι οποίες είναι αυτές που καθοδηγούν το κοπτικό CAM κομμάτι της μονάδας για την κατασκευή της αποκατάστασης (Strub et al 2006).

Κατασκευή της αποκατάστασης

Το κομμάτι CAM ακολουθεί τις οδηγίες του CAD για την κατασκευή της αποκατάστασης. Τα πρώτα συστήματα CAM προχωρούσαν στην κατασκευή των αποκαταστάσεων αποκλειστικά με εκτροχισμό τους από προκατασκευασμένα μπλοκ υλικού χρησιμοποιώντας εγγλυφίδες, διαμάντια κοπής ή διαμαντένιους δίσκους (αφαιρετική τεχνική) (Filser et al 1997). Η τεχνική αυτή παρέχει εξαιρετικές αποκαταστάσεις αλλά έχει το μειονέκτημα της μεγάλης σπατάλης υλικού καθώς το υπόλοιπο τμήμα του μπλοκ δεν ξαναχρησιμοποιείται. Σχεδόν το 90% ενός προκατασκευασμένου μπλοκ αφαιρείται προκειμένου να κατασκευαστεί μία αποκατάσταση. Ως εναλλακτική αναπτύχθηκε η τεχνική προσθήκης. Μία τέτοια τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για την κατασκευή κεραμικών όσο και μεταλλικών αποκαταστάσεων είναι η επιλεκτική σύντηξη με χρήση laser (Medifactoring, Bego Medical AG, Bremen, Germany; Hint ELs, Griesheim, Germany). Με τη

μέθοδο αυτή το σχέδιο του υπολογιστή δημιουργεί μία «οδό» ανάλογη της «οδού» κοπής στα συμβατικά συστήματα CAD-CAM, όμως αντί για αποκοπή το σύστημα κάνει σύντηξη σύμφωνα με την καθοδήγηση χτίζοντας την αποκατάσταση μέσω «δεξαμενής» κεραμικού ή σκόνης μετάλλου και προσθέτοντας υλικό συνεχώς μέχρι την ολοκλήρωση της αποκατάστασης σύμφωνα με το αρχικό σχέδιο. Πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ο περιορισμός της σπατάλης υλικού (Uzum 2008).

Τέλος υπάρχουν διαθέσιμα συστήματα CAD-CAM που χρησιμοποιούν συνδυαστικά την τεχνική της προσθήκης και της αφαίρεσης, όπως είναι το Procera (Procera, Nobel Biocare, Goeteburg, Sweden). Ένα άλλο σύστημα που συνδυάζει τις δύο τεχνικές CAM είναι το Wol-Ceram (Wol-Dent, Ludwigshafen, Germany). Σε αυτό κατευθύνει πάνω στο κολόβωμα του εκμαγείου εργασίας εναποτίθεται πολτός αλουμίνιας ή ζirkονίας από μία υγρή δεξαμενή με την τεχνική της ηλεκτροφόρησης. Στη συνέχεια ο τεχνίτης αφαιρεί τις περίσσειες του υλικού πέραν των ορίων με εκτροχισμό ενώ η εξωτερική επιφάνεια της αποκατάστασης διαμορφώνεται με αφαιρετική τεχνική CAM. Στη συνέχεια η καλύπτρα αφαιρείται από το εκμαγείο και εμβυθίζεται σε ύαλο (Κυπραίου 2010).

ΑΝΟΙΚΤΑ-ΚΛΕΙΣΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ CAD-CAM

Τα περισσότερα διαθέσιμα συστήματα CAD-CAM χρησιμοποιούν ως πηγή πληροφοριών τελικά αποτυπώματα ή εκμαγεία εργασίας που αποστέλλονται στα οδοντοτεχνικά εργαστήρια. Εναλλακτικά, τα εργαστήρια δε διαθέτουν τα ίδια τις μονάδες παραγωγής αλλά μόνο τους αισθητήρες συλλογής δεδομένων και το λογισμικό επεξεργασίας CAD, οπότε από το εργαστήριο στέλνονται οι οδηγίες σε άλλο κέντρο στο οποίο βρίσκεται το CAM κομμάτι του συστήματος (Κυπραίου 2010).

Τα περισσότερα διαθέσιμα συστήματα CAD-CAM είναι κλειστά, δηλαδή διαθέτουν συστήματα συλλογής δεδομένων, λογισμικά σχεδιασμού CAD και μηχανήματα εκτροχισμού που είναι συμβατά μόνο μεταξύ τους. Αυτό έχει ως μειονέκτημα να περιορίζονται και οι επιλογές ως προς τα χρησιμοποιούμενα υλικά καθώς δεν εκτροχίζουν όλα τα CAD-CAM συστήματα όλα τα διαθέσιμα υλικά για αποκατάσταση. Υπάρχουν όμως και ανοικτά συστήματα CAD-CAM που επιτρέπουν σχεδιασμό σε CAD που είναι συμβατά με διαφορετικά

CAM. Τέτοια συστήματα αποτελούν τα ZENO Tec (Wieland Dental+Technik GmbH, Pforzheim, Germany) και το Hint ELs (Strub et al 2006).

β) Τεχνική αντιγραφής προπλάσματος (copy-milling)

Το 1988 ο εξελίχθηκε στο Πανεπιστήμιο της Ζυρίχης ένα διαφορετικό σύστημα μηχανικής αντιγραφής προπλάσματος από κύβο κεραμικού υλικού, το σύστημα Celay (Mc Laren 1998). Η βασική ιδέα ήταν να μπορούν να αναπαράγονται εξατομικευμένα, άριστης εφαρμογής κεραμικά ένθετα από προκατασκευασμένο κύβο κεραμικού. Σήμερα χρησιμοποιείται τόσο για το σύστημα In-Ceram όσο και για την κατασκευή κεραμικών σκελετών ζirkονίας. Δεν ανήκει στα συστήματα CAD-CAM καθώς λειτουργεί μηχανικά όπως οι συσκευές αντιγραφής κλειδιών. Ένα από τα σύγχρονα συστήματα αντιγραφής είναι το Ceramill (Amann, Girrbaach) το οποίο με τη χρήση των σωστών εργαλείων μπορεί να επιτύχει τη διαμόρφωση σκελετού σε 20min.

Slip-cast (Διήθηση εναιωρήματος)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για κατασκευή κεραμικών επιτραπέζιων σκευών (Probster & Dichl 1992). Πρόκειται για ειδική τεχνική κατασκευής ενισχυμένων πυρήνων, οι οποίοι ακολουθούν δύο φάσεις όπτησης. Κατά την πρώτη όπτηση δημιουργείται ένας πορώδης κεραμικός πυρήνας και στη δεύτερη διηθείται από τηγμένη υαλώδη φάση. Η τοποθέτηση του κεραμικού πολτού στο κολόβωμα του εκμαγείου εργασίας πριν την πρώτη όπτηση γίνεται με πινέλο. Κύριος εκπρόσωπος είναι το σύστημα In-Ceram το οποίο διακρίνεται σε τρία ακόμη συστήματα ανάλογα με τη δομή της ενισχυτικής ουσίας του κεραμικού πυρήνα. Ο πρώτος εκπρόσωπος είναι το In-Ceram Alumina με ενισχυτική ουσία του πυρήνα την αλουμίνα (Al_2O_3), το ποσοστό της οποίας είναι 85% κ.β. με μέγεθος κόκκων 2-5 μm . Στο πρώτο στάδιο κατασκευής ενός πορώδους αρχικά πυρήνα η σύντηξη γίνεται με θερμικό κύκλο 12 ωρών σταδιακής αργής ανόδου έως τους $1120^{\circ}C$, έτσι ώστε οι κόκκοι της αλουμίνας να ενωθούν στα σημεία επαφής τους φαινόμενο που ονομάζεται περίιτηξη ή πυροσυσσώματωση (sintering) (Σάβα 2008). Στο δεύτερο στάδιο όπτησης στους $1100^{\circ}C$ ο πυρήνας εμποτίζεται με ύαλο διήθησης χαμηλού ιξώδους (Kelly et al 1996) που εισέρχεται στους πόρους και τα επιφανειακά κενά αυξάνοντας την αντοχή του υλικού με σαφή μείωση του πορώδους. Η ύαλος διήθησης είναι μία αλουμινοπυριτική ύαλος λανθανίου με μικρές

ποσότητες νατρίου και ασβεστίου (Kelly et al 1996). Νεότερο σύστημα αποτελεί το In-Ceram Zirconia, το οποίο προέκυψε με προσθήκη 33% κ.β. κρυστάλλων μερικώς σταθεροποιημένου με υτρία οξειδίου του ζirkονίου στους κρυστάλλους αλουμίνας. Η σύστασή του είναι 55% αλουμίνη (Al_2O_3), 25% ζirkονία (ZrO_2) και 20% υαλώδους φάση και εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλές μηχανικές αντοχές (Cehreli et al 2009, Guazzato et al 2002).

Εκτροχισμός ζirkονίας -Κεραμική επικάλυψη σκελετών

Δύο βασικές τεχνικές ακολουθούνται για τον εκτροχισμό της ζirkονίας. Στην πρώτη γίνεται πριν την σύντηξη σε δύο στάδια. Στο πρώτο πραγματοποιείται αδρός εκτροχισμός με χαμηλό ρυθμό, ενώ στο τελικό στάδιο ο εκτροχισμός είναι πιο λεπτομερής σε υψηλότερο ρυθμό (Κυπραίου 2010). Οι κατασκευές που αποκόπτονται στο στάδιο αυτό είναι μεγεθυμένες ούτως ώστε να αντισταθμίσουν τη συρρίκνωση που ακολουθεί την τελική όπτηση και να επιτύχουν καλή οριακή εφαρμογή. Η δεύτερη τεχνική αφορά σε εκτροχισμό μετά την πλήρη σύντηξη. Χρειάζεται ειδικό σύστημα λόγω της εξαιρετικής σκληρότητας του υλικού. Η αποκατάσταση μετά τον εκτροχισμό της δεν υφίσταται συνήθως άλλη κατεργασία. Οι σκελετοί ζirkονίας μετά το κλινικό στάδιο ελέγχου της εφαρμογής τους επανέρχονται στο εργαστήριο για την ολοκλήρωση της προσθετικής αποκατάστασης. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του επικαλύπτοντος κεραμικού (ΣΘΔ) πρέπει να είναι ελαφρώς μικρότερος από τον αντίστοιχο της ζirkονίας.

Τρεις είναι οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την επικάλυψη των ολοκεραμικών σκελετών ζirkονίας. Η πρώτη αφορά την κλασική τεχνική διαστρωμάτωσης όπως ακολουθείται και στην μεταλλοκεραμική. Με την επιλογή του ανάλογου κεραμικού ξεκινά η διαδικασία της διαστρωματικής εναπόθεσης μαζών κεραμικού. Υπάρχει και η τεχνική της θερμοσυμπίεσης του κεραμικού πάνω σε σκελετό ζirkονίας. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι επιτυγχάνεται καλύτερη επιφανειακή επαφή μεταξύ πυρήνα και καλυπτικής πορσελάνης (Vagkoroulou et al 2009). Από το συνδυασμό των δύο τεχνικών προκύπτει η ανάστροφα-αφαιρετική τεχνική (cut-back) κατά την οποία πρώτα με τεχνική θερμοσυμπίεσης δημιουργείται ένα αρχικό σχήμα και στη συνέχεια αποκόπτεται αφαιρετικά ένα μεγάλο κομμάτι της επικάλυψης το οποίο στη συνέχεια αναπληρώνεται από την τεχνική της διαστρωμάτωσης. Φαίνεται ότι περισσότερο διαφανείς αποκαταστάσεις επιτυγχάνονται με την θερμοσυμπίεση και λιγότερο με την ανάστροφα αφαιρετική (Luo & Zang 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ

Η συγκόλληση μιας ακίνητης αποκατάστασης αποτελεί μία σημαντική κλινική διαδικασία και το τελικό στάδιο εφαρμογής μιας ακίνητης οδοντικής αποκατάστασης. Κατά το στάδιο αυτό πρέπει να καλυφθεί ο σχισμοειδής χώρος μεταξύ του παρασκευασμένου δοντιού και της προσθετικής εργασίας με μία οδοντιατρική κονία. Η επιλογή της κονίας βασίζεται σε συνεκτίμηση των προσφερομένων από την κονία ιδιοτήτων και των αντίστοιχων απαιτήσεων σε κάθε κλινική περίπτωση. Η επιτυχής συγκόλληση εξαρτάται σημαντικά από παράγοντες που αφορούν τις ίδιες επιφάνειες. Κατά συνέπεια ο οδοντικός ιστός ή το υλικό αποκατάστασης του οδοντικού κολοβώματος από τη μία πλευρά και η εσωτερική επιφάνεια της προσθετικής αποκατάστασης από την άλλη επηρεάζουν σημαντικά το αποτέλεσμα της τελικής συγκόλλησης. Μία επιτυχής συγκόλληση ολοκληρώνει την επιτυχία μιας ακίνητης προσθετικής εργασίας. Αντίθετα μια ανεπιτυχής συγκόλληση εξουδετερώνει κάθε παράγοντα επιτυχίας που έχει επιτευχθεί με τη σωστή σχεδίαση και κατασκευή (Vermilyea et al 1977).

3.1. Ο ρόλος του οδοντικού ιστού-οδοντικής παρασκευής

Σε μία οδοντική προσθετική αποκατάσταση ολικής κάλυψης και ειδικότερα για στην κατασκευή μιας ολοκεραμικής στεφάνης είναι απαραίτητη η αφαίρεση σημαντικού όγκου σκληρών οδοντικών ιστών. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του οδοντικού κολοβώματος εξατομικεύονται κατά περίπτωση, πρέπει όμως να ακολουθούν ορισμένες βασικές αρχές για την επιτυχή έκβαση της τελικής αποκατάστασης. Ο χώρος που δημιουργείται με την αφαίρεση καθορίζεται από τις απαιτούμενες διαστάσεις που πρέπει να έχει η προσθετική κατασκευή ώστε να αποδίδει αισθητικά και να διασφαλίζεται η μηχανική ακεραιότητά της. Οι σύγχρονες ολοκεραμικές και μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις απαιτούν κατά κανόνα μεγαλύτερη οδοντική αποκοπή σε σχέση με τις παλαιότερες ολικές χυτές αποκαταστάσεις, γιατί απαιτείται μεγαλύτερος όγκος υλικών για την κάλυψη των αισθητικών απαιτήσεων και των ανάλογων μηχανικών αντοχών.

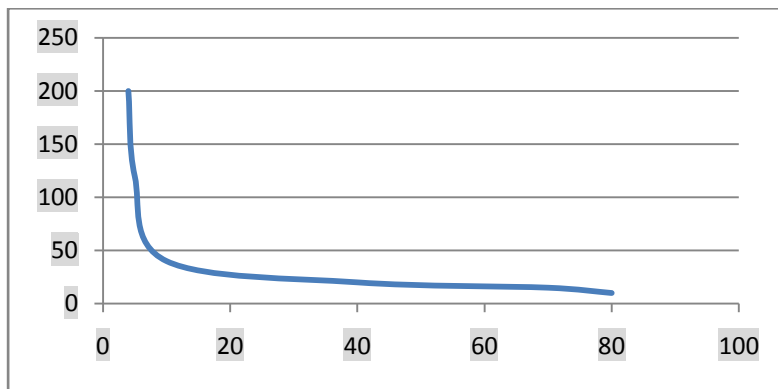
Ο ρόλος της οδοντικής παρασκευής στην αξιοπιστία της τελικής συγκόλλησης είναι ιδιαίτερα σημαντικός (Gyuer 1970). Η οδοντική επιφάνεια είναι εκείνη που υποδέχεται το συγκολλητικό μέσο και την προσθετική αποκατάσταση και από αυτήν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό η ποιότητα της τελικής συγκόλλησης. Οι παράγοντες που αφορούν στο ρόλο των

σκληρών οδοντικών ιστών μπορούν να διακριθούν σε **α.** μηχανικούς και **β.** σε παράγοντες της επιφάνειας της οδοντίνης (Ανδριτσάκης 2002).

α. Μηχανικοί παράγοντες:

Η μακροβιότητα μιας αποκατάστασης εξαρτάται από τη συγκράτηση και την οριακή εφαρμογή της (Tjan et al 1992). Η μέγιστη τιμή συγκράτησης και ευστάθειας μιας αποκατάστασης ολικής κάλυψης εξαρτάται από γεωμετρικούς παράγοντες της οδοντικής παρασκευής (κλίση αξονικών τοιχωμάτων, έκταση επιφάνειας), βοηθητικές συγκρατητικές αύλακες και την προετοιμασία της οδοντικής επιφάνειας (Ayad et al 2009). Ο σχεδιασμός της παρασκευής πρέπει να ικανοποιεί ορισμένες μηχανικές αρχές που να εξασφαλίζουν συγκράτηση, ευστάθεια και φορά ένθεσης. Η συγκράτηση είναι η αντίσταση της πρόσθεσης στην απόσπαση από δυνάμεις που είναι αντίθετες προς τη φορά ένθεσης. Η τιμή της δύναμης της συγκράτησης επηρεάζεται από την παραλληλότητα των αξονικών τοιχωμάτων και το μήκος και τον τύπο της παρασκευής.

Οι γεωμετρικοί παράγοντες μιας οδοντικής παρασκευής κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: Α) Η κλίση των αξονικών τοιχωμάτων ως κύριο χαρακτηριστικό της γεωμετρίας ενός κολοβώματος είναι η γωνία που σχηματίζεται από την προέκταση των αξονικών τοιχωμάτων. Έχει φανεί ότι επηρεάζει άμεσα τη συγκράτηση της στεφάνης (Chan et al 2004) και η μέγιστη συγκράτηση επιτυγχάνεται με γωνία 5 με 12° (Zidan & Fergusson 2003). Σύμφωνα μάλιστα με τον Assif (1992) η συγκράτηση είναι ανάλογη με την επιφάνεια κάλυψης με κονία. Από το 1956 ήδη βρέθηκε μαθηματική συσχέτιση που συνδέει την κλίση των τοιχωμάτων με τη δύναμη συγκράτησης της στεφάνης. Η γραφική παράσταση αναπαριστά μια υπερβολή και ο μαθηματικός τύπος είναι ως εξής: $(Y-A) \times X = K$, όπου X =γωνία κλίσης Y =Συγκρατητική δύναμη σε gr/mm^2 , A =σταθερά 5.5 και K =σταθερά 380 (Jorgensen 1956 και Owen 1986), με δοκίμια κωνικά 8 mm ύψους, 8 mm διαμέτρου και συγκολλημένα με οξυφωσφορική κονία (Εικ.8).



Εικόνα 8: Γραφική παράσταση σχέσης δύναμης συγκράτησης με κλίση αξονικών τοιχωμάτων, όπου X =γωνία κλίσης σε μοίρες, Y =συγκρατητική δύναμη σε g/mm^2 (τροποποίηση από Owen 1986).

Β) Το ύψος της οδοντικής παρασκευής έχει επίσης ιδιαίτερο ρόλο στη συγκράτηση. Σύμφωνα με τους Maxwell et al (1990) το ελάχιστο ύψος για κατάλληλη συγκράτηση στεφανών είναι τα 3 mm με κλίση τοιχωμάτων 6° , το ιδανικό είναι τα 5 mm, ενώ τα 1 και 2 mm δεν είναι αποδεκτά. Στα οπίσθια δόντια που συνήθως παρασκευάζονται με μεγαλύτερες κλίσεις, δέχονται ισχυρότερες δυνάμεις αλλά έχουν μεγαλύτερη διάμετρο, φαίνεται πως χρειάζεται ελάχιστο ύψος παρασκευής 4 mm (Roudsari & Satterwaite 2011, Woolsey et al 1978). Πάντως η συσχέτιση του ύψους με τη συγκράτηση δεν είναι ακριβώς ανάλογη, γιατί σε κάθε κώνο αυξανόμενου του ύψους μειώνεται η διάμετρος και επομένως η επιφάνεια (Kaufman et al 1961). Συνεπώς το ύψος της οδοντικής παρασκευής δεν είναι τόσο σημαντικό στη μεταβολή της συγκράτησης όταν ξεπεραστεί το ελάχιστο ύψος.

Γ) Η διάμετρος της οδοντικής παρασκευής φαίνεται να έχει γραμμική σχέση με τη συγκράτηση της κατασκευής καθώς όσο αυξάνεται η διάμετρος του κολοβώματος μεγαλώνει το εμβαδό της οδοντικής επιφάνειας (Kaufman et al 1961). Κατά συνέπεια ένα κολόβωμα μεγαλύτερης διαμέτρου έχει αναλογικά μεγαλύτερη συγκράτηση από ένα κολόβωμα του ίδιου ύψους αλλά μικρότερης διαμέτρου. Γενικά η αυξημένη οδοντική επιφάνεια παρέχει αυξημένη συγκράτηση (Lorey & Myers 1968).

Δ) Η φορά ένθεσης έχει ιδιαίτερη σημασία για την επιτυχή έδραση μιας κατασκευής. Δυσκολία παρουσιάζεται σε αποκαταστάσεις πολλαπλών στηριγμάτων όπου η επίτευξη

ικανοποιητικής φοράς ενθέσεως απαιτεί μεγαλύτερη θυσία οδοντικού ιστού με συνέπεια την αύξηση κωνικότητας των οδοντικών παρασκευών (Ανδριτσάκης 2002, Guyer 1970).

Στις περιπτώσεις όμως όπου υπάρχει κοντή κλινική μύλη ή έντονη κωνικότητα παρασκευής ορισμένα βοηθητικά μέσα αύξησης συγκράτησης μπορεί να είναι αποτελεσματικά (Roudsari & Satterwaite 2011). Ο ρόλος των συγκρατητικών κιβωτιδίων και αυλάκων είναι σημαντικός στην ευστάθεια των προσθετικών αποκαταστάσεων, καθώς αυξάνουν την επιφάνεια της οδοντικής παρασκευής (Bowley & Kieser 2007). Αύλακες και κιβωτίδια βελτιώνουν μεν την ευστάθεια, αλλά δε φαίνεται να επηρεάζουν την συγκράτηση (Reisbick & Shillingburg 1975). Οι όμορες αύλακες φαίνεται να προσφέρουν στην ευστάθεια περισσότερο από τις παρειο-γλωσσικές (Woolsey et al 1978). Σύμφωνα με τους Chan και συν μια τεχνική κατασκευής μιας κυκλοτερούς αύλακας που δημιουργεί ένα «κλειδί» κονίας είναι κλινικά χρήσιμη για την αύξηση συγκράτησης σε εξαιρετικά κωνικά παρασκευασμένες στεφάνες (Chan et al 1981). Πάντως η διόρθωση της κλίσης των αξονικών τοιχωμάτων έστω και σε 1,5 mm ύψους φαίνεται να έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην ευστάθεια από ότι μια όμορη αύλακα συγκράτησης (Roudsari & Satterwaite 2011). Σε μικρού ύψους κολοβώματα γομφίων (3-4 mm) η αυξημένη αξονική κλίση μειώνει την επιφάνεια και κατά συνέπεια τη συγκράτηση σε σημαντικό βαθμό, ενώ σε 5mm κολοβώματα και μειωμένη κλίση $<10^\circ$ μεγιστοποιείται η επιφάνεια της κονίας για την πλήρωση του χώρου μεταξύ αποκατάστασης και οδοντικής επιφάνειας (Bowley & Kieser 2007). Παλαιότερα οι αύλακες συγκράτησης θεωρούντο χρήσιμες για την διαφυγή περίσσειας κονίας ιδίως στις οξυφωσφορικές κονίες κάτι το οποίο σήμερα δεν εφαρμόζεται.

Ο τύπος οδοντικής παρασκευής (ενδομυλική ή εξωμυλική) επηρεάζει την συγκράτηση μιας κατασκευής αλλά στη συγκεκριμένη εργασία αναφερόμαστε στη συγκράτηση που προσφέρουν οι στεφάνες ολικής κάλυψης η οποία είναι μεγαλύτερη σε σχέση με άλλες πιο συντηρητικές οδοντικές παρασκευές όπως είναι η παρασκευή για ένθετο και προστομιακής όψης (Ανδριτσάκης 2002).

Ο γενικός πάντως κανόνας για τις οδοντικές παρασκευές είναι ότι η οδοντική αφαίρεση δεν πρέπει να είναι λιγότερη από τον ελάχιστο όγκο που απαιτείται για την προσθετική αποκατάσταση που πρόκειται να κατασκευαστεί (Preston 1977). Πολλές φορές όμως θυσιάζεται ο οδοντικός πολφός και εκτελείται σκόπιμη ενδοδοντική θεραπεία προκειμένου να

μην παραβιάζονται οι κανόνες μιας αξιόπιστης προσθετικής αποκατάστασης, η οποία θα έχει τις κατάλληλες μηχανικές αντοχές, αισθητική και σεβασμό στην υγεία των περιοδοντικών ιστών (Preston 1977).

β. Επιφάνεια οδοντίνης:

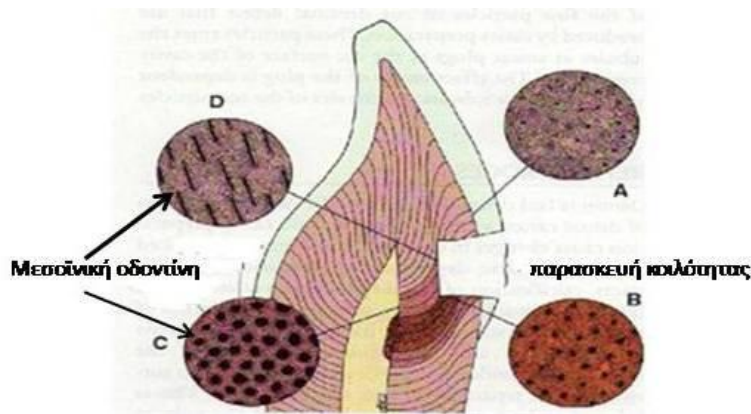
Η τραχύτητα της επιφάνειας της οδοντικής παρασκευής φαίνεται να επηρεάζει τη συγκράτηση. Ο Tuntiprawon παρατήρησε μεγαλύτερη συγκράτηση των στεφανών όταν είχαν παρασκευαστεί με αδρόκοκκα διαμάντια (μέγεθος κόκκου 120 μm) σε σχέση με λεπτόκοκκα (50 μm) είτε με συμβατική (υαλοϊονομερή ή οξυφωσφορική) ή με ρητινώδη κονία (Tuntiprawon 1999). Από την άλλη πλευρά η λείανση των τελικών παρασκευών με φρέζες λείανσης βελτιώνει την έδραση και την οριακή εφαρμογή των στεφανών (Ayad 2009).

Η σύσταση και η ποιότητα της οδοντίνης (άθικτη, τερηδονισμένη, σκληρωτική) είναι και αυτή παράγοντας που επηρεάζει την επιτυχή έκβαση της τελικής συγκόλλησης. Θεωρώντας ότι η παραμονή τερηδονισμένης οδοντίνης σε ένα οδοντικό κολόβωμα θεωρείται αμέλεια ή λάθος εκτίμηση από τον κλινικό, αποκτά ενδιαφέρον μόνο η διαφορά μεταξύ άθικτης και οδοντίνης που έχει υποστεί τερηδονική προσβολή (Attathom 2009). Πιο συγκεκριμένα και σύμφωνα με τον Fusayama (1979) η τερηδονισμένη οδοντίνη αποτελείται από δύο διακριτές ζώνες την επιμολυσμένη (carious infected dentin, CID) και εσωτερικά οδοντίνη επηρεασμένη από τερηδόνα (carious affected dentin, CAD). Οι δύο ζώνες έχουν διαφορετικά μορφολογικά και βιοχημικά χαρακτηριστικά. Στην CID υπάρχει βακτηριακή προσβολή και καταστροφή. Στην CAD υπάρχει μερική απομεταλλικοποίηση της περιωληνιακής οδοντίνης, αλλά οι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη βρίσκονται ως παρυφές ενωμένες με ίνες κολλαγόνου έχοντας παρόμοια σύνδεση με την υγιή οδοντίνη. Συνεπώς προτείνεται η αφαίρεση της CID καθώς είναι μη αντιστρεπτά προσβεβλημένη και απομεταλλικοποιημένη. Αντίθετα η CAD πρέπει να διατηρείται καθώς είναι αντιστρεπτά μετουσιωμένη, δεν είναι μολυσμένη και μπορεί να επαναμεταλλικοποιηθεί. Παράλληλα προσφέρει προστασία του πολφού αυξάνοντας το εναπομείναν πάχος της οδοντίνης (Attathom 2009).

Η σκληρωτική οδοντίνη είναι αποτέλεσμα σταδιακής εναπόθεσης περιωληνιακής οδοντίνης που προκαλεί μείωση του εύρους του αυλού τους μέχρι την πλήρη απόφραξη τους.

Παρατηρείται είτε με την πάροδο της ηλικίας ή ως συνέπεια παθολογικών καταστάσεων όπως οδοντικές τερηδόνες, αποτριβές και διαβρώσεις. Παρά το γεγονός ότι λειτουργεί προστατευτικά για τον πολφό φαίνεται ότι εμφανίζει ιδιαίτερη δυσκολία στη συγκόλληση (Tsai et al 2011). Πολλοί ερευνητές αναφέρουν χαμηλότερες τιμές αντοχής συγκόλλησης σε αυχενική σκληρωτική οδοντίνη σε σχέση με την άθικτη (Tay et al 2000, Karakaya et al 2008, Kwong et al 2002). Συνεπώς η παραμονή σκληρωτικής οδοντίνης στην αυχενική μοίρα ή οπουδήποτε στο οδοντικό κολώβωμα υποβαθμίζει την ποιότητα συγκόλλησης με σύγχρονα συγκολλητικά μέσα.

Από τη στιγμή που παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της υβριδικής ζώνης στην αδροποιημένη οδοντίνη (Nakabayashi & Pashley 1982), δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στο ρόλο του κολλαγόνου και της διείσδυσης των ρητινωδών μονομερών στα οδοντινοσωληνάκια (Van Meerbeek et al 1997, Pashley et al 2011, Sarr et al 2010). Η κατανομή των οδοντινοσωληναρίων, η φορά και το μέγεθος στην επιφάνεια ενός οδοντικού κολοβώματος δεν είναι σταθερά μεγέθη. Στο υπερπολφικό τοίχωμα (κοπτική, μασητική επιφάνεια) του κολοβώματος έχουμε εγκάρσια αφαίρεση οδοντικού ιστού και συνεπώς οριζόντια αποκοπή οδοντινοσωληναρίων ενώ στα αξονικά τοιχώματα συνδυασμό επιμήκους και εγκάρσιας τομής ανάλογα με τη φορά των οδοντινοσωληναρίων (Εικ.9). Συνεπώς η ποσότητα των κάθετα αποκομμένων οδοντινοσωληναρίων καθώς και το εύρος τους ποικίλλει στις διάφορες περιοχές του κολοβώματος. Η ποσότητα της μεσοϊνικής οδοντίνης διαφέρει και κατά συνέπεια δίνει διαφορετική ισχύ συγκόλλησης ενός ρητινώδους συγκολλητικού παράγοντα στις διάφορες επιφάνειες του οδοντικού κολοβώματος (Schiltz-Taing et al 2011). Άλλες μορφολογικές εργασίες σχετικά με τη μεσόφαση ρητίνης –σκληρωτικής οδοντίνης αποδεικνύουν πολύ λεπτή υβριδική ζώνη σχηματιζόμενη στην υπερμεταλλικοποιημένη περισωληναρική οδοντίνη και οι ρητινώδεις προσεκβολές (resin tags) είναι βραχείες ή ελάχιστα σχηματισμένες (Van Meerbeek 1994).



Εικόνα 9: Κατανομή οδοντινοσκληρυντικών στα όρια μιας παρασκευασμένης οδοντικής κοιλότητας 5^{ης} ομάδας κατά Black σε πρόσθιο δόντι

A: επιφανειακή οδοντίνη (αδαμαντινοδοντινική ένωση) B: αυχενική C: κοντά στον πολφό D: αξονικό τοίχωμα (<http://www.scribd.com/doc/38806091/Histology-of-Dentin>)

Η οδοντίνη που περιβάλλει ένα οδοντικό κολόβωμα σε παρασκευή ολικής επικάλυψης υφίσταται επιμόλυνση από τα υλικά κάλυψης και προσωρινής συγκόλλησης των μεταβατικών αποκαταστάσεων. Απαιτείται σχολαστική αφαίρεση των παραγόντων που επιμολύνουν την οδοντίνη για να μην υποβαθμιστεί η ποιότητα της τελικής συγκόλλησης (Attia & Kern 2011). Γενικά η συγκόλληση με την οδοντίνη είναι μικρότερης αντοχής σε σχέση με την συγκόλληση με την αδαμαντίνη γιατί στην οδοντίνη υπάρχει οργανικό υπόστρωμα, υγρασία και άλλες παράμετροι (υδρολυτική αποδόμηση από απορρόφηση νερού, ανεπαρκής ενσωμάτωση ρητινωδών μονομερών, κολλαγονόλυση από μεταλλοπρωτεΐνες) που μειώνουν την αντοχή δεσμού σε βάθος χρόνου (Liu et al 2011).

3.2. Ο ρόλος του τύπου κονιάς

Ο όρος κονία περιλαμβάνει όλα τα υλικά που είναι κυρίως σε μορφή σκόνης-υγρού που όταν αναμιχθούν αποκτούν κρεμοειδή σύσταση και αργότερα σκληρύνονται σε μια συμπαγή μάζα (Smith 1983). Στο χώρο της οδοντιατρικής χρησιμοποιήθηκαν εδώ και δεκαετίες μία ποικιλία κονιών για τελική συγκόλληση προσθετικών εργασιών. Σήμερα υπάρχει μεγάλο εύρος διαθέσιμων σκευασμάτων οδοντιατρικών κονιών για κλινική χρήση. Οι ιδιαίτερες μάλιστα απαιτήσεις για τη συγκόλληση των επιεμφυτευματικών εργασιών ώθησαν στη δημιουργία περισσότερων ακόμα σκευασμάτων κονιών (Sheets et al 2008). Μεταξύ

ειδικών υπάρχει διαμάχη σχετικά με τη χρησιμοποίηση προσωρινής ή μόνιμης κονιάς στις επιεμφυτευματικές αποκαταστάσεις γιαυτό και η επιλογή της κονιάς εξαρτάται από την ανάγκη για επισκεψιμότητα, την επιδιωκόμενη συγκράτηση και την ευκολία αφαίρεσής της (Squier et al 2001).

Ο βασικός ρόλος των κονιών είναι να παρεμβάλλονται μεταξύ δοντιού και στεφάνης ως υγρή μεσόφαση και να αναπτύσσουν ένα σύστημα συνάφειας με τις υπό συγκόλληση επιφάνειες. Αναπτύσσουν δηλαδή δυνάμεις έλξεως μεταξύ των δύο επιφανειών. Τέτοιες δυνάμεις δεν είναι δυνατό να αναπτυχθούν ανάμεσα στον οδοντικό ιστό και το εσωτερικό μιας στεφάνης χωρίς την παρεμβολή κονιάς, γιατί χρειάζεται απόλυτα λείες επιφάνειες, με τιμές αποστάσεων μεταξύ των επιφανειών που δεν είναι δυνατό να επιτευχθούν με τα σημερινά μέσα κατασκευής (Skinner & Phillips 1969). Για το λόγο αυτό η κονία έχει ανάλογο ρόλο με αυτόν της παρεμβαλλόμενης υγρής φάσης μεταξύ δύο υάλινων πλακών. Χρειάζεται όμως συνεκτική ισχύς του συγκολλητικού υλικού (πήξη, πολυμερισμός κλπ.) ώστε να αντιστέκεται να υπάρχει αντίσταση σε διαφορετικές φορτίσεις (π.χ. στη διάτμηση). Συνεπώς ο κύριος ρόλος της κονιάς είναι να συμπληρώνει τον κενό χώρο μεταξύ οδοντικής παρασκευής και προσθετικής αποκατάστασης και να διατηρεί μηχανικά την αποκατάσταση στη θέση της για να αποφεύγεται η μετακίνηση κατά τη λειτουργία (Hill 2011).

Οι ιδιότητες μιας ιδανικής κονιάς είναι μικρό πάχος ταινίας, μεγάλος χρόνος εργασίας, μικρός χρόνος πήξης, υψηλή αντοχή, μέτρο ελαστικότητας παρόμοιο με της οδοντίνης, βιοσυμβατότητα, απουσία πολφικής αντίδρασης, εύκολη αφαίρεση περισσειών, υψηλή συγκράτηση (Rosentiel et al 1998). Επειδή δεν υπάρχει μία κονία που να συνδυάζει όλες αυτές τις ιδιότητες, η επιλογή της κονιάς βασίζεται στη συνεκτίμηση των ιδιοτήτων της κονιάς και των κλινικών απαιτήσεων μιας προσθετικής αποκατάστασης σύμφωνα με την κρίση του κλινικού. Οι οδοντιατρικές κονίες διαφέρουν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, τον χρόνο πήξεως, το χρόνο εργασίας, τη διαλυτότητα, τη βιολογική συμπεριφορά, χρώμα κ.ά. Οι ιδιότητες αυτές τις περισσότερες φορές είναι καθοριστικές για την επιλογή της κονιάς. Η απόδοση μιας οδοντιατρικής κονιάς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από του οποίους είναι ο τύπος της οδοντικής παρασκευής και το είδος του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη η προσθετική εργασία (Edelhoff & Ozcan 2007).

Ακόμα και όταν η εφαρμογή μιας προσθετικής εργασίας είναι άριστη υπάρχει πάντοτε ένα ελάχιστο ποσοστό της κονιάς που έρχεται σε επαφή με το στοματικό περιβάλλον. Αυτό είναι και το κρίσιμο σημείο από το οποίο ξεκινά η διαλυτοποίηση-αποσάθρωση της κονιάς, αφήνοντας με την πάροδο του χρόνου ένα σχισμοειδή χώρο μεταξύ δοντιού και εσωτερικής επιφάνειας της προσθετικής εργασίας. Το σημείο αυτό είναι το πλέον ευαίσθητο για την ανάπτυξη τερηδόνας και απαρχή της αποκόλλησης της προσθετικής εργασίας (Hembree & Andrews 1978).

Η μικρομηχανική συγκράτηση με ρητινώδεις προσεκβολές και η υβριδική ζώνη θεωρείται ακόμη βασικός μηχανισμός συγκόλλησης ρητινών σε οδοντικό υπόστρωμα. Πάνω σε αυτή την αρχή έγινε η εξέλιξη των σύγχρονων συγκολλητικών συστημάτων (Hirabayashi et al 2011). Η νέα γενιά κονιών έχει ως στόχο τη μέγιστη συγκολλητική πρόσφυση με την υβριδική ζώνη για την επίτευξη ενός ισχυρού δεσμού με την οδοντίνη (Rosentritt 2004). Παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι η συγκόλληση στην οδοντίνη είναι λιγότερο αποτελεσματική από ότι στην αδαμαντίνη (Liu et al 2011), γιατί η συγκόλληση στηρίζεται σε οργανικό υπόστρωμα. Υπάρχουν λοιπόν περιορισμοί και ειδικές στρατηγικές για την αποφυγή υποβάθμισης δεσμού με την οδοντίνη (Liu et al 2011). Οι κυριότερες κονίες για τελική συγκόλληση προσθετικών αποκαταστάσεων είναι:

A) Κονίες Φωσφορικού Ψευδαργύρου

Ευρύτατη χρήση από το 1879 σε μορφή σκόνης-υγρού. Η σκόνη περιέχει 90% οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και μαγνησίου (MgO) 8-10% με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης πήξεως κατά τη βιομηχανική παραγωγή της και παράλληλα την αύξηση της αντοχής θλίψεως (Diaz-Arnold et al 1999). Επίσης περιέχει μικρή ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) ως ενισχυτική ουσία και τριοξείδιο του βισμούθιου (Bi₂O₃) το οποίο δίνει ομοιογένεια στην κονία κατά την ανάμιξη και αύξηση του χρόνου πήξης (Craig 1986). Επίσης περιέχονται άλατα σε μικρό ποσοστό που δρουν ως τροποποιητές για βελτίωση των ιδιοτήτων της κονιάς. Το υγρό είναι διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος με νερό 33-45%. Επίσης προστίθεται ένα από τα δύο βασικά συστατικά φωσφορικό αργίλιο (Al₃PO₄) ή φωσφορικός ψευδάργυρος (Zn₃PO₄) που δρα ως ρυθμιστικός παράγων, μειώνοντας την ταχύτητα αντίδρασης πήξης ενώ συγχρόνως υποβοηθά στη δημιουργία ομοιογενούς μίγματος. Η ποσότητα νερού είναι σημαντική καθώς ρυθμίζει τον ιονισμό του οξέος, ο οποίος στη συνέχεια

65

επιηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης πήξης της κονιάς (Diaz-Arnold et al 1999). Περίσσεια νερού επιταχύνει την πήξη της κονιάς. Με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων οι οξυφωσφορικές κονίες προσφέρονται σε διάφορα χρώματα, ώστε να ικανοποιούνται οι αισθητικές απαιτήσεις των αποκαταστάσεων.

Το πάχος κονιάς είναι συνάρτηση του μεγέθους του κόκκου, της αναλογίας υγρού/σκόνης και της ρευστότητας του μίγματος. Στις μεσαίου μεγέθους κόκκων το πάχος είναι 40 μm ενώ για τις λεπτόκοκκες 25 μm . Σε ότι αφορά τις μηχανικές αντοχές η αντοχή στη θλίψη κυμαίνεται μεταξύ 80 και 110 MPa και στον εφελκυσμό 5-7 MPa, που μεταφράζεται ως υψηλή αντοχή στη θλίψη και χαμηλή στον εφελκυσμό σε σχέση με άλλες κονίες (Hill 2007). Η χαμηλή αντοχή στον εφελκυσμό κάνει αναγκαιότητα την σωστή γεωμετρία οδοντικής παρασκευής ώστε να μειώνεται η πιθανότητα ανάπτυξης διασπαστικών εφελκυστικών τάσεων εντός της κονιάς, που οδηγούν σε απώλεια της συγκράτησης της αποκατάστασης. Η διαλυτότητά της είχε υπολογιστεί στο 0,05-0,2% (Smith 1983, Hill 2007). Οι μέγιστες μηχανικές αντοχές επιτυγχάνονται με την πάροδο 24 ωρών από την αρχική ανάμιξη της κονιάς μέσα στο στοματικό περιβάλλον (Hill 2007).

Οι οξυφωσφορικές κονίες χαρακτηρίζονται από υψηλή ακαμψία. Οι τιμές μέτρου ελαστικότητας που βρέθηκαν από τους Li και White (1999) είναι για τις οξυφωσφορικές περίπου 22 GPa, για τις πολυκαρβοξυλικές 5 GPa, για τις υαλοϊονομερείς 7,5 GPa. Οι Attar et al (2003) βρήκαν μέτρο ελαστικότητας μετά από 3 μήνες για την οξυφωσφορική περίπου 9 GPa, την υαλοϊονομερή 6 GPa, τη τροποποιημένης με ρητίνη υαλοϊονομερή 3,5 GPa, και ρητινώδεις κονίες 7-8 GPa. Οι τιμές αυτές επιτρέπουν τη χρήση της σε περιοχές με υψηλές μασητικές τάσεις, σε γέφυρες πολλαπλών γεφυρωμάτων (Anusavice 1996) ή σε γέφυρες με προβόλους (Hill & Lott 2011). Οι μέγιστες μηχανικές της ιδιότητες επιτυγχάνονται μετά από 24 ώρες από την πήξη της (Hill 2007).

Χαρακτηρίστηκαν ως οι πρώτες αυτοαδροποιητικές κονίες, γιατί λόγω της οξύτητάς τους απομεταλλικοποιούν την οδοντίνη και εκθέτουν τις ίνες κολλαγόνου. Παρά τη χαμηλή τους σκληρότητα, την αυξημένη διαλυτότητά τους αλλά και το γεγονός ότι η συγκολλητική τους ικανότητα οφείλεται μόνο σε μηχανική συγκράτηση, η αποδεδειγμένη αξιοπιστία των οξυφωσφορικών κονιών τις καθιστά ικανές για χρήση τους σε καλής εφαρμογής προκατασκευασμένους και χυτούς άξονες, μεταλλικά ένθετα, στεφάνες, γέφυρες για

66

συγκόλληση σε οδοντική ουσία ή και οποιοδήποτε υλικό ανασύστασης (Donovan & Cho 1999, Diaz-Arnold et al 1999, O'Brien 2002). Ενδείκνυνται για συγκόλληση ενισχυμένων ολοκεραμικών αποκαταστάσεων (με πυρήνα αλουμίνας, ζirkονίας) καθώς και σε περιοχές υψηλής φόρτισης. Κύρια μειονεκτήματα είναι η χαμηλή αντίσταση στη διαλυτότητα σε νερό και η αυξημένη μικροδιείσδυση (Hill 2007).

Η χρήση ρητινωδών επιχρισμάτων για την αποφυγή ευαισθησίας των κολοβωμάτων μειώνουν σημαντικά τη συγκρατητική ικανότητά τους (Johnson et al 2004). Το pH της κονίας είναι πολύ χαμηλό (4) την πρώτη ώρα αλλά ουδετεροποιείται μέσα σε 24 ώρες, γιαυτό αντενδείκνυται σε στηρίγματα υπερπαρασκευασμένα ή με πολφική ευαισθησία (Hill 2007).

B) Πολυκαρβοξυλικές κονίες

Πρωτοεμφανίσθηκαν το 1968 από τον Smith και χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρον στην κλινική πράξη εκείνη τη δεκαετία. Ήταν η πρώτη οδοντιατρική κονία που μπορούσε να κάνει δεσμό με τους οδοντικούς ιστούς (Hill & Lott 2011). Η βασική διαφορά τους από τις οξυφωσφορικές ήταν στο υγρό που πλέον περιείχε ένα διάλυμα πολυακρυλικού οξέος και νερό. Σε μερικά σκευάσματα ένα μέρος του οξειδίου του ψευδαργύρου αντικαθίσταται από αλουμίνη. Σε ορισμένα άλλα το υγρό είναι καθαρό νερό καθώς το πολυμερές βρίσκεται αφυδατωμένο στη σκόνη (Smith 1983).

Το pH της κονίας είναι αρχικά χαμηλό όταν η κονία τοποθετείται στο κολόβωμα. Παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά και έτσι μεταβάλλεται η αρχική χαμηλή ρευστότητα σε αυξημένη όταν εφαρμοστεί η ανάλογη πίεση. Η χαμηλή πρώιμη αντοχή σε θλίψη (55-85 MPa, περίπου 1/2-2/3 της οξυφωσφορικής), το μικρότερο μέτρο ελαστικότητας (1/3 της οξυφωσφορικής, Hill 2007) και η χαμηλή αντίσταση στη διάβρωση παρά την υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό (8-12 MPa) και τον δεσμό με τους οδοντικούς ιστούς περιόρισαν τη χρήση της σε μονές στεφάνες ή μικρού εύρους γέφυρες. Μάλιστα πολλοί κλινικοί τη χρησιμοποιούν για συγκόλληση μεταβατικών ακρυλικών ή ρητινωδών αποκαταστάσεων όταν απαιτείται υψηλή συγκράτηση (Hill & Lott 2011).

Δυο είναι τα βασικά πλεονεκτήματά της, ο δεσμός που επιτυγχάνει με τους οδοντικούς ιστούς και η βιοσυμβατότητα. Η χημική ένωση με τους οδοντικούς ιστούς γίνεται με τις καρβοξυλικές ομάδες της κονίας που ενώνονται με το ασβέστιο των σκληρών οδοντικών

ιστών, γιαυτό έχει καλύτερη συγκόλληση στην αδαμαντίνη και απαιτεί καθαρή οδοντική επιφάνεια (Smith 1983, O'Brien 2002). Παρόλα αυτά πρέπει να τηρούνται οι βασικές αρχές οδοντικής παρασκευής και εφαρμογής γιατί είναι δυνατό να υπάρξει αποκόλληση συγκολλητικού τύπου στη διεπιφάνεια κονίας-μετάλλου ή κονίας-κεραμικού πυρήνα (Diaz-Arnold et al 1999).

Γ) Υαλοϊονομερείς κονίες

Το 1972 οι Wilson & Kent προσπαθώντας να συνδυάσουν τις ιδιότητες των πυριτικών και πολυκαρβοξυλικών κονιών ανακάλυψαν τις υαλοϊονομερείς κονίες (Hill 2007). Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες πλέον χρησιμοποιούνται πολύ λίγο καθώς οι υαλοϊονομερείς έχουν ευρύτερο φάσμα εφαρμογών και είναι ευκολότερες στη χρήση (Tgaas & Burrow 2004).

Οι υαλοϊονομερείς κονίες αποτελούνται και αυτές από υγρό και σκόνη. Το υγρό αποτελείται από ένα υδατικό διάλυμα 45-50% ενός συμπολυμερούς από πολυακρυλικό, ιτακονικό και μαλεϊκό οξύ, στο οποίο προστίθεται και 5% ταρταρικό οξύ ως σταθεροποιητής. Η σκόνη αποτελείται από κόκκους υάλου που περιέχουν πυρίτιο, φθόριο, νάτριο και φωσφορικά ιόντα με τη μορφή σύμπλοκων αλάτων (Hill 2007). Επίσης υπάρχουν κρυσταλλίτες διάσπαρτοι μέσα στους κόκκους υάλου ως ενισχυτικές ουσίες.

Στις υαλοϊονομερείς κονίες (ΥΚ) η υαλώδης φάση προσβάλλεται από το διάλυμα πολυακρυλικού οξέος, οπότε απελευθερώνονται ιόντα αργιλίου, ασβεστίου, νατρίου και φθορίου, τα οποία παρεμβάλλονται στις αλυσίδες του πολυακρυλικού οξέος και τις ενώνουν. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια μήτρα η οποία περιέχει κόκκους υάλου που δεν έχουν αντιδράσει. Τα απρόσβλητα τμήματα υάλου περιβάλλονται από πυριτική γέλη. Η πήξη των κονιών αυτών γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο παρατηρείται ανταλλαγή ιόντων ασβεστίου και σχηματίζεται πολυκαρβοξυλικό ασβέστιο, οπότε η κονία σκληραίνει εντός πέντε λεπτών. Στο δεύτερο στάδιο το οποίο διαρκεί περίπου μία ώρα παρατηρείται σχηματισμός του πολυκαρβοξυλικού αργιλίου, οπότε η κονία αποκτά μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα.

Η συγκολλητική ικανότητα με την οδοντίνη οφείλεται στα άλατα ασβεστίου που δημιουργεί με τους οδοντικούς ιστούς και στο γεγονός ότι το κολλαγόνο της οδοντίνης περιέχει ελεύθερες αλυσίδες που καταλήγουν σε καρβοξύλια και αμινοομάδες. Οι ομάδες αυτές ενώνονται με τις αντίστοιχες άκρες των αλυσίδων πολυακρυλικού οξέος με γέφυρες

υδρογόνου και μεταλλικών ιόντων, χωρίς να έχει ξεκαθαριστεί αν ο δεσμός γίνεται με το κολλαγόνο ή τον υδροξυαπατίτη της οδοντίνης (Hill 2007).

Οι υαλοϊονομερείς κονίες έγιναν δημοφιλείς χάρη σε ορισμένα βασικά πλεονεκτήματα. Η ευκολία ανάμιξης, οι καλές ρεολογικές ιδιότητες, η συγκόλληση σε οδοντικό ιστό και μέταλλα, η διαφάνεια, η επαρκής αντοχή, το σχετικά χαμηλό κόστος, η πιθανή αντιτερεηδογονόγος δράση λόγω απελευθέρωσης φθορίου, ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής και η χαμηλή διαλυτότητα στο στοματικό περιβάλλον είναι τα κυριότερα από αυτά (Hill & Lott 2011, Manso et al 2011). Από την άλλη πλευρά η χαμηλή αντοχή στην αποτριβή, η δυσκολία χειρισμών και ευαισθησία στην υγρασία είναι από τα κυριότερα μειονεκτήματα (Diaz-Arnold et al 1999).

Γενικά θεωρούνται κατάλληλες για συγκόλληση μεταλλικών ενθέτων, στεφανών και γεφυρών και δημιουργούν ένα πάχος κονίας που κυμαίνεται από 15-25 μm (Davidsson & Mjor 1999). Οι φυσικές τους ιδιότητες παρουσίασαν βελτίωση με την πάροδο του χρόνου (Davidson 1999). Σε ότι αφορά τις μηχανικές αντοχές η αντοχή στη θλίψη είναι μεταξύ 96 και 225 MPa, και στον εφελκυσμό 12,6-17,8 MPa. Η διαλυτότητα κυμαίνεται από 0,06-0,1 κ.β.

Οι υαλοϊονομερείς και οξυφωσφορικές κονίες πρέπει να χρησιμοποιούνται όταν οι οδοντικές παρασκευές έχουν τα κατάλληλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, με την προϋπόθεση ότι υπάρχει καλή εφαρμογή ($<100 \mu\text{m}$), σωστή κωνικότητα ($4-10^\circ$) και μήκος κολοβώματος (Edelhoff & Özcan 2007). Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα υψηλής αντοχής κεραμικά με την προϋπόθεση της πολύ καλής εφαρμογής (Blatz et al 2003). Το κυριότερο μειονέκτημα των υαλοϊονομερών κονιών είναι η ευαισθησία στην υγρασία και επακόλουθη ευδιαλυτότητα κατά την πρώιμη περίοδο πήξης. Η πρόωρη έκθεση στην υγρασία μειώνει την σκληρότητα στις υαλοϊονομερείς και στις οξυφωσφορικές κονίες (Diaz-Arnold et al 1999).

Σε μία νέα γενιά υαλοϊονομερών κονιών (Ceramir C&B, Doxa Dental Inc.) έχει ενσωματωθεί βιοενεργοί παράγοντες ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) οι οποίοι πιθανά να μπορούν να σχηματίσουν κρυστάλλους υδροξυαπατίτη και να συνδεθούν με την υποκείμενη οδοντίνη ή αδαμαντίνη και να δημιουργήσουν μία μακροχρόνια και αξιόπιστη συγκολλητική μεσόφαση (Jefferies et al 2012), και διατηρούν σημαντική αντιβακτηριακή δράση (Unosson et al 2012).

Δ) Ρητινωδώς τροποποιημένες υαλοϊονομερείς κονίες

Είναι υβριδικά υλικά που κατασκευάζονται από το 1980 (Hill & Lott 2011) με σκοπό να υπερκαλύψουν προβλήματα που παρουσίαζαν οι συμβατικές υαλοϊονομερείς κονίες, όπως είναι η ευαισθησία στην υγρασία και οι μη ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες (Tyaas & Burrow 2004). Με αυτό το σκεπτικό θεωρούνται εξέλιξή τους διατηρώντας τα πλεονεκτήματά τους όπως είναι η συγκόλληση και απελευθέρωση φθορίου (Sindu 2010, Forss 1993). Η ρητινώδης μετατροπή των υαλοϊονομερών κονιών αποσκοπούσε στις βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των ρητινωδών κονιών διατηρώντας τα βασικά πλεονεκτήματα των υαλοϊονομερών. Αυτό επετεύχθη με την προσθήκη υδατοδιαλυτών ρητινωδών μονομερών σε υδατικό διάλυμα πολυακρυλικού οξέος (Davidson & Mjör 1999).

Οι ρητινωδώς τροποποιημένες υαλοϊονομερείς κονίες επίσης ακολουθούν μια αντίδραση οξέος-βάσης και υπάρχει ταυτόχρονα μια φάση ρητινώδους πολυμερισμού. Η πολυμερής φάση μπορεί να ακολουθεί αυτοπολυμερισμό, φωτοπολυμερισμό ή διπλού τύπου πολυμερισμό. Ένα σημαντικό πλεονέκτημά τους είναι η ταχεία ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών (μόλις 10 min μετά την πήξη) σε σχέση με τις συμβατικές υαλοϊονομερείς κονίες (Davidson & Mjör 1999), που είναι και το κύριο χαρακτηριστικό που συμβάλλει στην αξιοπιστία τους για χρήση στην κλινική πράξη. Η αντίδραση οξέος-βάσης καθυστερεί λόγω της ταχείας αντίδρασης του φωτοπολυμερισμού.

Χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως ουδέτερα στρώματα (liners). Στη συνέχεια έτυχαν ευρείας εφαρμογής ως αποκαταστατικά υλικά και κονίες συγκόλλησης (Wilson 1990), ενώ σήμερα θεωρούνται ως υλικά εκλογής για την αποκατάσταση κοιλοτήτων στα νεογιλά δόντια, όπου πλεονεκτούν έναντι άλλων τύπων κονιών (Nicholson & Croll 1997, Espelid et al 1999, Hübel & Mejare 2003). Βέβαια οι ρητινώδεις τροποποιημένες υαλοϊονομερείς κονίες που χρησιμοποιούνται για εμφρακτικά υλικά και δεν έχουν την ίδια σύσταση με τις αντίστοιχες συγκολλητικές κονίες. Πιο συγκεκριμένα τα εμφρακτικά υλικά έχουν περισσότερες αποχρώσεις, μεγαλύτερο ποσοστό ενισχυτικών ουσιών και δημιουργούν παχύτερο στρώμα (Albers 2002).

Είναι λιγότερο ευαίσθητες στην πρώιμη διάβρωση κατά την πήξη, λιγότερο διαλυτές και έχουν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό σε σχέση με τις ΥΚ (Hill 2007). Παρά τα

πλεονεκτήματά τους σε σχέση με τις συμβατικές υαλοϊονομερείς (Hill & Lott 2011) παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως η απορρόφηση νερού από τη ρητινώδη φάση, η χαμηλή βιοσυμβατότητά τους και το μικρό μέτρο ελαστικότητας (Attar et al 2003). Άμεση απορρόφηση νερού στα πρώτα λεπτά της πήξης σχετίζεται με υγροσκοπική διαστολή, απελευθέρωση ιόντων και μείωση της αντοχής της κονίας (Feilzer et al 1995). Ταυτόχρονα, ακόμα και σε ιδανικές συνθήκες πολυμερισμού, είναι δυνατόν να απελευθερώσουν μικρή ποσότητα υπολειμματικού μονομερούς που κυρίως είναι το HEMA (2-hydroxethyl methacrylate), το οποίο μπορεί να διαχυθεί ταχύτατα στον πολφό, οδηγώντας σε φλεγμονή, αλλά ακόμα και ευαισθητοποίηση ή πιθανές αλλεργικές αντιδράσεις (Nicholson & Croll 1997). Επίσης, παρουσιάζουν αλλοίωση του χρώματος, αλλοίωση της υφής και απώλεια του σχήματος της αποκατάστασης, με την πάροδο του χρόνου συγκρινόμενες με άλλα ρητινώδη αποκαταστατικά υλικά (Sidhu 2010). Παρά το γεγονός ότι έχει παρατηρηθεί ικανοποιητική συγκράτηση σε *in vitro* μελέτες κατά τη συγκόλληση ολοκεραμικών αποκαταστάσεων αλουμίνας και ζirkονίας (Snyder et al 2003, Palacios et al 2006), δεν υπάρχουν κλινικές μελέτες που να στηρίζουν την υπεροχή τους έναντι άλλων κονιών. Αντένδειξη στη χρήση τους η συγκόλληση υαλοκεραμικών γιατί η απορρόφηση νερού δημιουργεί μεταβολή διαστάσεων και κατά συνέπεια εσωτερικές τάσεις (εφελκυσμού) με πιθανότητα κατάγματος του ολοκεραμικού πυρήνα (Diaz-Arnold et al 1999), γεγονός που δε συμβαίνει στα ολοκεραμικά αλουμίνας και ζirkονίας λόγω της εξαιρετικά υψηλής μηχανικής αντοχής (Manso et al 2011).

E) Ρητινώδεις κονίες

Η εξέλιξη των σύνθετων ρητινών και η καθιέρωση τους ως υλικών αποκατάστασης ακολουθήθηκε από την εξέλιξη μιας νέας γενιάς συγκολλητικών κονιών στηριζόμενων στη σύσταση των εμφρακτικών ρητινών. Σκοπός της παραγωγής αυτής της γενιάς ήταν να ξεπεραστούν οι αδυναμίες των μη ρητινωδών υλικών όπως η χαμηλή αντοχή σε θλίψη, η υψηλή διαλυτότητα και η αδιαφάνεια (Manso et al 2011).

Βασικοί λόγοι που επέβαλαν τη χρήση των ρητινωδών κονιών και την αντικατάσταση με αυτές των προϋπαρχουσών συγκολλητικών κονιών, είναι η υψηλή αντοχή τους στη θλίψη και την αποτριβή, η μειωμένη διαλυτότητα και μικρή απορρόφηση νερού, η καλύτερη οριακή προσαρμογή και η περιορισμένη οριακή μικροδιείσδυση σε σχέση με τις άλλες συγκολλητικές κονίες (Diaz-Arnold et al 1999). Τα μειονεκτήματα των ρητινωδών κονιών συνοψίζονται στη

δυσκολία αφαίρεσης περισσειών, τεχνικά ευαίσθητη διαδικασία και στο ότι σε περίπτωση μελλοντικής αφαίρεσης της αποκατάστασης προϋποθέτει την καταστροφή της (Hill & Lott 2011). Για τις ρητινώδεις κονίες υπάρχουν διάφορες κατατάξεις καθώς υπάρχει ένα ευρύ φάσμα επιλογών. Οι ρητινώδεις κονίες μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση, την παρουσία ή απουσία συγκολλητικών μονομερών στη μάζα της κονίας, και τέλος τον τρόπο πολυμερισμού τους (σε φωτοπολυμεριζόμενες, αυτοπολυμεριζόμενες και σε διπλού πολυμερισμού (αυτό και φώτο). Επίσης μπορεί να ταξινομηθούν σε χαμηλής, μέσης, υψηλής και πολύ υψηλής ρευστότητας ρητινώδεις κονίες. Οι αυτοπολυμεριζόμενες κονίες ενεργοποιούνται κυρίως με αλκαλικές αμίνες ενώ οι φωτοπολυμεριζόμενες με φώτο-καταλύτη (π.χ. καμφοροκινόνη) και οι διπλού περιέχουν και τους δύο καταλύτες.

Οι φωτοπολυμεριζόμενες έχουν αυξημένο και ελεγχόμενο χρόνο πήξης καθώς και βελτιωμένη χρωματική σταθερότητα. Η χρήση τους περιορίζεται στη συγκόλληση μικρού πάχους όψεων και ενθέτων, όπου το πάχος και το χρώμα δεν επηρεάζουν την ικανότητα της διάχυσης του φωτός για τον επαρκή πολυμερισμό τους (Breeding et al 1991).

Στις διπλού πολυμερισμού η κινητική των δύο αντιδράσεων πολυμερισμού είναι αρκετά σύνθετη (Pereira et al 2010) και είναι γνωστό ότι ο μηχανισμός του χημικού πολυμερισμού είναι πιο αργός από αυτόν του φωτοπολυμερισμού. Μόνο ο χημικός πολυμερισμός δεν επαρκεί ώστε να επιτευχθούν οι μέγιστες μηχανικές ιδιότητες της κονίας (Tanoue et al 2003).

Ανάλογα με τον αριθμό σταδίων που απαιτείται για την τελική συγκόλληση διακρίνουμε σκευάσματα τεσσάρων, τριών, δύο ή ενός σταδίου. Στα τεσσάρων σταδίων γίνεται αδροποίηση των ιστών, εφαρμογή ξεχωριστού primer και συγκολλητικού παράγοντα και το τέταρτο στάδιο είναι η τοποθέτηση της κονίας. Στα τριών σταδίων το primer και ο συγκολλητικός αποτελούν ένα στάδιο. Στα δύο σταδίων σκευάσματα η αδροποίηση είναι ενσωματωμένη στο συγκολλητικό παράγοντα και έτσι παραλείπεται το στάδιο της αδροποίησης. Τέλος σε αυτά του ενός σταδίου, η κονία περιέχει και την αδροποίηση και τον συγκολλητικό παράγοντα. Τα τελευταία περιέχουν στη σύνθεσή τους και όξινα και υδρόφιλα μονομερή. Βέβαια τα όξινα μόρια έχουν αρνητική επίδραση στον πολυμερισμό καθώς μπορούν να αδρανοποιήσουν τις αμίνες ενεργοποίησης του συστήματος χημικού πολυμερισμού (Vrochari et al 2009).

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτή η ασυμβατότητα προτάθηκε η χρήση άλλων ενεργοποιητών πολυμερισμού (Sodium aryl sulfate or aryl-borate salts) ή άλλοι καταλύτες (φωσφίνες, παράγωγα ιωδίου κλπ.) ή ακόμη επικάλυψη του συγκολλητικού με ένα επιπλέον στρώμα συγκολλητικής ρητίνης (Vrochari et al 2009). Κλινική σημασία έχει η ασυμβατότητα των ρητινωδών υλικών ανασύστασης (αυτοπολυμεριζόμενα ή διπλού πολυμερισμού) με τα όξινα μονομερή των αυτοαδροποιούμενων συστημάτων συγκόλλησης. Ομοίως υπάρχει μια αντιστοιχία με τους συγκολλητικούς παράγοντες και ρητινώδεις κονίες. Οι συγκολλητικοί παράγοντες 7^{ης} γενιάς και ορισμένοι της 6^{ης} δεν είναι συμβατοί με ρητινώδεις κονίες (Suh et al 2003).

Η χημική σύσταση των ρητινωδών κονιών είναι παρόμοια με αυτή των συνθέτων ρητινών. Αποτελούνται από μια ρητινώδη μήτρα Bis-GMA ή άλλα μονομερή και ανόργανες ενισχυτικές ουσίες τροποποιημένες με σιλάνιο. Διαφέρουν από τις σύνθετες ρητίνες έμφραξης κυρίως στην περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες και στο χαμηλότερο ιξώδες (Hill 2007). Τα μονομερή που επιτρέπουν τη δημιουργία δεσμού με την οδοντίνη περιέχουν μια υδρόφοβη μεθακρυλική ομάδα, μια ενδιάμεση υδρόφοβη ομάδα και ένα ενεργό άκρο (φωσφορικό, δι-καρβοξυλικό, MET). Έτσι το ένα άκρο ενώνεται με την οδοντίνη ή κάποιο μεταλλικό υπόστρωμα ενώ το άλλο συμπολυμερίζεται με το ρητινώδες μέρος της κονίας (Hill 2007).

Οι ρητινώδεις κονίες έχουν μικρή διαλυτότητα και αρχική αντίσταση στη μικροδιείσδυση (Yoshida et al 1998). Αν όμως συμβεί ατελής πρόσφυση του συγκολλητικού παράγοντα στην οδοντίνη, αρχίζει νωρίς η αποδόμηση της μήτρας της ρητινώδους κονίας. Επίσης η συστολή πολυμερισμού λειτουργεί αρνητικά όπου υπάρχει περίσσεια όγκου κονίας (Fraga et al 2000).

Οι κυριότερες ενδείξεις για χρήση των ρητινωδών κονιών είναι η συγκόλληση ολοκεραμικών κατασκευών ή ρητινωδών αισθητικών αποκαταστάσεων (όψεις ρητίνης, πολυμερή ένθετα), για μεταλλικές στεφάνες ή μεταλλοκεραμικές στεφάνες με μειωμένη συγκράτηση (κοντή μύλη ή γέφυρες μικρομηχανικής συγκράτησης), άξονες (Hill & Lott 2011). Επίσης αποτελούν κονία εκλογής για τις γέφυρες μικρομηχανικής συγκράτησης τύπου Rochette ή Maryland όπως επίσης για όψεις, ένθετα και επένθετα. Συμβάλλουν σημαντικά στη διατήρηση της αισθητικής μιας αποκατάστασης καθώς διαθέτουν ποικιλία χρωμάτων και διαφάνειας ώστε να μην επηρεάζουν όποτε επιβάλλεται το χρώμα της υπερκείμενης

προσθετικής εργασίας. Επίσης ενδείκνυνται σε περιπτώσεις κολοβωμάτων με μικρό ύψος μύλης, σε παρασκευές με αυξημένη κωνικότητα ($>10^\circ$) και όταν υπάρχουν κατασκευαστικές ατέλειες όπως έλλειψη σημείων επαφής και συγκρατητικών τοιχωμάτων (Edelhoff & Özcan 2007, Zidan & Fergusson 2003). Τέλος έχουν σημαντικά μεγαλύτερη κλινική αξιοπιστία στην επανασυγκόλληση προσθετικών εργασιών έναντι άλλων κονιών (Ayad et al 2009).

Τα περισσότερα ολοκεραμικά συστήματα παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στη θραύση τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* όταν συγκολλώνται με ρητινώδεις κονίες (Burke 1995). Εξαιρέση αποτελούν τα ενισχυμένα κεραμικά αλουμίνας και ζirkονίας στα οποία δεν είναι υποχρεωτική η χρήση ρητινωδών σκευασμάτων λόγω της εξαιρετικά μεγάλης δυσθραυστότητάς τους.

Το βασικότερο μειονέκτημά τους είναι η ευαίσθητη τεχνική κατά την εφαρμογή τους. Επίσης παρουσιάζουν συστολή πολυμερισμού η οποία αυξάνει το κίνδυνο μικροδιείσδυσης και ευαισθησία μετά τη συγκόλληση λόγω του υπολειπόμενου μονομερούς (Mak et al 2002).

Γενικά οι ιδιότητες όλων των κλινικά χρησιμοποιούμενων οδοντιατρικών κονιών επηρεάζονται από το χειρισμό κατά την ανάμιξή τους, από το πάχος της κονίας που δημιουργείται, το οποίο επηρεάζεται από διαθέσιμο χώρο και την εφαρμογή της στεφάνης στο οδοντικό κολόβωμα (Ayad et al 2009). Η ατελής αυχενική εφαρμογή σε μία ακίνητη προσθετική εργασία οδηγεί σε διάλυση της κονίας, μικροδιείσδυση, αυξημένη κατακράτηση πλάκας και δευτερογενή τερηδόνα (Bindl & Mormann 2005). Τα κλινικά αποδεκτά όρια για το μέγεθος αυτού του χώρου θεωρούνται τα 50-150 μm (Ανδριτσάκης 2002).

Γ. Επεξεργασίες εσωτερικής επιφάνειας ολοκεραμικών συστημάτων

Μία άλλη προϋπόθεση ιδιαίτερης σημασίας για την επιτυχή συγκόλληση των προσθετικών αποκαταστάσεων είναι η επεξεργασία της εσωτερικής επιφάνειας της στεφάνης. Στην κλασική μεταλλοκεραμική αποκατάσταση ιδιαίτερη σημασία ανεξαρτήτως κράματος έχει η αμμοβολή (sandblast) που αυξάνει σημαντικά την επιφάνεια επαφής της κονίας και αυξάνει την συγκράτηση της στεφάνης ενισχύοντας το δεσμό στεφάνης-κονίας. Ομοίως και οι τροποποιητές μετάλλων (metal primers) φαίνεται να αυξάνουν την αντοχή δεσμού μεταξύ ρητινωδών κονιών και ευγενών κραμάτων (Shimizu et al 2010).

Στις ολοκεραμικές αποκαταστάσεις υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στις μεθόδους επεξεργασίας της εσωτερικής επιφάνειας που εξαρτάται από τον τύπο του ολοκεραμικού πυρήνα. Ανάλογα με το υλικό του πυρήνα αναπτύχθηκαν μέθοδοι που επιτρέπουν τη μεγιστοποίηση της αντοχής της συγκόλλησης με την κεραμική επιφάνεια (Stewart et al 2002). Χωρίζοντας τα σύγχρονα ολοκεραμικά συστήματα σε δύο κατηγορίες διακρίνουμε τα μη αδροποιούμενα και τα αδροποιούμενα.

Μια κατηγορία ολοκεραμικών που υφίστανται χημική αδροποίηση είναι τα ενισχυμένα με λευκίτη, με διπυριτικό λίθιο, και τα κεραμικά αστρίου. Η χρήση υδροφθορικού οξέος σε ολοκεραμικά συστήματα που περιέχουν μεγάλο ποσό υαλώδους φάσης αποτελεί τεχνική επιλογής για την προεργασία της επιφάνειας πριν την συγκόλληση, γιατί επιλεκτικά διαλυτοποιεί υαλώδη και κρυσταλλικά συστατικά της επιφάνειας του κεραμικού παράγοντας μια ανώμαλη και πορώδη επιφάνεια που διευκολύνει την διείσδυση της κονίας στις επιφάνειες μικρομηχανικής συγκράτησης του κεραμικού (Özcan & Vallittu 2003). Η επιφάνεια συνεπώς των υαλοκεραμικών επηρεάζεται από την παρουσία του HF, εκτίθενται περισσότερα οξείδια πυριτίου και αυξάνεται η τραχύτητα της (Amaral et al 2008).

Γενικά η επίδραση υδροφθορικού οξέος (HF) αυξάνει το εμβαδό της επιφάνειας και την ικανότητα διαβροχής των κεραμικών μεταβάλλοντας την επιφανειακή ενέργεια και την αντοχή δεσμού με ρητίνες (Della Bona et al 2007). Η αύξηση της μεγίστης επιφάνειας επιτυγχάνεται με την εκλεκτική αδροποίηση της κεραμικής επιφάνειας με διάλυση της υαλώδους φάσης (Santos et al 2009). Η επεξεργασία με υδροφθορικό οξύ 10% ή φθοριούχο αμμώνιο 10% σε χυτεύσιμες ολοκεραμικές στεφάνες τύπου φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερη της αμμοβολής (Roulet et al 1995). Άλλοι υποστηρίζουν ότι η επάλειψη με σιλάνιο σε μηχανικά αδροποιημένη κεραμική επιφάνεια ήταν πιο αποτελεσματική από το τη δράση του HF (Özden et al 1994). Η χημική αδροποίηση γίνεται με διάλυμα υδροφθορικού οξέος 5-10% ή όξινου φωσφορικού φθορίου 1,23%. Ιδιαίτερη σημασία έχει η χρονική διάρκεια αδροποίησης που κυμαίνεται από 5 έως 30 min, καθώς και η χρήση σιλανίου.

Στα ενισχυμένα κεραμικά, δηλαδή στα ολοκεραμικά συστήματα αλουμίνας και ζirkονίας το HF δε φαίνεται να είναι αποτελεσματικό. Σε αυτή την ομάδα ολοκεραμικών συστημάτων υπάρχει πληθώρα διαφορετικών τεχνικών που έχουν δοκιμαστεί και έχουν προταθεί διάφορα πρωτόκολλα (Santos et al 2009).

Δ. Αιτίες αποκόλλησης προσθετικών εργασιών- Ο ρόλος των δυνάμεων

Η απώλεια συγκράτησης (κάταγμα συγκολλητικής κονίας) ενός στηρίγματος από μία προσθετική εργασία ή η εξολοκλήρου αποκόλληση μιας προσθετικής εργασίας από τα οδοντικά κολοβώματα αποτελεί μία σημαντική τεχνική επιπλοκή που επηρεάζει την επιβίωσή της. Είναι βέβαια δυνατή η άμεση επανασυγκόλληση της εργασίας χωρίς κάποια άλλη επιπλοκή, αλλά ορισμένες φορές άλλες βιολογικές επιπλοκές όπως δευτερογενής τερηδόνα, απώλεια ζωτικότητας επιβάλλουν την άμεση αντικατάστασή της. Η απώλεια συγκράτησης είναι πολύ χαμηλής συχνότητας επιπλοκή στις μονές στεφάνες ή γέφυρες (Hill & Lott 2011). Παρόλα αυτά η διερεύνηση των αιτίων που οδηγούν στην αποκόλληση των προσθετικών εργασιών μπορεί να βοηθήσει την έρευνα για περισσότερο μακροβιότερες αποκαταστάσεις.

Υπάρχουν πολλές αιτίες που δυνητικά μπορούν να προκαλέσουν αποκόλληση μιας προσθετικής εργασίας. Οι δυνάμεις που υφίστανται γέφυρες με πρόβολα είναι μεγαλύτερες από αυτές των συμβατικών γεφυρών, ιδίως σε κατασκευές με άπω πρόβολα, γιαυτό η απώλεια συγκράτησης των προσθετικών αποκαταστάσεων από τα στηρίγματα είναι πιο συχνή από αυτή των συμβατικών γεφυρών (Hammerle et al 2000, Pjeturson et al 2004). Ιδιαίτερο ρόλο στην επιβίωση των προσθετικών αποκαταστάσεων έχει ο βρυγμός (Johansson et al 2011). Ο βρυγμός εκτός από αποφλοιώση των επιφανειακών κεραμικών επικαλύψεων μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη αποκόλληση μιας αποκατάστασης (Misch 2002, Johansson et al 2011). Ειδικά σε περιπτώσεις αποτετριμένου φραγμού, όπου τα στηρίγματα είναι συνήθως μικρού ύψους είναι δύσκολο να επιτευχθεί κατάλληλη μηχανική συγκράτηση για την προσθετική εργασία (Σαρακηνός και συν 2007). Επιπλέον υφίστανται μεγαλύτερες φορτίσεις, συχνά μη επιθυμητής διεύθυνσης αυξάνοντας την πιθανότητα αποκόλλησης (Johansson et al 2011). Η αυξημένη κινητικότητα των στηριγμάτων είτε προϋπάρχουσα είτε εμφανιζόμενη μετά από εξέλιξη της περιοδοντικής νόσου ή ως αποτέλεσμα τραυματογόνου σύγκλεισης επιδεινώνει την πρόγνωση της κατασκευής και συχνά προκαλεί αποκόλληση ενός ή περισσότερων στηριγμάτων (Fardal & Linden 2010). Επίσης η συχνή μάσηση σίχλας ή κολλωδών τροφών αυξάνει τις πιθανότητες για πρόωρη αποκόλληση στεφανών (κόπωση). Διαβρωτικοί παράγοντες στο στοματικό περιβάλλον επιβαρύνουν την πρόγνωση και επιταχύνουν τη διαλυτοποίηση των κονιών (Σαρακηνός και συν 2007, Hill 2007). Άλλοι παράγοντες όπως η σύγκλειση, ο σχεδιασμός της παρασκευής, ο έλεγχος της υγρασίας, ο τύπος του υλικού

ανασύστασης, ο τύπος της υποστηριζόμενης οδοντικής ουσίας, η αδρότητα της παρασκευής, η οριοθέτηση και το ποσό αφαίρεσης οδοντίνης επηρεάζουν τη μακροβιότητα της συγκόλλησης και αποτελούν παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην επιλογή της κονίας τελικής συγκόλλησης (Edelhoff & Özcan 2007). Ιδιαίτερη σημασία έχει και η επιμόλυνση της επιφάνειας της οδοντίνης με σάλιο, γεγονός που υποβαθμίζει το δεσμό οδοντίνης-ρητινώδους κονίας (Chung et al 2009). Αντίθετα η δύναμη που ασκείται για την έδραση μιας στεφάνης δεν επηρεάζει τη συγκράτησή της παρά μόνο την οριακή της εφαρμογή (Pietmaji 2001).

Συμπερασματικά ο πλέον δόκιμος όρος για την συγκόλληση μιας προσθετικής εργασίας είναι η τελική συγκόλληση. Το στοματικό περιβάλλον μέσα στο οποίο θα παραμείνει η προσθετική εργασία καθώς και ένα πλήθος άλλων βιολογικών, χημικών, θερμικών και μηχανικών καταπονήσεων δημιουργούν μια δυναμική που μπορεί να προκαλέσει κάποια στιγμή την αποκόλληση μιας προσθετικής εργασίας. Συνεπώς η συγκόλληση δεν μπορεί να χαρακτηρίζεται οριστική ή μόνιμη, έχοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του φαινομένου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ

Η διαδικασία της τελικής συγκόλλησης αποτελεί το τελευταίο κλινικό στάδιο κατασκευής μιας προσθετικής αποκατάστασης. Με την προϋπόθεση ότι τα προηγούμενα στάδια έχουν εκτελεστεί ιδανικά, η συγκόλληση έρχεται ως επιστέγασμα για την ολοκλήρωση μιας αξιόπιστης προσθετικής αποκατάστασης. Οι προς συγκόλληση επιφάνειες πρέπει να αποδώσουν τη μέγιστη ποιότητα δεσμού έτσι ώστε να υπάρχει μια μακροχρόνια επιβίωση της προσθετικής αποκατάστασης και να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο της μικροδιείσδυσης. Εκτός από την επιφάνεια του οδοντικού κολοβώματος, η εσωτερική επιφάνεια της προσθετικής εργασίας υφίσταται τις περισσότερες φορές κάποια μορφής επεξεργασία προκειμένου να ισχυροποιηθεί ο δεσμός με το οδοντικό κολόβωμα. Η ιδιαιτερότητα των αποκαταστάσεων με σκελετό ζirkονίας έγκειται στο γεγονός ότι λόγω της υψηλής σκληρότητας και κρυσταλλικότητας της ζirkονία παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες από οποιαδήποτε εφαρμοζόμενη επεξεργασία (Amaral 2008 et al). Η συγκόλληση των κεραμικών ζirkονίας μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση τόσο συμβατικών όσο και συγκολλητικών κονιών. Η χρήση συμβατικών κονιών προτείνεται καθώς η ζirkονία παρουσιάζει υψηλό μέτρο ελαστικότητας, οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος θραύσης από τη χρήση τους. Η χρήση συγκολλητικών κονιών στηρίζεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στη διαλυτότητα σε σχέση με τις συμβατικές κονίες, καθώς όμως η ζirkονία δεν φαίνεται να αδροποιείται χημικά όπως άλλες κεραμικές συνθέσεις, το σχετικό πλεονέκτημα της ισχυρότερης συγκόλλησης χάνεται (Ernst et al 2009). Επιπλέον έχουν το πλεονέκτημα να διεισδύουν σε εσωτερικές επιφανειακές ρωγμές που δημιουργούνται από επίδραση οξέος ή αμμοβολής, πράγμα που ισχυροποιεί τα κεραμικά (Qeblawi et al 2010). Φαίνεται λοιπόν πως οι ρητινώδεις κονίες για τη συγκόλληση αποκαταστάσεων ζirkονίας δίνουν κάτω από προϋποθέσεις ισχυρότερο δεσμό (Cara et al 2009, Komine et al 2004) και θεωρείται πλέον δεδομένο ότι έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τις συμβατικές κονίες (Koutayas et al 2009). Ειδικά στη ζirkονία οι ρητινώδεις κονίες δίνουν ισχυρότερο δεσμό από τις υαλοϊονομερείς κονίες (Shanin & Kern 2010) και οι ΥΚ με τη σειρά τους ισχυρότερο δεσμό από τις οξυφωσφορικές σε δοκιμή διάτμησης (Uo et al 2006). Παρόλα αυτά φαίνεται ότι και οι συμβατικές κονίες μπορεί να δώσουν υπό προϋποθέσεις καλά αποτελέσματα (Soderholm et al

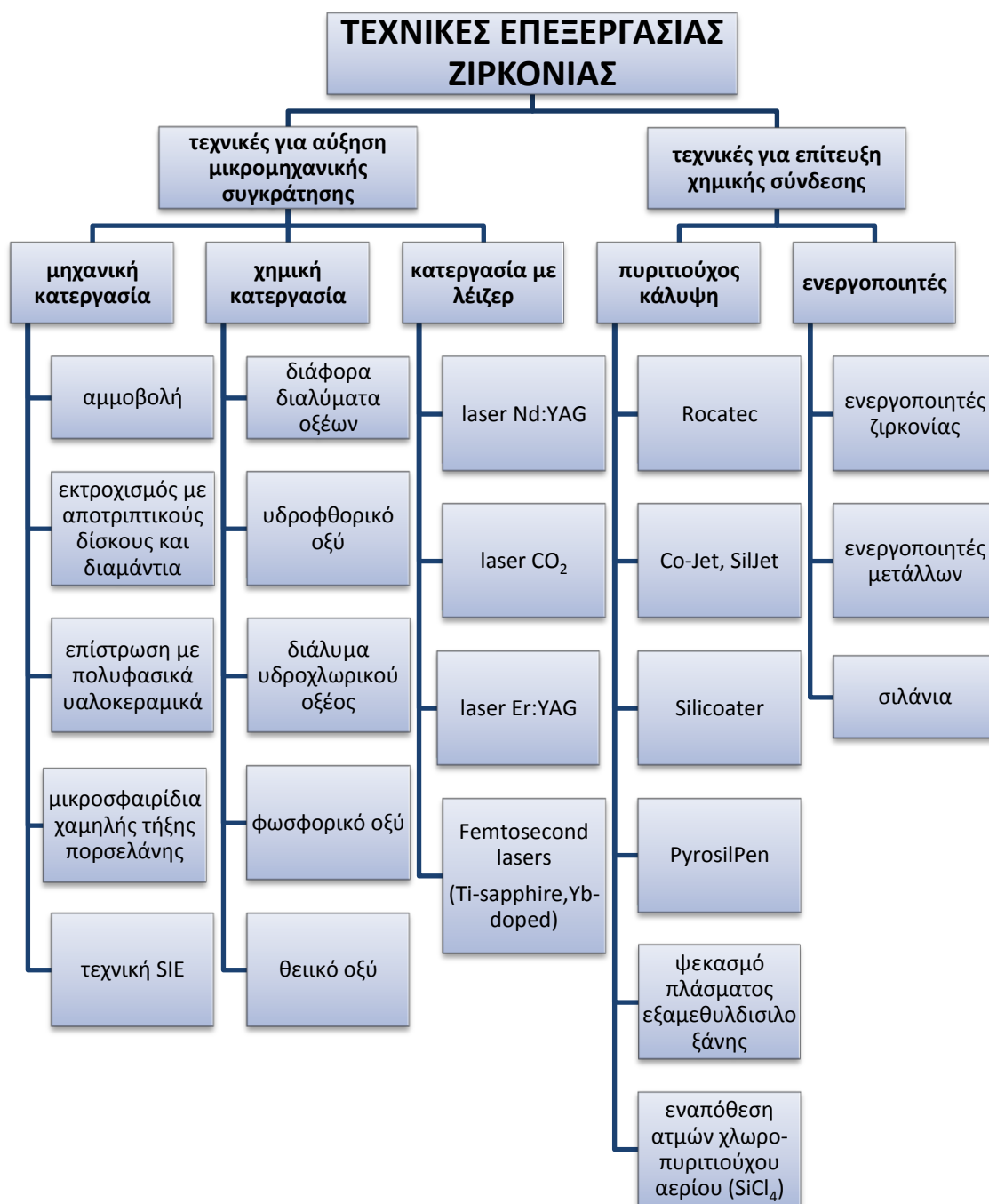
2003). Κατά συνέπεια ένα από τα αντικείμενα έρευνας για τα υψηλής κρυσταλλικότητας κεραμικά και ειδικότερα της ζirkονίας είναι ο προσδιορισμός της πλέον αξιόπιστης τεχνικής για τη βελτίωση της αντοχής δεσμού της συγκόλλησης σε βάθος χρόνου (Manicone et al 2007).

Ιδίως σε περιπτώσεις όπου η μηχανική συγκράτηση του στηρίγματος είναι ελλιπής, η αξιόπιστη συγκόλληση των ρητινωδών κονιών με τη ζirkονία βελτιώνει την οριακή εφαρμογή, μειώνει τη μικροδιείσδυση και αυξάνει τη συγκράτηση (Özcan et al 2008). Συχνά μάλιστα λόγω σχεδιασμού κατασκευής οι αποκαταστάσεις ζirkονίας παρουσιάζουν χαλαρή εφαρμογή και τα πρόσθετα συγκρατητικά μέσα που αξιοποιούνται στις μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις (αύλακες, κιβωτίδια) δεν ενσωματώνονται σε αυτές καθιστώντας αναγκαία την ισχυρή συγκόλληση με τη μέγιστη συγκρατητική ικανότητα (Qeblawi et al 2010).

Τα περισσότερα ερευνητικά στοιχεία που αφορούν στη συγκόλληση είναι εργαστηριακές μελέτες και τα συμπεράσματά τους μπορεί μεν να είναι χρήσιμα για να ενσωματωθούν σε τυχαιοποιημένες κλινικές δοκιμές (RCTs), αλλά δεν μπορούν να προτείνουν μια αξιόπιστη μέθοδο επιλογής. Όμως, με τις εργαστηριακές παρατηρήσεις ελαχιστοποιούνται πολλοί παράγοντες, μελετώνται μεμονωμένες παράμετροι και τα αποτελέσματα βοηθούν σε περισσότερο στοχευμένες μελέτες (Blatz et al 2004). Τα εργαστηριακά πειράματα που εφαρμόζονται είναι δοκιμές εφελκυσμού, διάτμησης, εξώθησης ή παραλλαγή τους. Κάθε τεχνική έχει πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και περιορισμούς και τα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών τεχνικών δεν είναι πάντοτε συγκρίσιμα (Behr et al 2011). Ακόμη κάθε διαφορετικό υλικό ζirkονίας έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας και εσωτερικής δομής, μέγεθος κόκκου, σχήμα, σύνθεση και σκληρότητα. Συνεπώς η επίδραση της οποιασδήποτε επεξεργασίας επιφάνειας πιθανό να μην έχει τα ίδια αποτελέσματα στην επιφάνεια και στην αντοχή της συγκόλλησης σε διαφορετικά υλικά ζirkονίας και δεν είναι σωστό να γενικεύονται συμπεράσματα από την επεξεργασία ενός τύπου υλικού ζirkονίας για τους υπόλοιπους (Qeblawi et al 2010).

Το γεγονός ότι έχουν δοκιμαστεί πολλές τεχνικές επεξεργασίας της επιφάνειας της ζirkονίας δείχνει την αδυναμία ομοφωνίας μεταξύ των ερευνητών για την πλέον αποτελεσματική και κατάλληλη τεχνική (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Ταξινόμηση Μεθόδων Επεξεργασίας Επιφανειών Ζιρκονίας



1. Κατεργασίες για αύξηση τραχύτητας και μικρομηχανικής συγκράτησης

Η αμμοβολή είναι μία τεχνική η οποία έχει πολλές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα είναι μια κατεργασία μεταλλικής επιφάνειας, η οποία βελτιώνει την ποιότητά της καθώς την απαλλάσσει από οξειδώσεις και άλλες ορατές αποθέσεις. Η αμμοβολή πολύ συχνά συνιστά μια διαδικασία προετοιμασίας μιας μεταλλικής επιφάνειας πριν τη βαφή της. Η καλή εφαρμογή των επάλληλων στρωμάτων των χρωμάτων, ή οποιωνδήποτε επιφανειακών επικαλύψεων (π.χ. ρητίνες) επί της επικαλυπτόμενης μεταλλικής επιφάνειας επηρεάζεται καθοριστικά από την καθαρότητα της επικαλυπτόμενης επιφάνειας. Είναι προφανές ότι οι περιπτώσεις στις οποίες επιλέγεται να αμμοβοληθεί ένα μεταλλικό αντικείμενο είναι εκείνες κατά τις οποίες το αντικείμενο αυτό, κατά τη βιομηχανική του χρησιμοποίηση, προβλέπεται να υποστεί σημαντική επιφανειακή φθορά (π.χ. χημική ή μηχανική διάβρωση), είτε σαν λειτουργικό τμήμα μιας μηχανής, είτε σαν εκτεθειμένο τμήμα ενός δικτύου (π.χ. σωληνώσεις, <http://www.metadosi-ischios.gr/article.php?ID=51>).

Η πρώτη αμμοβολή ως διαδικασία πήρε επίσημη ευρεσιτεχνία το 1870, όταν ο Benjamin Tilghman εξέλιξε μία συσκευή για να καθαρίζει βαμμένες και σκουριασμένες επιφάνειες. Το 1904, ο Thomas Pangborn εξέλιξε την ιδέα του Tilghman ενσωματώνοντας τον συμπιεσμένο αέρα στην αποτριπτική άμμο για να καθαρίζει μεταλλικές επιφάνειες. Εκτοξεύοντας μικρά κομμάτια λειαντικού στην επιφάνεια με υψηλή ταχύτητα απομακρύνονται επιφανειακές προσμίξεις δημιουργώντας μια λεία επιφάνεια πάνω στην οποία μπορεί να τοποθετηθεί ένα νέο στρώμα βαφής (<http://www.wisegeek.com/what-is-sandblasting.htm>).

Στην οδοντοτεχνική η αμμοβολή με οξείδια αλουμίνας ή πλαστικά οξείδια έχει αρκετές εφαρμογές. Εφαρμόζεται τόσο σε μέταλλα όσο και σε κεραμικά και σε ορισμένες περιπτώσεις στη σύνδεση μετάλλων και πολυμερών με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα (Nabadalung et al 1998). Στην οδοντιατρική εφαρμόζεται σε σκληρούς οδοντικούς ιστούς (αδαμαντίνη, οδοντίνη, Hegde & Katavkar 2010). Η προετοιμασία με αμμοβολή προτείνεται για την εκτράχυνση της επιφάνειας της ζirkονίας καθώς μπορεί να αυξήσει τις μηχανικές ενδοσυναρμογές (mechanical interlocks) και τη συνολική επιφάνεια προς συγκόλληση (Kern & Wegner 1998). Η προεργασία της επιφάνειας ζirkονίας με αμμοβολή (sandblasting) αναφέρεται ως μέθοδος αναφοράς σε πολλές ερευνητικές εργασίες (Della Bonna et al 2007). Η εφαρμογή της προκαλεί φυσικοχημικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν την επιφανειακή

ενέργεια και την ικανότητα διαβροχής (Amaral et al 2006). Οι παράμετροι που μεταβάλλονται στην τεχνική της αμμοβολής με κόκκους αλουμίνας είναι το μέγεθος του κόκκου (25-250 μm), η πίεση (0,05-0,45 MPa, Yang et al 2010), η απόσταση από το δοκίμιο (5-20 mm) ο χρόνος αμμοβολής (5-30 s) και η γωνία εκτόξευσης (Akgungor et al 2008, Amaral et al 2008). Τέλος υπάρχει εναλλακτική τεχνική αμμοβολής με συσκευές που μπορούν να λειτουργήσουν στο χώρο της οδοντιατρικής έδρας αντί για το εργαστήριο (Özcan et al 2008).

Συγκρίνοντας τη μικρομηχανική συγκράτηση της επιφάνειας ζirkονίας που επιτυγχάνεται σε αμμοβολή με μικρούς (25 μm , 50 μm) ή μεγαλύτερους κόκκους (110 μm) δε φάνηκε να υπάρχει διαφορά (Gomes et al 2013, Valentino et al 2012), παρά το γεγονός ότι διαφοροποιείται η τραχύτητα (Tsuo et al 2006). Έχει αναφερθεί ότι με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων επιτυγχάνεται μεγαλύτερη τραχύτητα στην επιφάνεια ζirkονίας (Tsuo et al 2006) και συνεπώς καλύτερη μικρομηχανική συγκράτηση της κονίας. Όμως δε συμβαίνει πάντα αυτό πιθανότατα λόγω φαινομένων μικρότερης διαβροχής και μεγαλύτερης γωνίας επαφής μεταξύ σιλανίου και βαθιών αυλάκων της επιφάνειας της ζirkονίας μετά από επίδραση μεγάλων (110 μm) κόκκων αλουμίνας (Amaral et al 2006, Özcan et al 2008). Σε άλλη έρευνα δε φάνηκε να έχει ευεργετικό ρόλο η αμμοβολή στη συγκράτηση ούτε στην τραχύτητα στις ζirkονίες Denzir και Procera (Soderholm et al 2003). Υποστηρίζεται ότι η αμμοβολή αυξάνει το ανάγλυφο της επιφάνειας χωρίς να βελτιώνεται η μικρομηχανική συγκράτηση (Della Bona et al 2007). Άλλος ερευνητής παρατήρησε άμβλυνση της επιφανειακής τοπογραφίας αλλά βελτίωση της αντοχής δεσμού με ρητινώδεις κονίες μετά από αμμοβολή με κόκκους 50 μm (Borges et al 2003), ενώ βελτιωμένο δεσμό και μεγαλύτερη κατά βάρος και κατά άτομο αναλογία καθαρού ζirkονίου στην επιφάνεια της ζirkονίας μετά από αμμοβολή 50 μm βρήκαν οι Xie et al (2011). Παράλληλα, με έξι διαφορετικές αυτοαδροποιητικές ρητινώδεις κονίες η επίδραση της αμμοβολής (50 μm) είχε θετική επίδραση στην αντοχή δεσμού (Blatz et al 2010), ενώ με δύο συμβατικές (υαλοϊονομερή και οξυφωσφορική) και μια ρητινώδη (φωσφορικού μονομερούς) καταγράφηκαν ανάλογα αποτελέσματα (Shanin & Kern 2010).

Η επίδραση της αμμοβολής εξαρτάται και από τον τύπο του υλικού της ζirkονίας καθώς βρέθηκε ότι σε δύο διαφορετικά υλικά (Procera και Cercon) στο ένα αυξήθηκε η τραχύτητα ενώ στο άλλο παρέμεινε σταθερή (Calvacanti et al 2009). Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η μέθοδος καθαρισμού των υπολειμμάτων της αμμοβολής στην επιφάνεια ζirkονίας.

Προτείνεται χρήση υπερήχων σε διάλυμα αλκοόλης ή εφαρμογή ρεύματος αέρα ελεύθερου ελαίου (Attia et al 2010). Ανεξάρτητες μεταβλητές που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αμμοβολής συνοψίζονται ως εξής: πίεση, μέγεθος κόκκου, σχήμα κόκκου, γωνία κοπής κόκκων, παρουσία ή απουσία υγρασίας από κόκκους και η γωνία προσβολής. Η κινητική ενέργεια ενός κόκκου καθώς συγκρούεται με την επιφάνεια καθορίζει τη δυνατότητα απόσπασης τμημάτων του υλικού από την επιφάνεια (chipping ability) και είναι ευθέως ανάλογη με τη μάζα και την ταχύτητα του κόκκου, η οποία με τη σειρά της αυξάνεται με τον κύβο της διαμέτρου του (Sen et al 2000). Ακόμη η μείωση της πίεσης κατά την αμμοβολή αν και προκαλεί μικρότερη τραχύτητα στην επιφάνεια της ζirkονίας δε φαίνεται να επηρεάζει μακροπρόθεσμα την αντοχή δεσμού με την προϋπόθεση ότι έχουν χρησιμοποιηθεί συγκολλητικοί ενεργοποιητές επιφάνειας (Kern et al 2009).

Δύο είναι οι κύριοι προβληματισμοί με τη χρήση της αμμοβολής. Η πιθανή δημιουργία μικρορωγμών στην επιφάνεια που λειτουργούν ως εκκινητές ρωγμών στη μάζα του υλικού μειώνοντας έτσι την αντοχή στη θραύση του υλικού και η ενεργοποίηση της μετατροπής φάσης από τετραγωνική σε μονοκλινή ($t \rightarrow m$) στην επιφάνεια της ζirkονίας, η οποία με τη σειρά της μπορεί να προκαλέσει έκπτωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού (Thomson et al 2011, Zhang et al 2006). Εξωγενείς τάσεις όπως αμμοβολή, εκτροχισμός και θερμική γήρανση μπορούν να επιτρέψουν την μετατροπή φάσεων ($t \rightarrow m$) στη ζirkονία (Karakoca & Yilmaz 2009). Για να εξισορροπηθεί η δράση των μικρορωγμών που δημιουργούνται από επιθετική αμμοβολή χρειάζεται μια συμπιεστική επιφανειακή δύναμη, την οποία εμφανίζουν τα Υ-TZP λόγω μετατροπής φάσης και επιφανειακού όγκου (Green et al 1989). Παρόλα αυτά δε φαίνεται να είναι αρκετή για να αντிரροπήσει την μείωση αντοχής από τις μικρορωγμές (Zhang et al 2006). Για το λόγο αυτό κάποιοι κατασκευαστές προτείνουν την θέρμανση μετά την αμμοβολή για την αντίστροφη ($m \rightarrow t$) μετατροπή φάσεων (Kitayama et al 2009). Προτείνεται ακόμη η αμμοβολή να γίνεται πριν την τελική σύντηξη της ζirkονίας ώστε να αποφεύγονται οι αρνητικές συνέπειές της (Moon et al 2011). Η έλλειψη κλινικών μελετών σχετικών με την επίδραση της αμμοβολής στη μακροβιότητα του υλικού είναι η αιτία που κάποιοι κατασκευαστές δεν τη συνιστούν ή επιτρέπουν χρήση κόκκου αλουμίνας μέχρι 50 μm (Magne et al 2010). Αντίθετα, η επίδραση της αμμοβολής με 30 μm φαίνεται να βελτιώνει την αντοχή του υλικού στην κόπωση, γιατί από τη μία πλευρά αυξάνει τις συμπιεστικές τάσεις στην επιφάνεια και από την άλλη εξομαλύνει τις αύλακες που δημιουργούνται κατά τον

83

εκτροχισμό του υλικού, οι οποίες λειτουργούν ως σημεία συγκέντρωσης τάσεων (Scherrer et al 2010). Σημαντική μετατροπή φάσης($t \rightarrow m$) φαίνεται να προκαλείται από ισχυρή αμμοβόληση (110 ή 250 μm με πιέσεις 2 ή 4 bar) αυξάνοντας τη μονοκλινή φάση από 2% σε 12-15% σε βάθος $12 \pm 1 \mu\text{m}$ (Chintapalli et al 2013).

Άλλοι ερευνητές χρησιμοποίησαν αμμοβολή με κόκκους αλουμίνας με επικάλυψη διοξειδίου του πυριτίου με σκοπό την αύξηση συγκέντρωσης πυριτίου στην επιφάνεια της ζirkονίας για να αυξηθεί ο δεσμός με τις ρητινώδεις Bis-GMA και κονίες που περιέχουν MDP (Amaral et al 2006, D'Amario et al 2010, Ozcan & Vallittu 2003). Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο κίνδυνος επιμόλυνσης της επιφάνειας από το εργαστήριο στην κλινική εφαρμογή (Özcan et al 2008). Στα περισσότερα ερευνητικά φαίνεται να υπερέχει η συγκεκριμένη τεχνική σε σχέση με την απλή αμμοβόληση (Kern et al 1998, Kim et al 2005, Tsukakoshi et al 2008) -ειδικά όταν ακολουθείται σιλιανοποίηση ή τουλάχιστο να δίνει παρόμοιες αντοχές δεσμού (Kümbuloglu et al 2006). Ακόμη και σε πειραματική διάταξη με άξονες ζirkονίας φαίνεται βελτίωση του δεσμού (Xible et al 2006). Μία εναλλακτική τεχνική χρησιμοποιεί κόκκους διαμαντιού 1-3 μm αντί για αλουμίνα και επιτυγχάνει μεν αύξηση της τραχύτητας στη ζirkονία, με σημαντική απώλεια όγκου του υλικού από την επιφάνεια (Sen et al 2000).

Η τεχνική της αμμοβολής έχει δοκιμαστεί σαν προετοιμασία της επιφάνειας του σκελετού της ζirkονίας για να υποδεχθεί το επικαλυπτικό υλικό με αντικρουόμενα αποτελέσματα στην αντοχή δεσμού πυρήνα-επικαλυπτικής πορσελάνης (Mosharraf et al 2011, Kim et al 2011). Γενικά η χρήση της αμμοβολής για προετοιμασία της επιφάνειας συγκόλλησης αποτελεί την πιο συνήθη ενδεικνυόμενη μέθοδο για βελτίωση του δεσμού με τις ρητινώδεις κονίες. Αν και έρευνες δείχνουν ότι εμφανίζεται κάποιου βαθμού μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του Y-TZP, το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από την επιθετικότητα της αποτριπτικής τεχνικής (μεγάλοι κόκκοι, χρόνος, πίεση) (Calvacanti et al 2009). Αντίθετα αντενδείκνυται η χρήση της στα κεραμικά αστρίου λόγω του υψηλού βαθμού αποτριβής και της μεγάλης απώλειας μάζας που προκαλείται (Kosmac et al 1999).

Εκτροχισμός με αποτριπτικούς δίσκους και διαμάντια

Μία ακόμα μηχανική επεξεργασία αποτελεί η προσπάθεια εκτράχυνσης της επιφάνειας ενισχυμένων κεραμικών με αποτριπτικούς δίσκους SiC σε διαφορετικές αδρότητες ή ακόμη και με τραχειά διαμάντια (Thomson et al 2011). Το βασικό μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι και πάλι η πιθανή δημιουργία μικρορωγμών στην επιφάνεια. Γενικά ο εκτροχισμός της ζirkονίας λόγω της υψηλής σκληρότητας πρέπει να γίνεται με διαμάντια με διάμετρο κόκκου 120-150 μm τουλάχιστον ή ακόμη καλύτερα με 200 μm και είναι πιο αποτελεσματικός με διαμάντια μεγάλης διαμέτρου (1,5-1,7 mm, Ohkuma et al 2011). Παλαιότερα δοκιμάστηκε ο εκτροχισμός με αδρόκοκκο διαμάντι ως μέθοδος προεργασίας της επιφάνειας ο οποίος έδωσε τραχύτερη επιφάνεια σε σχέση με άλλες τεχνικές και μια μικρή βελτίωση στην αντοχή δεσμού (Derand et al 2000). Γενικά η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται και δε συμπεριλαμβάνεται στα περισσότερα ερευνητικά πρωτόκολλα καθώς είναι έντονα αφαιρετική, μη ελεγχόμενη και δύναται να αλλοιώσει την επιφάνεια ζirkονίας (Derand et al 2000). Έχει δοκιμαστεί εκτροχισμός της ζirkονίας με 100 μm διαμάντι σε τρία διαφορετικά υλικά ζirkονίας, όπου μόνο σε ένα αύξησε σημαντικά την τραχύτητα (R_a : 0,373 $\rightarrow$ 1,07) (Karakoca et al 2009), όπως επίσης και 90 μm διαμάντι για προετοιμασία επιφάνειας για την κεραμική κάλυψη με αρνητικά αποτελέσματα στο δεσμό ζirkονίας-επικαλυπτικού κεραμικού (Mosharraf et al 2011). Τέλος, ο εκτροχισμός με καταιονισμό νερού και περιστροφικό ευθύ διαμάντι κόκκου 30 μm σε συνδυασμό με σιλάνιο ή primer ζirkονίας έδωσε βελτιωμένο δεσμό (Qeblawi et al 2010).

Εναλλακτικές τεχνικές

Στην προσπάθεια να αυξηθεί το πορώδες της επιφάνειας κινήθηκαν οι τεχνικές επικαλύψεων με μικροσφαιρίδια πορσελάνης χαμηλής θερμοκρασίας τήξης (Derand et al 2005) και η τεχνική SIE (Selective Infiltration Etching, Casucci et al 2009). Στην πρώτη περίπτωση ένας πολτός μικροσφαιριδίων επικαλύπτει την επιφάνεια ζirkονίας και τοποθετείται σε φούρνο. Με τον τρόπο αυτόν αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας του ζirkονίου επιτρέποντας μεγαλύτερη μικρομηχανική συγκράτηση. Επίσης η παρουσία πυριτίου στην επιφάνεια επιτρέπει και τη σιλανοποίηση πριν τη συγκόλληση (Derand et al 2005, Kitayama et al 2009). Έτσι αυξήθηκε η αντοχή δεσμού σε σύγκριση με τις σιλανοποιημένες ή άθικτες επιφάνειες ζirkονίας (Derand et al 2005). Παραλλαγή αυτής αναφέρεται ως INT και

φαίνεται να αυξάνει το δεσμό, μετά από αμμοβολή (70 μm) και σιλανοποίηση (Kitayama et al 2009). Ακόμη επιστρώσεις από πολυφασικά υαλοκεραμικά έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα η επικάλυψη με διπυριτικό λίθιο και υλικό εφυάλωσης πάχους 50 μm έδωσε καλύτερο δεσμό από την αμμοβολή ή την επίστρωση με υδροξυαπατίτη (Ntala et al 2010).

Στην δεύτερη περίπτωση (τεχνική SIE) χρησιμοποιείται η αρχή της ωρίμανσης και διάχυσης των κόκκων που προκαλείται από την αύξηση θερμοκρασίας για να μετατραπεί μια λεία επιφάνεια σε όμοια υψηλής συγκράτησης (Abouselib et al 2007). Ο παράγοντας επικάλυψης –με κύριο στοιχείο το πυρίτιο- με όπτηση και ψύξη επικάθεται στην επιφάνεια της ζirkονίας. Διεισδύει μεταξύ των κρυστάλλων ζirkονίας, και στη συνέχεια με έκπλυση με υδροφθορικό οξύ επιλεκτικά διαλυτοποιείται, αφήνοντας κενούς χώρους σε τριών δίκτυο διαστάσεων στην επιφάνεια και με αυτόν τον τρόπο αυξάνει το μεταξύ των κόκκων πορώδες της επιφάνειας. Έτσι επιτρέπει καλύτερη διείσδυση και αύξηση της μικρομηχανικής συγκράτησης της κονίας (Abouselib et al 2008). Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι είναι επιλεκτική γιατί αφορά μόνο τους επιφανειακούς κόκκους που βρίσκονται σε επαφή με το διηθημένο γυαλί. Πάντως φαίνεται να υπερέχει σε αντοχή δεσμού σε σχέση με την αμμοβολή 50 μm ή 110 μm όταν χρησιμοποιείται ρητινώδης κονία με MDP (Abouselib et al 2007, Casucci et al 2011) και η υπεροχή αυτή διατηρείται ακόμη και μετά από δύο έτη τεχνητής γήρανσης (Abouselib 2011). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται εξωτερική μηχανική τάση, δε χάνεται υλικό ή εξωτερική δομή και το δίκτυο συγκράτησης είναι σε τρεις διαστάσεις (Abouselib et al 2007). Το 3-μεθακρυλ-οξυπροπυλτριμεθοξυ σιλάνιο (γ -MPS) φαίνεται να υπερέχει έναντι άλλων σιλανίων σε συνδυασμό όμως με την τεχνική της επιλεκτικής διήθησης αδροποίησης της ζirkονίας (SIE, Abouselib et al 2008). Σε συνδυασμό με την τεχνική SIE δοκιμάστηκαν τέσσερα διαφορετικά σιλάνια και βρέθηκε να ενισχύουν το δεσμό με τις ρητινώδεις κονίες χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, αλλά με σοβαρή μείωση του δεσμού μετά την παραμονή των δοκιμών για ενενήντα ημέρες στο νερό (Abouselib et al 2009).

Η μέθοδος Nobelbond αποτελεί παρόμοια τεχνική και αφορά τα προϊόντα της εταιρείας Nobel Biocare, όπου γίνεται σύντηξη μιας πορώδους κεραμικής επίστρωσης αποτελούμενης από πολύ σκόνης ζirkονίας με παράγοντα πορώδους στην εκτροχισμένη

ζirkονία. Στη συνέχεια ο παράγοντας εξαχνώνεται αφήνοντας μια πορώδη επιφάνεια που επιτρέπει τη διείσδυση ρητίνης (Jenivikar et al 2010, Magne et al 2010). Στην επιφάνεια αυτή η επίδραση της αμμοβολής έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή δεσμού (Phark et al 2009).

Χημικοί παράγοντες για αύξηση μικρομηχανικής συγκράτησης

A) Υδροφθόριο (HF)

Ο βασικός προβληματισμός που προκύπτει είναι ο τρόπος που πρέπει να γίνει η επεξεργασία της εσωτερικής επιφάνειας πριν την τελική συγκόλληση. Η εξαιρετικά υψηλή κρυσταλλικότητα του πυρήνα ζirkονίας με υαλώδη φάση <1% (Özcan & Vallitu 2003) αλλά και η χαμηλή περιεκτικότητά του σε διοξείδιο του πυριτίου (Akgungor et al 2008), τον καθιστά πρακτικά ανεπηρέαστο στην επεξεργασία με υδροφθορικό οξύ (Özcan & Vallitu 2003), καθώς δεν βελτιώνεται η αντοχή δεσμού συγκόλλησης με τη συγκεκριμένη τεχνική. Η χρήση υδροφθορικού οξέος σε άλλα ολοκεραμικά συστήματα που περιέχουν μεγάλο ποσό υαλώδους φάσης αποτελεί τεχνική επιλογής για την προεργασία της επιφάνειας πριν την συγκόλληση, γιατί επιλεκτικά διαλυτοποιεί υαλώδη και κρυσταλλικά συστατικά της επιφάνειας του κεραμικού παράγοντας μια ανώμαλη και πορώδη επιφάνεια που διευκολύνει την διείσδυση της κόνιας στις επιφάνειες μικρομηχανικής συγκράτησης του κεραμικού (Özcan & Vallitu 2003). Η επιφάνεια συνεπώς των υαλοκεραμικών επηρεάζεται από την παρουσία του HF, εκτίθενται περισσότερα οξείδια πυριτίου και αυξάνεται η τραχύτητα της (Amaral et al 2008).

Γενικά η επίδραση υδροφθορικού οξέος (HF) αυξάνει το εμβαδό της επιφάνειας και την ικανότητα διαβροχής των κεραμικών μεταβάλλοντας την επιφανειακή ενέργεια και την αντοχή δεσμού με ρητίνες (Della Bona et al 2007). Όμως στα υψηλής κρυσταλλικότητας κεραμικά (αλουμίνια, ζirkονία) δεν προκαλεί σημαντικές τοπογραφικές μεταβολές της επιφάνειας μειώνοντας τελικά την ισχύ δεσμού με τις ρητινώδεις κόνιες (Della Bona et al 2002).

Σε αρκετές έρευνες πάντως φαίνεται ότι το HF δεν ενισχύει τη συγκράτηση της κόνιας και ως εκ τούτου την αντοχή δεσμού σε κεραμικά αλουμίνια ή ζirkονίας (Della Bonna et al 2007, Derand & Derand 2000). Σύμφωνα μάλιστα με τους Della Bona et al (2002) η διαφορά

στη μικροδομή και τη σύσταση των κεραμικών καθορίζει την ανάπτυξη μικρομηχανικής συγκράτησης μετά την επίδραση του HF. Θεωρούν ότι η χημική αντίδραση ορισμένων μονοφασικών υλικών εξαρτάται από τον κρυσταλλικό προσανατολισμό τους. Στα πολυκρυσταλλικά υλικά τα χαρακτηριστικά της αδροποίησης ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του κρυστάλλου. Τα άτομα στις άκρες των κρυστάλλων είναι περισσότερο χημικά ενεργά και διαλύονται ταχύτερα από αυτά που βρίσκονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου, οδηγώντας στο σχηματισμό μικρών αυλάκων στα όρια των κρυστάλλων μετά την επίδραση οξέων. Στα υψηλής αντοχής κεραμικά η δράση του HF δεν είναι αποτελεσματική λόγω της χαμηλής ποσότητας υαλώδους φάσης (Della Bona et al 2007). Η αύξηση στην αντοχή δεσμού ζirkονίας με ρητινώδεις κονίες μετά από εφαρμογή HF δεν είναι στατιστικά σημαντική και ενδεχομένως οφείλεται στην αύξηση της διαβροχής στην κεραμική επιφάνεια (Ural et al 2010). Πρόσφατα μια προσπάθεια εκτράχυνσης της επιφάνειας της ζirkονίας με υψηλότερη συγκέντρωση HF και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (40% για 210s) έδειξε αυξημένη διατμητική δύναμη σε σχέση με ομάδα ελέγχου. Είναι ένα νέο στοιχείο για περαιτέρω διερεύνηση (Menani et al 2014).

Η δράση του HF στηρίζεται στην αντίδραση με το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 σύμφωνα με τη χημική αντίδραση $6\text{H}_2\text{F}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ και με αυτό τον τρόπο διασπά επιφανειακούς κόκκους πυριτίου. Τα πυριτικά παράγωγα φεύγουν με έκπλυση νερού (Borges 2003), αφήνοντας κενές θέσεις στην επιφάνεια του κεραμικού (Janda et al 2003).

B) Άλλα οξέα

Έχοντας υπόψη τη μεταλλική φύση του καθαρού ζirkονίου (Zr) ορισμένοι ερευνητές υπέθεσαν ότι οι επεξεργασίες επιφάνειας που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη τροποποίηση επιφάνειας μετάλλων και κραμάτων ενδεχομένως να είναι χρήσιμες και αποτελεσματικές σε επιφάνειες σκελετών στεφανών ή γεφυρών ζirkονίας. Μία από αυτές που χρησιμοποιήθηκε για την αδροποίηση των μεταλλικών πτερυγίων γεφυρών τύπου Maryland δοκιμάστηκε και στη ζirkονία. Η τεχνική αυτή δημιουργούσε τραχύτερη επιφάνεια και βελτίωνε τη συγκράτηση της κονίας. Το κύριο στοιχείο της τεχνικής είναι το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) που αποτελείται από 800 ml μεθανόλης, 200 ml HCl, 2g χλωριούχο σίδηρο (FeCl_2), το οποίο θερμαίνεται έως τους 100°C και μέσα στο οποίο γίνεται η εμβάπτιση του μετάλλου ή της ζirkονίας για χρόνους 10, 30, 60 min. Η εφαρμογή του διαλύματος HCl

88

προκαλεί αλλαγές στην επιφάνεια της ζirkονίας και σημαντική αύξηση της τραχύτητας (Casucci et al 2009, Abu-Eittah 2012). Η δράση του είναι βασικά ελεγχόμενη διαδικασία διάβρωσης. Προκαλεί χημική διάλυση των επιφανειακών κόκκων στην επιφάνεια της ζirkονίας, μεγαλώνοντας τα όρια των κόκκων μέσα από επιλεκτική αφαίρεση των λιγότερο σταθερών και υψηλής ενέργειας περιφερειακών ατόμων. Ο βαθμός αδροποίησης εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Σύμφωνα με τους Cassuci και συν. Διάλυμα HCl και Fe₂Cl₃ για 30 min ενισχύει το δεσμό με ρητινώδη κονία καλύτερα από την τεχνική της αμμοβολής (Casucci et al 2011). Έχει δοκιμαστεί επίσης διάλυμα οξαλικού και υδροχλωρικού οξέος 4:1 στους 95°C για 4 ημέρες σε δοκίμια ζirkονίας χωρίς βελτίωση δεσμού με τη ρητινώδη κονία (Lohbauer et al 2008).

Άλλα όξινα διαλύματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για αδροποίηση είναι το φωσφορικό (H₃PO₄) και το θειϊκό οξύ (H₂SO₄), τα οποία βρέθηκε να αυξάνουν τις τιμές των ελεύθερων υδροξυλίων (OH⁻) στην επιφάνεια της ζirkονίας, κάτι που δεν ισχύει για το αλκαλικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH 15M). Ειδικότερα το διάλυμα θειϊκού οξέος με υπεροξείδιο του υδρογόνου (Piranha solution) φαίνεται να έχει θετική επίδραση στο δεσμό ζirkονίας με ρητινώδη κονία (Lohbauer et al 2008). Το συγκεκριμένο διάλυμα είναι έντονα διαβρωτικό και οξειδωτικό και χρησιμοποιείται ως παράγοντας καθαρισμού και υδροξυλίωσης επιφανειών (Lohbauer et al 2008). Το φωσφορικό οξύ είναι μεν χρήσιμο για την απομάκρυνση παραγόντων επιμόλυνσης (σάλιο, σιλικόνη) από την επιφάνεια της ζirkονίας (Yang et al 2008), χωρίς να αφαιρεί πλήρως τα υπολείμματα σιλικόνης αποκαλυπτικών παστών από την κεραμική επιφάνεια. Σε συνδυασμό μάλιστα με καταιονισμό νερού μειώνει την επιφανειακή ενέργεια της ενεργοποιημένης κεραμικής επιφάνειας και οδηγεί σε μείωση της αντοχής του δεσμού με ρητινώδεις κονίες, αλλά το συγκεκριμένο αποτέλεσμα χρειάζεται περαιτέρω έρευνα (Yang et al 2008). Το φωσφορικό οξύ αντιδρά με την επιφάνεια της ζirkονίας και εμποδίζει τη συγκόλληση φωσφορικών μονομερών όπως το MDP, μειώνοντας την ισχύ συγκόλλησης με ρητινώδεις κονίες ή ενεργοποιητές ζirkονίας (Kweon & Hakansson 2006). Γιαυτό έχουν παραχθεί νέα σκευάσματα για καθαρισμό επιφανειών ζirkονίας αραιά διαλύματα NaOH ώστε να μην τοποθετείται ορθοφωσφορικό οξύ.

Lasers

Τα lasers είναι μία σχετικά πρόσφατη τεχνολογία στην οδοντιατρική μέσω της οποίας οι ερευνητές αναζητούν μεθόδους για απαλοιφή των μειονεκτημάτων άλλων παλαιότερων τεχνικών. Τα τελευταία χρόνια έχουν δοκιμαστεί και για την αποκοπή σκληρών οδοντικών ουσιών καθώς και για ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών (Colluzi 2003). Μία από αυτές είναι και η αξιοποίηση των lasers για την βελτίωση δεσμού των ενισχυμένων κεραμικών με τις ρητινώδεις κονίες. Πειραματικά αρκετοί τύποι των lasers έχουν χρησιμοποιηθεί από τους ερευνητές για το σκοπό αυτό (Sprohr et al 2008, Ersu et al 2009, Calvacanti et al 2009).

Τα κεραμικά δεν απορροφούν αποτελεσματικά ορισμένα μήκη κύματος όπως αυτό του laser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$). Για να αυξηθεί η απορρόφηση ενέργειας πρέπει να τοποθετηθεί σκόνη γραφίτη στην κεραμική επιφάνεια. Κατά την εφαρμογή του laser ο γραφίτης αφαιρείται από την επιφάνεια με μικροεκρήξεις (Sprohr et al 2008). Στηριζόμενοι σε ευρήματα όπου η δράση του laser Nd:YAG είχε ανάλογη δράση με το HF σε κεραμικό αστρίου, αυξάνοντας τις επιφανειακές ανωμαλίες και την πρόσφυση των συνθέτων ρητινών (Li & White 2000), οι Sprohr et al (2008) και οι Da Silveira et al (2005) παρατήρησαν τη θετική συμβολή του Nd:YAG μετά από αμμοβολή ($50\text{ }\mu\text{m}$) και σιλιανοποίηση στην αντοχή δεσμού σε υλικό πυρήνα In-Ceram Zirconia (ZTA). Με μελέτη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM παρατηρήθηκε αφαίρεση υλικού από την επιφάνεια λόγω των μικροεκρήξεων που προκάλεσε το λέιζερ και κατά συνέπεια δημιουργία κενών. Επίσης φάνηκε διάχυση και τήξη της επιφανειακής στιβάδας ακολουθούμενη από πήξη δημιουργώντας μια λεία σαν κυψέλη επιφάνεια (Da Silveira et al 2005, Sprohr et al 2008). Όταν η θερμοκρασία ξεπερνάει τοπικά το σημείο τήξης (2700°C) η επιφάνεια διαστέλλεται και άμεσα συστέλλεται κατά την στερεοποίηση. Οι δημιουργούμενες τάσεις από τη μεταβολή θερμοκρασίας εξηγούν τις ρωγμές της κεραμικής επιφάνειας (Paranhos et al 2011). Οι ρυθμίσεις του Nd:YAG στηρίχθηκαν σε παλαιότερη έρευνα στο In-Ceram Alumina (Da Silveira 2005). Πιο αποτελεσματική ρύθμιση φαίνεται να είναι τα 2W όπου δημιουργούνται επιφανειακές φυσαλιδώδεις δομές και ασυνήθιστες μικρορωγμές, χωρίς όμως να βελτιώνει την αντοχή δεσμού (Akyil et al 2010). Πάντως τα Y-TZP θεωρούνται κατάλληλο υπόστρωμα για το συγκεκριμένο laser λόγω της υψηλής τους σκληρότητας και του χαμηλού συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (Minimazato 1990). Σύμφωνα με τον Paranhos (2011) το laser Nd:YAG βελτίωσε και την τραχύτητα και την αντοχή δεσμού, αλλά το σημείο

εφαρμογής του άφησε μια ασημί χροιά. Παρόμοια αποτελέσματα οι Akin και συν. για την αντοχή δεσμού σε διάτμηση (Akin et al 2011), όπως και οι Usumez και συν. (2013) που βρήκαν παρόμοια αποτελέσματα σε άλλες ρυθμίσεις (200 mJ, 10 Hz, 180 ms και 320 ms) στην τραχύτητα και σε αντοχή στη διάτμηση, μέτρησαν όμως μεγάλη αύξηση της μονοκλινούς φάσης στην επιφάνεια (26,5 και 30,5%). Οι επιφανειακές ρωγμές, η αμαύρωση της επιφάνειας και η ελάττωση της συγκέντρωσης οξυγόνου στην επιφάνεια της ζirkονίας καθώς και η έκπτωση των μηχανικών αντοχών του υλικού που παρατηρούνται κατά τη χρήση του Nd:YAG για συγκόλληση σκελετών Y-TZP και ZTA το καθιστούν ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη διαδικασία (Noda et al 2010). Σε περίπτωση συνδυασμού αμμοβολής με laser φαίνεται το Nd:YAG να βελτιώνει το δεσμό γιατί δεν καταστρέφει την υποκείμενη επεξεργασία με αμμοβολή και ο συνδυασμός laser και αμμοβολή έδωσε μεγαλύτερη τραχύτητα από την επεξεργασία μόνο με το laser (Akyil et al 2010), αν και οι Paranhos (2011) και συν βρήκαν μεγαλύτερη τραχύτητα μόνο με laser χωρίς την εφαρμογή γραφίτη.

Το laser CO₂ είναι κατάλληλο για τα κεραμικά γιατί το μήκος κύματος εκπομπής (emission wavelength) που διαθέτει (2,3-10,6 μm) απορροφάται από το κεραμικό. Κατά τη χρήση του σε κεραμική επιφάνεια εμφανίζονται κογχοειδή δάκρυα τυπικό αποτέλεσμα της επιφανειακής θέρμανσης. Αυτά πιστεύεται ότι αυξάνουν την μικρομηχανική συγκράτηση. Σε πειραματική μελέτη των Ersu και συν. βρέθηκε καλύτερος δεσμός με laser πιθανότατα λόγω των μικρορωγμών που δημιουργήσαν περιοχές με συγκρατητική ικανότητα (Ersu et al 2009). Παρόλα αυτά η τραχύτητα δε φάνηκε να επηρεάστηκε σημαντικά με CO₂. Σε ρύθμιση 4 W για 50 s φαίνεται όμως να δημιουργείται τραχιά επιφάνεια με κενά και εμφάνιση λεπιδωτών πλακών και να βελτιώνεται ο δεσμός με ρητινώδεις κονίες (Akyil et al 2010), όπως επίσης και στα 3 W με διαφορετικές ρυθμίσεις (Ural 2010). Στα 4,5 W για 60 s οι Stubiger και συν. (2008) παρατήρησε μεγαλύτερη τραχύτητα και βάθος αυλάκων. Στη ρύθμιση των 5 W δημιουργούνται πολύ περισσότερες και ευρύτερες ρωγμές από το Nd:YAG. Οι Ural και συν. μετρώντας σε ισχύ από 2 έως 5 W βρήκαν καλύτερη αντοχή στη διάτμηση στα 2 W και χαμηλότερες τιμές στα 5 W (Ural et al 2012). Το laser CO₂ απελευθερώνει περισσότερη ενέργεια από το Nd:YAG λόγω παχύτερης δέσμης ακτίνων (1 mm vs 320 μm), και ίσως να αποτελεί αιτία που δεν μπορεί να προκαλέσει ένα λεπτό συγκρατητικό δίκτυο στην επιφάνεια της ζirkονίας (Paranhos et al 2011). Πρόσφατα σε έρευνα το laser CO₂ βελτίωσε τόσο την τραχύτητα (Ra: 0,196→0,98 μm) όσο και το δεσμό ζirkονίας-πορσελάνης (Liu et al 2013).

Το Er:YAG laser έχει μήκος κύματος που συμπίπτει με τη μέγιστη απορρόφηση από το νερό και απορροφάται καλά από τα υδροξύλια του υδροξυαπατίτη (Calvacanti et al 2009). Αφαιρεί κόκκους με μικροεκρήξεις και με εξάτμιση μια διαδικασία που ονομάζεται αποκόμιση (ablation). Χρησιμοποιείται για διάφορες κλινικές χρήσεις στην οδοντιατρική (αφαίρεση τερηδόνας, παρασκευή κοιλότητας κλπ, Pellagalli et al 1997), αλλά η δράση του στα υψηλής αντοχής κεραμικά δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά (Calvacanti et al 2009). Η επίδραση του laser Er:YAG στην τραχύτητα δυο κεραμικών Y-TZP μελετήθηκε σε σχέση με την αμμοβολή. Η κάλυψη της επιφάνειας ζirkονίας με γραφίτη κρίνεται απαραίτητη για την απορρόφηση ενέργειας, αν και εναλλακτικά προτείνεται η σκόνη υδροξυαπατίτη (Calvacanti et al 2009). Σε υψηλές ρυθμίσεις (στα 600 mJ) υπήρχε εκτεταμένη καταστροφή υλικού αλλά αυξημένη τραχύτητα, ενώ σε χαμηλές (200 ή 400 mJ) τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά της αμμοβολής (Calvacanti et al 2009). Επίσης το laser προκάλεσε χρωματική αλλοίωση στις επιφάνειες της ζirkονίας σε επίπεδο οπτικού μικροσκοπίου ενώ στο SEM παρατηρήθηκαν λείες επιφάνειες που περιβάλλονται από επιφανειακές ρωγμές η ένταση των οποίων αυξανόταν ανάλογα με την ισχύ του laser (energy intensity). Στις υψηλές ρυθμίσεις (400, 600 mJ) παρατηρήθηκε τήξη των επιφανειακών στρωμάτων της ζirkονίας, εκσεσημασμένη απώλεια μάζας και παρουσία ορισμένων βαθιών ρωγμών (Calvacanti et al 2009). Σε διαφορετική ρύθμιση (150 mJ, 1 W, LP για 20 s) το Er:YAG βελτίωσε το δεσμό και έδωσε μεγαλύτερη αντοχή στη μικροδιείσδυση (Akin et al 2011 & 2012). Ενδιαφέρον εύρημα είναι το γεγονός ότι το laser αυτό αυξάνει την τραχύτητα με διαφορετικό μηχανισμό, πιθανά από την επικάθιση των τριμμάτων υλικού που προήλθαν από τις μικροεκρήξεις που προκαλεί το laser στην επιφάνεια της ζirkονίας (Calvacanti et al 2009). Σύμφωνα με τον Akyil (Akyil et al 2010) στα 2W είχαμε τραχύτητα ανάλογη της επεξεργασίας με αμμοβολή και αντοχή δεσμού μεταξύ ομάδας ελέγχου και αμμοβολής, ενώ 3 και 4 W προκάλεσαν μεγάλες ρωγμές και απώλεια υλικού. Ο χρόνος ακτινοβολήσης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο καθώς στα 5 και στα 10 s υπήρξαν διαφορετικά αποτελέσματα (Akyil et al 2010, Calvacanti et al 2009). Σε άλλο πείραμα οι Subasi και συν. παρατήρησαν μικρότερη τραχύτητα με εφαρμογή laser Er:YAG στα 400 mJ σε σύγκριση με την αμμοβολή Al_2O_3 110 μm ή την πυριτική κάλυψη με κόκκους 30 μm (silica coating), ελαφρά όμως καλύτερη από την ομάδα ελέγχου. Σύμφωνα και οι Demir και συν θεωρούν την εφαρμογή Er:YAG στα 400 mJ εναλλακτική της αμμοβολής με 110 μm σαν προεργασία για τη συγκόλληση (Demir et al 2012). Πιθανά όμως ακόμη και η μικρή βελτίωση

να ευνοεί το δεσμό με MDP κονίες (Subasi & Inan 2011) αν και αυτό αμφισβητείται (Foxton et al 2011). Σημαντικό φαίνεται όμως το γεγονός ότι το συγκεκριμένο laser έχει μικρό βάθος επίδρασης στη ζirkονία (ορισμένων μm) καθώς οι όποιες δομικές αλλαγές θα περιορίζονται στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού (Colluzzi 2004).

Έχουν ακόμη δοκιμαστεί και laser μεγάλης ταχύτητας παλμού (femtosecond lasers, Ti:sapphire) τόσο για την επεξεργασία επιφάνειας εμφυτευμάτων ζirkονίας όσο και για την αποκοπή και την επεξεργασία επιφάνειας συγκόλλησης με υποσχόμενα αποτελέσματα (Barsch et al 2008, Delgado-Ruiz et al 2010), τα οποία φαίνεται να μπορούν να μεταβάλλουν τόσο την τραχύτητα (roughness) όσο και την υφή (texture) της επιφάνειας της ζirkονίας.

2. Προσπάθειες επίτευξης χημικού δεσμού με ζirkονία

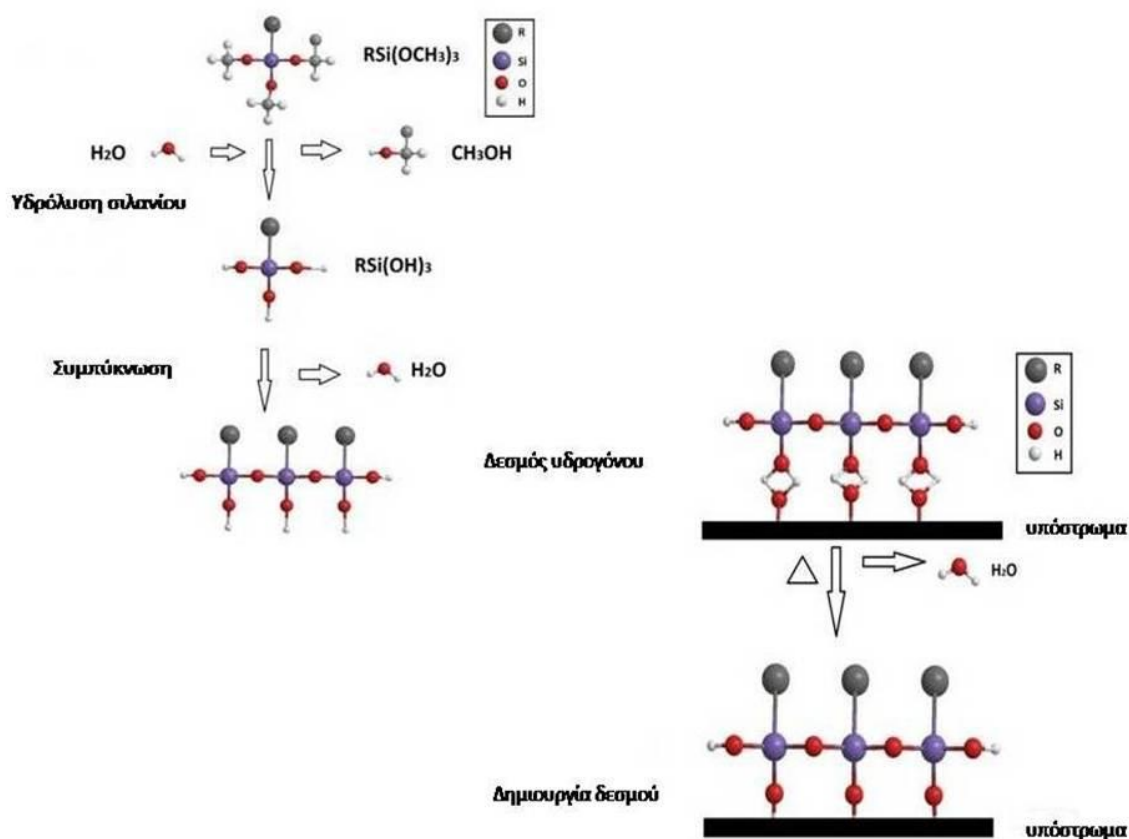
Σιλάνια

Τα οργανοσιλάνια είναι μονομερείς χημικές ενώσεις του πυριτίου και έχουν τη δυνατότητα να συνδέσουν μια οργανική φάση με μια ανόργανη. Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στη δομή τους που παρουσιάζει δύο λειτουργικά άκρα. Ο γενικός χημικός τύπος είναι $\gamma-(CH_2)_n-Si-(OR)_3$ με $n=0-3$, όπου γ το ειδικό λειτουργικό άκρο που συνδέεται με οργανικά μόρια. Το μη ειδικό άκρο (OR) σε υδρολυμένη μορφή (σιλανόλη) παρέχει ικανότητα σύνδεσης με ανόργανα υποστρώματα (Αναγνωστόπουλος 1990). Τα σιλάνια στην οδοντιατρική μπορεί να έχουν συγκεκριμένες κλινικές εφαρμογές. Από αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση τους στην κινητή και ακίνητη προσθετική στη σύνδεση πολυμερών υλικών με την πορσελάνη.

Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο συνδέεται το σιλάνιο σε δυο διαφορετικά υποστρώματα είναι πολύπλοκος. Μετά την υδρόλυση σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων σιλανίων και δημιουργούν ένα ομοιοπολικά συνδεδεμένο μακρομόριο (siloxane network). Ακολούθως, σε ένα πιο απλουστευμένο μοντέλο, το ειδικό άκρο διαχέεται και συμπολυμερίζεται μέσα στο οργανικό υπόστρωμα του πολυμερούς και το μη ειδικό άκρο συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου μέσω των υδροξυλομάδων του μοριακού στρώματος νερού της ανόργανης επιφάνειας (Soderholm & Shang 1993) και στη συνέχεια με ομοιοπολικό δεσμό με την αφαίρεση ενός μορίου νερού (Εικ. 10 α,β). Η σύνδεση στο ανόργανο μέρος βρίσκεται σε μια συνεχή δυναμική ισορροπία με συνεχείς αναδομήσεις και αναγεννήσεις δεσμών. Έτσι δημιουργείται ένας εσωτερικός τασεοθραυστικός μηχανισμός που εξασφαλίζει την

93

ακεραιότητα του πλέγματος από παραμορφώσεις και εξασφαλίζει αυξημένη αντοχή σε δυνάμεις κάθετες προς την επιφάνεια. Παραστατικά ο μηχανισμός μοιάζει με τη μετακίνηση μιας βεντούζας πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια.



Εικόνα 10: α) Υδρόλυση και συμπύκνωση σιλανίου και δημιουργία δικτύου σιλοξάνης β) Δεσμοί υδρογόνου και ομοιοπολική σύνδεση σιλανίου με υπόστρωμα.

Τα σιλάνια μπορεί να διακριθούν σε προϋδρολυμένους ενός φιαλιδίου ενεργοποιητές σιλανίου και σε δύο ή τριών φιαλιδίων σιλάνια. Οι παράγοντες σιλανοποίησης περιέχουν μεγάλο ποσοστό διαλυτών. Τα διάφορα εμπορικά σκευάσματα σιλανίου έχουν διαφορετική χημική σύνθεση γεγονός που ερμηνεύει την ασυμβατότητα με ορισμένα συγκολλητικά συστήματα (Kato et al 1996).

Τα σιλάνια έχουν συγκεκριμένες κλινικές εφαρμογές που σχετίζονται με την οδοντική χειρουργική, την προληπτική οδοντιατρική, την ορθοδοντική και την ακίνητη και κινητή προσθετική. Στα υλικά της οδοντικής χειρουργικής οι ενισχυτικές ουσίες των ρητινών καλύπτονται από σιλάνια (Thomson et al 2011). Στην κινητή προσθετική διαπιστώθηκε ότι η

χρήση σιλανίου βελτιώνει τη σύνδεση ακρυλικού βάσης και δοντιών πορσελάνης και υιοθετήθηκε ως εναλλακτική τεχνική. Στην ακίνητη προσθετική η κύρια εφαρμογή ήταν στην επιδιόρθωση θραυσμένων επικαλύψεων πορσελάνης με σύνθετη ρητίνη όπου ο συνδυασμός υδροφθορικού οξέος και σιλανίου αποδίδει μεγαλύτερη τιμή αντοχής στην αποκόλληση (Stangel et al 1987). Φαίνεται όμως ότι η υδροθερμική ανακύκλωση μειώνει την αντοχή της μεσόφασης (Αναγνωστόπουλος 1990). Γενικά τα σιλάνια αυξάνουν τη διαβροχή μιας ανόργανης επιφάνειας επιτρέποντας καλύτερη ροή της κονίας στην επιφάνεια και φαίνεται να ενισχύουν τη μικρομηχανική συγκράτηση με χαμηλού ιξώδους ρητινώδεις κονίες (Bottino et al 2005, Matilinna et al 2006, Yoshida et al 2006).

Τα σιλάνια αντιδρούν χημικά με την σκόνη ζirkονίας σχηματίζοντας Si-O-Zr δεσμούς και σταθεροποιούν την t-φάση εμποδίζοντας την μετατροπή φάσης $t \rightarrow m$ ακόμη και μετά από 48 ώρες σε νερό θερμοκρασίας 100°C. Την παρεμπόδιση της μετατροπής φάσης προκαλούν επίσης και οι φωσφορικοί εστέρες (Skonsgaard et al 2011). Έχουν χρησιμοποιηθεί αυτόνομα ή σε συνδυασμό με άλλες επεξεργασίες επιφάνειας για την αύξηση δεσμού με τις ρητινώδεις κονίες (Abouselib et al 2008, Derand et al 2005). Σε συνδυασμό με την τεχνική Rocatec plus το γ-MPS έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με το 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane (ACPS) (Matilinna et al 2006), ενώ πρόσφατα βρέθηκε ότι το 3-glycidoxypyltrimethoxysilane (GPS) έδωσε βελτιωμένο δεσμό (Matilinna et al 2012). Έχει δοκιμαστεί και συνδυασμός σιλανίου με φωσφορικά και φωσφορικά μεθακρυλικά και φαίνεται να υπερέχουν έναντι του συμβατικού γ-MPS (Attia & Kern 2011). Τα φωσφορικά μονομερή βοηθούν στη δημιουργία δεσμού με οξείδια μετάλλων, ενώ τα σιλάνια έχουν καλύτερα αποτελέσματα σε επιφάνειες με πυριτική επικάλυψη (Attia & Kern 2011). Στα υλικά τύπου ZTA επειδή υπάρχει μικρό ποσοστό υαλώδους φάσης φαίνεται να βελτιώνουν το δεσμό με ρητινώδεις κονίες (Amaral et al 2006). Η δράση των σιλανίων σε συνδυασμό με φωσφορικά μονομερή (MDP) φαίνεται να δίνει αξιόπιστους δεσμούς (Blatz et al 2004) διατηρώντας υψηλές τιμές δεσμού παρά την υδρολυτική αστάθεια του MDP μετά από δοκιμασία γήρανσης (Takeuchi et al 2010).

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα μέθοδος περιλαμβάνει την φθορίωση της επιφάνειας της ζirkονίας πριν την σιλανοποίηση. Πλάσμα οξυφθοριδίου επιστρώνεται στην επιφάνεια ζirkονίας επικαλύπτοντας την επιφάνεια με στρώμα 1-3 nm οξυφθοριδίου του ζirkονίου (ZrO_xF_y). Η τεχνική αυτή περιγράφεται από τους Piascik και συν (2011,2012), όπου με τη

δημιουργία του στρώματος οξυφθοριδίου (που βοηθάει στην υδροξυλίωση της επιφάνειας) αυξάνεται σημαντικά η ισχύς συγκόλλησης με μεσολάβηση σιλανίου και ρητινωδών κονιών που περιέχουν MDP (με δεσμό P-O) και μειώνεται η γωνία επαφής της επιφανειακής κάλυψης με τη ζirkονία (Piasek et al 2012).

Άλλοι συζευκτικοί παράγοντες όπως το ιτακονικό οξύ, το ελαϊκό οξύ και το 2-OH-αιθυλ-μεθακρυλικό μεθύλιο δοκιμάστηκαν σε σύγκριση με δύο δοκιμασμένα σιλάνια (ACPS και γ-MPS) και φαίνεται να είναι εξίσου αποτελεσματικοί με τα σιλάνια σε αντοχή διάτμησης. Μάλιστα πλεονεκτούν σε κόστος, χρόνο διατήρησης σκευάσματος και το γεγονός ότι δε χρειάζονται υδρόλυση (Lung et al 2012).

Ιδιαίτερη σημασία στις δοκιμές αντοχής δεσμού έχει ο χρόνος αντίστασης στην υδρόλυση. Το νερό εξαιτίας του μικρού μοριακού όγκου μπορεί να διεισδύσει ακόμα και σε επίπεδο μεγέθους νανομέτρων. Εισέρχεται στις αλυσίδες των πολυμερών, σε σημεία όπου υπάρχουν κενοί χώροι και προκαλεί πλαστικοποίηση του πολυμερούς και σημεία όπου αναπτύσσονται τάσεις λόγω της διόγκωσης του υλικού (swelling stresses, Attia et al 2011).

Άλλες επικαλύψεις επιφάνειας

Η απουσία πυριτίας από την επιφάνεια της ζirkονίας ώθησε στην αναζήτηση τεχνικών που θα δημιουργούσαν μια πυριτική κάλυψη του υλικού με απώτερο σκοπό την δημιουργία χημικής σύνδεσης με ρητινώδη υλικά μέσω της σιλανοποίησης (Xible et al 2006, Atsu et al 2006). Τα κύρια συστήματα για τη δημιουργία πυριτιούχου κάλυψης είναι τα Rocatec και Co-Jet (3M ESPE, Seefeld, Germany) και SilJet (Danville, California, USA). Η τεχνική είναι παρόμοια με αυτή της αμμοβολής με τη διαφορά ότι τα οξείδια αλουμίνας είναι επικαλυμένα με οξείδιο του πυριτίου. Συνεπώς επιτυγχάνεται αύξηση της επιφάνειας για μικρομηχανική συγκράτηση και πυριτική επικάλυψη στα σημεία που αποσπώνται οι κόκκοι αλουμίνας. Η μεγάλη σκληρότητα όμως της ζirkονίας δημιουργεί δυσκολίες στην επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος για μακροχρόνια και αξιόπιστη συγκόλληση (Thomson et al 2011). Πάντως η συγκέντρωση πυριτίου στην επιφάνεια αυξάνεται σημαντικά (Atsu et al 2006, Bottino et al 2005, Lorente et al 2010). Το βάθος της επίδρασης σε επιφάνεια ζirkονίας του συστήματος CoJet (2,5 bars, 30 μ m 7 mm απόσταση) φαίνεται να φτάνει μόλις 3 μ m ακόμη και μετά από

30 s χρήση. Επίσης μικρό ποσό μονοκλινούς φάσης (< 5%) εμφανίστηκε μετά τη χρήση Co-Jet (Lorente et al 2010).

Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της τεχνικής. Ο καθαρισμός της επιφάνειας σε λουτρό υπερήχων πριν από την σιλιανοποίηση και συγκόλληση έχει αρνητική επίπτωση γιατί μειώνει το ποσό ενώσεων πυριτίου στην επιφάνεια της ζirkονίας (Nishigawa et al 2008, Lorente et al 2010). Η πίεση του αέρα με την οποία γίνεται η τεχνική επιδρά στην αντοχή δεσμού. Βρέθηκε ότι αυξάνοντας την πίεση αυξήθηκε η τραχύτητα, ο αριθμός σωματιδίων σε επαφή με την επιφάνεια, το ποσό του πυριτίου και τελικά βελτιώθηκε η αντοχή δεσμού (Heikkinen et al 2007). Σε κάθε περίπτωση ο δεσμός με τη ζirkονία με τη χρήση CoJet αυξάνεται γιαυτό και χαρακτηρίζεται ως μέθοδος αναφοράς στα σύγχρονα ερευνητικά (Atsu et al 2006, Kim et al 2005, Akgunor et al 2008, Heikinnen et al 2007).

Άλλη τεχνική για τη δημιουργία είναι η τεχνική Silicoating (Silicoater, Kulzer Co., Friedrichshof, Germany). Σύμφωνα με αυτήν γίνεται πυρολυτική εναπόθεση πυριτίου με μια εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιεί την καύση βουτανίου (αέριο) με ατμοσφαιρικό οξυγόνο κατευθυνόμενο σε αποθήκη τετρα-αιθοξυ-σιλανίου. Το σιλάνιο διασπάται και επικάθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος με τη μορφή SiOx-C επίστρωσης πάχους 0,1 μm (Janda et al 2003). Στη συνέχεια η επιφάνεια αυτή μπορεί να σιλιανοποιηθεί και να δώσει καλύτερους δεσμούς μετάλλων με ρητινώδεις κονίες (Caeg et al 1990, Hummel et al 1994). Λόγω κόστους και πολυπλοκότητας η τεχνική αυτή δεν πέτυχε εμπορικά. Εξέλιξή της είναι μία παρόμοια τεχνική το PyrosilPen Technology (PyrosilPen, SurA Instruments, Jena, Germany). Παρόλα αυτά δεν ήταν ενθαρρυντικά τα αποτελέσματα στη ζirkονία όσο σε άλλα κεραμικά λόγω της εξαιρετικά λείας επιφάνειας και της αδυναμίας δημιουργίας δεσμού μεταξύ πυριτίου και ζirkονίου. Πιθανότατα να χρειάζεται πρώτα να αμμοβοληθεί η επιφάνεια της και στη συνέχεια να γίνεται η χρήση του PyrosilPen (Janda et al 2003). Μία πιθανή εξήγηση για την αδυναμία του Silano-pen να αυξήσει τα OH⁻ της επιφάνειας είναι η μη ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας με αυτό το εργαλείο χειρός που καταστρέφει τα OH⁻ σε θερμοκρασία δωματίου (Ozcan et al 2008).

Η επεξεργασία της επιφάνειας με ψεκασμό πλάσματος εξαμεθυλδισιλοξάνης (RF plasma spray hexamethyldisiloxane ή HMDS) είναι μια άλλη τεχνική για εναπόθεση κάλυψης σιλοξάνης. Γενικά στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για να διατηρεί σταθερές καταστάσεις στις 97

επιφάνειες. Όταν πολυμερίζεται το HMDS λειτουργεί σαν σιλάνιο δημιουργώντας δεσμό μεταξύ υποστρώματος και ρητινώδους κονίας. Εμφανίζει όμως στο SEM πολύ λεπτό πάχος (<1μm) και επηρεάζεται από την τραχύτητα του υποστρώματος. Ενδεχομένως ο συνδυασμός του HDMS με αμμοβολή να έδινε καλύτερα αποτελέσματα (Derand et al 2005).

Μια άλλη ενδιαφέρουσα τεχνική στηρίζεται στην εναπόθεση μοριακών ατμών (molecular vapor deposition ή MVD). Σύμφωνα με αυτή ένα χλωρο-πυριτιούχο αέριο (SiCl_4) μαζί με ατμό νερού επιδρά σε δοκίμια ζirkονίας που εκτίθενται για περίπου 15 min και δημιουργεί μια ενεργοποιημένη πυριτιούχο επιφάνεια με παραπροϊόν αέριο HCl (Piasecik et al 2009). Μάλιστα όταν η επιφάνεια αυτή έχει πάχος 2,6 nm βελτιώνεται ο δεσμός με την κονία (Derand et al 2005). Αντίθετα αν το πάχος γίνει 23 nm τότε τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά του Co-Jet (Piasecik et al 2009). Διαφοροποιώντας το πάχος της πυριτιούχου επιφάνειας (3,2 nm- 5,8 nm- 30,4 nm) βρέθηκε υψηλή αρχικά αντοχή δεσμού, που έγινε υποδέεστερη του Co-Jet μετά από γήρανση 6 μηνών (Smith et al 2011).

Μία από τις εναλλακτικές τεχνικές που έχουν δοκιμαστεί είναι η δημιουργία επικάλυψης νανο-αλουμίνας στην επιφάνεια της ζirkονίας η οποία φαίνεται να βελτιώνει το δεσμό, όντας απλή και μη καταστροφική μέθοδος (Jenavikar et al 2010). Η επικάλυψη των επιφανειών ζirkονίας με κεραμικά εφυσάλωσης (glaze-on technique) έδωσε βελτιωμένες τιμές σε δοκιμές διάτμησης με κύριο μειονέκτημα το μεγάλο πάχος (120 μm) της επίστρωσης που δημιουργεί ερωτηματικά για την εφαρμογή μιας προσθετικής εργασίας σε κλινικό επίπεδο (Everson et al 2012). Αντίθετα η πυριτική επικάλυψη επιφάνειας με τη διαδικασία στερεού-γέλης (Sol-gel process) δεν είναι πρακτική καθώς χρειάζεται πολλές ώρες για να δημιουργηθεί πυριτικό δίκτυο στην επιφάνεια (24 έως 141 h) και δεν απέδωσε καλύτερα από την κλασική μέθοδο πυριτικής κάλυψης με αμμοβολή (Lung et al 2013).

Ενεργοποιητές μετάλλων-ζirkονίας και MDP

Μια διαφορετική προσέγγιση για τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ ζirkονίας και ρητινωδών κονιών είναι η χρήση ενεργοποιητών επιφάνειας μετάλλων (metal primers) και ζirkονίας (zirconia primers). Στο πλαίσιο της δημιουργίας χημικού δεσμού εισέρχεται και ο συγκολλητικός παράγοντας φωσφορικών μονομερών ή MDP που περιέχεται ενσωματωμένος σε σκευάσματα ρητινωδών κονιών ή στα φιαλίδια των ενεργοποιητών μετάλλων ή κεραμικών.

Τα metal primers είναι εύκολα στην εφαρμογή και δεν απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό. Τα περισσότερα είναι σε υγρή μορφή και περιέχουν ένα μονομερές για πολυμερισμό. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για την επιδιόρθωση με ρητίνη θραυσμένων μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων με έκθεση μετάλλου, κυρίως για τα ευγενή κράματα (Calvacanti et al 2009) και πρόσφατα δοκιμάστηκαν και στη ζirkονία με αντικρουόμενα αποτελέσματα (Özcan et al 2008). Η χρήση των ενεργοποιητών μετάλλων φαίνεται να δίνει θετικά αποτελέσματα μετά την εφαρμογή αμμοβολής και αρκετά αξιόπιστα ακόμη και μετά από υδροθερμική ανακύκλωση στην αντοχή δεσμού με ρητινώδεις κονίες (Tsuo et al 2006, Özcan et al 2008), αν και υπάρχουν αμφιβολίες για την υδρολυτική τους σταθερότητα (Özcan et al 2008). Άλλοι ερευνητές παρατήρησαν βελτίωση σε αντοχή δεσμού μετά από εφαρμογή metal primers σε αμμοβολές με χαμηλή πίεση (0,05 MPa) ενώ δεν επηρεάζουν σε υψηλότερη πίεση (0,25 MPa, Yang et al 2010). Η παρουσία του MDP (10-methacryloyloxydecyl-dihydrogen phosphate) στη μάζα της ρητινώδους κονίας αποδίδει ισχυρότερο δεσμό σε σχέση με άλλες ρητινώδεις κονίες (Nothdurft et al 2009, Osorio et al 2012, Wolfart et al 2007), αλλά και με τις συμβατικές κονίες (ΥΚ, οξυφωσφορικές) (Shanin & Kern 2010) ή τουλάχιστο ισοδύναμο (Palacios et al 2006).

Μεταξύ των MDP ρητινωδών κονιών ο ρόλος των ανόργανων ενισχυτικών ουσιών είναι σημαντικός στην αντίστασή τους στην υδρόλυση (Oyague et al 2009) και η συμπεριφορά τους ως προς τη συγκόλληση της ζirkονίας μπορεί να εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως είναι το μέγεθος ενισχυτικών ουσιών και το ιξώδες (Mirmohammadi et al 2010). Επίσης η εφαρμογή παραγόντων που περιέχουν MDP είναι σημαντική για αξιόπιστη συγκόλληση και δεν επηρεάζεται από τον τύπο ρητινώδους κονίας (Blatz et al 2004). Τα ενεργά τμήματα του MDP αντιδρούν με τα υδροξύλια (OH^-) της επιφάνειας της ζirkονίας αλλά φαίνεται ότι αυτές οι αντιδράσεις δεν διατηρούν την ισχύ τους μετά από θερμοανακύκλωση (Ozcan et al 2008, Yang et al 2010). Συνδυασμός σιλανίου, MDP και αμμοβολής (50 μm) ή τεχνικής CoJet (Atsu et al 2006, Blatz et al 2004) δρα θετικά στο δεσμό με τη ζirkονία, αλλά επηρεάζεται αρνητικά από την υδροθερμική ανακύκλωση (Blatz et al 2004). Απουσία αμμοβολής ή άλλης μηχανικής επεξεργασίας επιφάνειας, ένας ενεργοποιητής μετάλλου που περιέχει MDP και VBATDT (Alloy primer-Kuraray, Japan) φαίνεται να βελτιώνει τη χημική σύνδεση με τη ρητινώδη κονία (De Souza et al 2010 και 2011, Yang 2010), ενώ οι Yun και συν. (Yun et al 2010) βρήκαν ισχυρότερο δεσμό με Alloy primer και V-primer (Sun, Japan) μόνο όταν προηγείτο αμμοβολή με 90 μm

κόκκο. Η θετική επίδραση του MDP φαίνεται και σε περιπτώσεις όπου η συγκόλληση γίνεται με ακρυλικές ρητινώδεις κονίες (Nakayama et al 2010). Αντίθετα η χρήση ρητινωδών κονιών που περιέχουν MDP σε επιφάνειες ζirkονίας χωρίς καμία άλλη επεξεργασία δε φαίνεται να συμβάλλουν θετικά στο δεσμό (Abouselib et al 2008, Yun et al 2010), αν και αυτό αμφισβητείται (Blatz et al 2010, Luthy et al 2006, Foxton et al 2011). Δοκιμάστηκε τέλος primer MDP μαζί με παράγοντα ζεύξης ζirkονίας (zirconate coupler agent, $R_1\text{-Zr-O-R}_2$) σε διάφορες αναλογίες και βρέθηκε βελτίωση στο δεσμό με ρητινώδη κονία που δεν περιείχε MDP (Yoshida et al 2006).

Φαίνεται ακόμη ότι ο συνδυασμός αμμοβολής και ενεργοποιητή μετάλλου ή κεραμικού δίνει βελτιωμένο δεσμό και διατηρεί την ισχύ του μετά την γήρανση σε νερό μόνο στην περίπτωση του metal primer (Lindgren et al 2008). Σε χαμηλή πίεση αμμοβολής (0,05 MPa) η χρήση metal primer βοηθάει το δεσμό και σε υψηλότερη πίεση (0,25 MPa) βελτιώνεται και μακροπρόθεσμα ο δεσμός (Yang et al 2010). Η χρήση των νέων ενεργοποιητών ζirkονίας (zirconia primers) βοηθά τη διαβροχή της επιφάνειας μειώνοντας τη γωνία επαφής σαφώς όμως λιγότερο από τον ψεκασμό πλάσματος φθορίου (Piascik et al 2012). Σε συνδυασμό με τεχνικές πυριτικής κάλυψης ένα άλλο primer ζirkονίας (Monobond plus, Ivoclar) έδωσε υψηλές τιμές δεσμού (Attia et al 2010), όπως επίσης και το Clearfil Ceramic Primer (Kuraray, Tokyo, Japan) (Inokoshi 2012). Ένα νέο primer ζirkονίας που περιέχει οργανοφωσφορικά μονομερή και καρβοξυλικά μονομερή (Z-Prime Plus-Bisco, Schaumburg) συμβατό με πολλές ρητινώδεις κονίες, είχε θετική επίδραση στο δεσμό με ρητινώδεις κονίες, μετά από αμμοβολή 50 μm (Magne et al 2010) ακόμα και μετά από διαδικασία γήρανσης (Attia et al 2010). Το AZ Primer (Shofu, Kyoto, Japan) που περιέχει όξινα φωσφονικά μονομερή (6-MHPA) έδωσε καλύτερο δεσμό από άλλα primers σιλανίου (Kitayama et al 2010). Ενδιαφέρον φαίνεται και το γεγονός ότι το Metalprimer II (GC, Tokyo, Japan) που περιέχει το μονομερές MEPS έδωσε καλύτερο και ανθεκτικότερο στη γήρανση δεσμό από το Ceramic primer (GC, Aichi, Japan), μετά από αμμοβολή με 110 μm Al_2O_3 (Lindgren et al 2008). Συνολικά κυκλοφορούν πέντε εξειδικευμένα σκευάσματα για συγκόλληση ζirkονίας (AZ Primer, Z-Prime Plus, Monobond plus, Clearfil Ceramic Primer, Metal zirconia primer, Griffin et al 2010).

Ο ρόλος της γήρανσης

Μέγιστης σημασίας για την κλινική πράξη είναι η μακροβιότητα της συγκόλλησης μιας προσθετικής εργασίας. Καθώς το στοματικό περιβάλλον υποβάλλει τα διάφορα υλικά σε συνεχείς θερμικές, χημικές και βιολογικές επιδράσεις έχει ενδιαφέρον η συμπεριφορά αυτών σε βάθος χρόνου. Σε εργαστηριακό επίπεδο η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών γίνεται με τις διάφορες δοκιμές γήρανσης, που προσομοιώνουν την ενδοστοματική χρήση και την ανάκτηση των υλικών μετά τη χρήση τους ή τη μελέτη των αποτυχόντων υλικών (Eliades et al 2004).

Οι αρχικές τιμές αντοχής δεσμού μεταξύ ζirkονίας και οδοντιατρικών κονιών παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα και δυσκολία στη σύγκριση αποτελεσμάτων. Οι διαδικασίες εργαστηριακής γήρανσης διαφοροποιούν συχνά τις αρχικά υψηλές τιμές αντοχής δεσμού (Abouselib et al 2009). Η υδρολυτική δράση του νερού στις συγκολλητικές διεπιφάνειες είναι ο κύριος λόγος που παρατηρείται έως και 50% πτώση των αρχικών τιμών αντοχής δεσμού (Abouselib et al 2009). Οι πιο συνηθισμένες δοκιμές είναι η μακρόχρονη διατήρηση σε υδατικό περιβάλλον, η κυκλική θερμική φόρτιση και η υδροθερμική ανακύκλωση (D'Amario et al 2008). Σε γενικές γραμμές η γήρανση προκαλεί σημαντική μείωση των αρχικών τιμών αντοχής δεσμού σε εφελκυσμό, διάτμηση ή εξώθηση (Akgunor et al 2008, Amaral et al 2008, Lindgren et al 2008, Luthy et al 2006, Osorio et al 2012, Oyague et al 2009, Ozcan et al 2008, Shanin & Kern 2010). Για το λόγο αυτό στα περισσότερα πειράματα γίνεται ξεχωριστή ανάλυση των αποτελεσμάτων πριν και μετά τη διαδικασία γήρανσης, που ορισμένες φορές ανατρέπει δραματικά τις τιμές αντοχών δεσμού (Blatz et al 2004, Chen et al 2012, Heikinnen et al 2007, Thomson et al 2011). Οι De Castro και συν. παρατήρησαν ότι σε επιφάνεια ζirkονίας YZ (Vita) μετά από επεξεργασία τριβοχημικής επικάλυψης Co-Jet η διαδικασία της γήρανσης δεν επηρέασε σημαντικά την αντοχή δεσμού σε πείραμα εφελκυσμού ανεξάρτητα από το είδος ρητινώδους κονίας που χρησιμοποιήθηκε (De Castro et al 2012). Με MDP ρητινώδεις κονίες, προετοιμασία με αμμοβολή ή Rocatec δε βρέθηκε μεταβολή μετά από υδροθερμική ανακύκλωση (Kumbuloglu et al 2006). Αντίθετα απουσία αμμοβολής υπήρχαν αυθόρμητες αποκολλήσεις μετά από διαδικασία γήρανσης παρόλη την επίδραση των ενεργοποιητών (Kern et al 2009).

Μία άλλη επεξεργασία που τελευταία έχει δοκιμαστεί στη ζirkονία είναι η προσθήκη τροποποιητών χρώματος στη μάζα του υλικού. Είναι γεγονός ότι η συγκεκριμένη διαδικασία επηρεάζει τη χημική σύσταση του υλικού. Στο στάδιο πριν την τελική σύντηξη προστίθενται χλωριούχα διαλύματα σπανίων γαιών που ενσωματώνονται στη μάζα της ζirkονίας και μεταβάλλουν το χρώμα. Παρά το γεγονός ότι αυτή η διαδικασία μεταβάλλει την αναλογία ατόμων ζirkονίας και οξυγόνου στην επιφάνεια και μεταβάλλει τα επιφανειακά χαρακτηριστικά η αντοχή δεσμού με ρητινώδεις κονίες παρουσία ή άνευ αμμοβόλησης δεν επηρεάζεται (Xie et al 2011).

Επιμόλυνση επιφάνειας

Κατά τα στάδια ενδοστοματικών δοκιμών οι προς συγκόλληση επιφάνειες των κεραμικών συχνά επιμολύνονται από το σάλιο, το αίμα, τις επικαλυπτικές πάστες από σιλικόνη, υπολείμματα γύψου και ελαστικό γαντιών (Yang et al 2008, Phark et al 2009). Συνήθως οι οδηγίες που δίνονται για την αφαίρεση της επιμόλυνσης του σάλιου πριν την συγκόλληση αφορούν στη χρήση οργανικών διαλυτών (Yang et al 2008). Η ζώνη επιμόλυνσης επηρεάζει την ποιότητα συγκόλλησης, ιδίως τα υπολείμματα απολυμέριστης σιλικόνης. Για κάποιους ερευνητές χημικές αντιδράσεις και ομοιοπολικοί δεσμοί γίνονται μεταξύ υπολειμμάτων σιλικόνης και αποκαταστάσεων εμποδίζοντας τη δημιουργία ισχυρής συγκόλλησης (Yang et al 2008). Συνεπώς ο καθαρισμός των επιφανειών ζirkονίας που πρόκειται να συγκολληθούν είναι ουσιώδης για τον μακροπρόθεσμα ισχυρό δεσμό με την οδοντική επιφάνεια (Phark et al 2009, Quaaas et al 2007).

Για την αφαίρεση του επιφανειακού στρώματος έχουν δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι. Οργανικοί διαλύτες όπως αλκοόλες και ακετόνες, οξέα όπως φωσφορικό οξύ, αεροαποτριβή με κόκκους αλουμίνας, έκπλυση με νερό και τέλος υπέρηχοι. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος φαίνεται να είναι η αμμοβολή (Wolfart et al 2008, Yang et al 2009), ακολουθούμενη από το φωσφορικό οξύ και την αλκοόλη, όταν μάλιστα η επιμόλυνση έχει γίνει από σιλικονούχο αποκαλυπτικό μέσο (Quaaas et al 2007). Καθώς όμως γνωρίζουμε την χημική συγγένεια της ζirkονίας με τις φωσφορικές ομάδες βρέθηκε ότι το φωσφορικό οξύ ενώνεται χημικά με τη ζirkονία και καλύπτει θέσεις που θα μπορούσε να καταλάβουν φωσφορικά μονομερή που βοηθούν στην συγκόλληση (Kweon & Hakansson 2006). Γιαυτό πλέον προτείνεται καθαρισμός με μίγμα σκόνης ζirkονίας και καυστικού νατρίου (Ivoclean, Ivoclar, Liechtenstein). Οι

υπέρηχοι καταστρέφουν την πυριτική κάλυψη στην επιφάνεια της ζirkονίας και αντενδείκνυνται σε ανάλογη περίπτωση (Nishigawa et al 2008). Στις επιφάνειες ζirkονίας τροποποιημένες σύμφωνα με την τεχνική NobelBond η αφαίρεση των επιμολυντών γίνεται αποτελεσματικά είτε με υπερήχους ή με θέρμανση στους 910°C και λουτρό υπερήχων σε αιθανόλη (Phark et al 2009).

Αξιολόγηση μεθόδων

Κάθε μέθοδος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η πληθώρα τεχνικών που έχουν ήδη δοκιμαστεί ενισχύει την άποψη ότι είναι εξαιρετικά δυσχερής η επίτευξη ενός μακροπρόθεσμου αξιόπιστου δεσμού. Υπάρχουν δύο επίπεδα πάνω στα οποία κινείται η έρευνα. Η βελτίωση της τραχύτητας της επιφάνειας από τη μία πλευρά και η χημική σύνδεση με το υπόστρωμα από την άλλη. Η μέγιστη τιμή σε μια δοκιμή εφελκυσμού ή διάτμησης δεν είναι αυτοσκοπός, καθώς πρέπει να ληφθεί υπόψη και η επίδραση της οποιασδήποτε τεχνικής στη μάζα του υλικού και τις μηχανικές αντοχές του. Ακόμη η επίδραση του φαινομένου της γήρανσης πρέπει να ληφθεί υπόψη για να μπορέσει να υπάρξει μια καλύτερη κλινική προσέγγιση μιας αξιόπιστης συγκόλλησης.

Οι παράγοντες που εισέρχονται σε κάθε ερευνητικό πρωτόκολλο παρουσιάζουν έντονη μεταβλητότητα γιαυτό και τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα. Το ζητούμενο πλέον είναι να βρεθεί μία μηχανική επεξεργασία που να λειτουργεί συνεργικά με τη χημική σύνδεση του συγκολλητικού μέσου στην επιφάνεια του κεραμικού της ζirkονίας (Thomson et al 2011). Είναι ακόμη σαφές ότι χωρίς καμία επεξεργασία επιφάνειας, ακολουθώντας μόνο τις οδηγίες του κατασκευαστή για τις ρητινώδεις κονίες οι αντοχές δεσμού είναι πολύ χαμηλές και μετά από γήρανση ανύπαρκτες (Ozcan et al 2008). Το ερευνητικό πεδίο για την κατάρτιση ενός αξιόπιστου πρωτοκόλλου συγκόλλησης αποκαταστάσεων με πυρήνα ζirkονίας είναι ευρύτατο (Thomson et al 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ

Στην πειραματική μεθοδολογία έχει ιδιαίτερη σημασία η ποιοτική αλλά και η ποσοτική αξιολόγηση ορισμένων παραμέτρων των υλικών που εξετάζονται. Η επίδραση των τεχνικών επεξεργασίας μιας επιφάνειας είτε στα στάδια παραγωγής ή κατά τη διάρκεια μιας πειραματικής μελέτης ενδέχεται να μεταβάλλουν τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά ορισμένα χαρακτηριστικά ενός υλικού και με αυτόν τον τρόπο να επηρεαστεί η αξιοπιστία ή κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες του υλικού. Η επίδραση αυτή μπορεί να αφορά στην επιφάνεια (surface) ή την κύρια μάζα (bulk) του υλικού. Η ποιότητα όμως μιας επιφάνειας εξαρτάται από τα μορφολογικά, φυσικά, χημικά και κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά της και θεωρείται σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ασφάλεια και τη διάρκεια ζωής μιας κατασκευής (O'Connor et al 1992). Ιδιαίτερα μάλιστα στην οδοντιατρική επιστήμη, όπου το μέγεθος των κατασκευών είναι μικρό και οι συνθήκες λειτουργίας (στοματικό περιβάλλον) ιδιαίτερα δυσμενείς (μηχανική, θερμική φόρτιση- βιολογικοί και χημικοί παράγοντες), η συμβολή της επιφάνειας στη λειτουργική συμπεριφορά της κατασκευής γίνεται ουσιωδέστερη (Ταγματάρχης 2003).

Η πιστότητα ή ομοιομορφία μιας επιφάνειας ελέγχεται για να συνδεθεί η συμπεριφορά της σε κάποιες συνθήκες λειτουργίας με τις ιδιότητές της. Έχει παρατηρηθεί ότι επιφάνειες με τα ίδια τοπογραφικά ή γεωμετρικά χαρακτηριστικά αλλά κατασκευασμένες με διαφορετική κατεργασία (π.χ. χύτευση ή μηχανική κοπή) παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε διάβρωση, μηχανική καταπόνηση κλπ. (Χρυσουλάκης & Παντελής 1996). Η γνώση για την ποιότητα και την ομοιομορφία ενός υλικού δεν είναι απλή διαδικασία. Υπάρχει συγκεκριμένη μεθοδολογία που επιτρέπει την παρατήρηση, ανάλυση και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Ειδικότερα, η εκτίμηση της ομοιομορφίας ενός υλικού γίνεται σε τρία επίπεδα. Το πρώτο ελάχιστο επίπεδο αφορά στην εκτίμηση της μικροδομής και μακροδομής του επιφανειακού στρώματος και της τραχύτητας. Σε δεύτερο τυπικό επίπεδο γίνονται επιπλέον δοκιμές κόπωσης και διάβρωσης και υπολογισμού υπολειμματικών τάσεων. Σε τρίτο

πλήρες επίπεδο πραγματοποιούνται επιπλέον πλήρεις δοκιμές κόπωσης, μηχανικών αντοχών και άλλες ειδικές δοκιμασίες.

Η διεπιφάνεια που δημιουργείται από τη συγκόλληση οδοντιατρικής κονίας σε μία επιφάνεια ζirkονίας έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μακροχρόνια κλινική συμπεριφορά ακίνητων αποκαταστάσεων με πυρήνα ζirkονίας. Η αξιολόγηση της ποιότητας δεσμού μεταξύ των δύο υλικών ακολουθεί μια σειρά πειραματικών εργασιών που μπορεί να δώσουν χρήσιμα στοιχεία και συμπεράσματα για την κλινική πράξη.

Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας κύριων μεθόδων χαρακτηρισμού επιφανειών ζirkονίας.



Στερεή επιφάνεια -Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών

Ο ορισμός της επιφάνειας και ο διαχωρισμός της από την κύρια μάζα του υλικού δεν είναι πάντοτε εύκολη διαδικασία. Γενικά θεωρούμε επιφάνεια ένα εξωτερικό κομμάτι στερεού που διαφέρει σε σύσταση από τη μέση σύσταση της κύριας μάζας του στερεού. Επομένως η

επιφάνεια δεν αποτελείται μόνο από την εξωτερική στιβάδα ατόμων ή μορίων αλλά και από μια μεταβατική στιβάδα με ετερογενή σύνθεση που τροποποιείται συνέχεια μέχρι την κύρια μάζα του υλικού. Επομένως η επιφάνεια έχει βάθος αρκετών ατομικών στιβάδων. Πρακτικά όμως είναι προτιμότερο να θεωρείται επιφάνεια το τμήμα του στερεού που εξετάζεται με κάποια τεχνική (Skoog et al 1998). Το εύρος της επιφανειακής ζώνης που εξετάζεται εκάστοτε εξαρτάται από την τεχνική.

Για τη μελέτη των επιφανειών που προκύπτουν από το συνδυασμό διάφορων υλικών είναι απαραίτητη η αναγνώριση της στοιχειακής και μοριακής σύστασης, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί με μια σειρά πολύπλοκων και ευαίσθητων τεχνικών που οδηγούν στο χαρακτηρισμό (characterization) μιας επιφάνειας ή μιας διεπιφάνειας.

Κατά τον 20^ο αιώνα αναπτύχθηκαν πολλές μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών. Οι κλασικές μέθοδοι δίνουν περισσότερες πληροφορίες για τις φυσικές παρά για τις χημικές ιδιότητες του υλικού. Αυτές περιλαμβάνουν την οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία, μετρήσεις τραχύτητας, πορώδους και ανακλαστικότητας. Από το 1950 και μετά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι εμφανίστηκαν οι οποίες έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χημική σύνθεση της επιφάνειας (Skoog et al 1998). Σε γενικές γραμμές θα τις διακρίνουμε σε μεθόδους που δεν επηρεάζουν το προς μελέτη δοκίμιο (μη καταστροφικές) και σε εκείνες που προϋποθέτουν για την πραγματοποίηση του χαρακτηρισμού ενός υλικού την αφαίρεση δείγματος ορισμένων διαστάσεων (καταστροφικές).

Για κάθε υλικό ανάλογα με τη μορφή του, το σχήμα και ορισμένες βασικές ιδιότητες επιλέγονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που θα δώσουν τις περισσότερες και πλέον χρήσιμες πληροφορίες σε επίπεδο στοιχειακής σύνθεσης ή κρυστάλλου. Ειδικά για στερεή επιφάνεια ζιρκονίας οι πλέον διαδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 5.

Τραχύτητα

Η πλειονότητα των υλικών έχει μια επιφανειακή μορφολογία με κυματισμούς, απότομες κλίσεις και πόρους. Αυτά καθιστούν την τοπογραφία της επιφάνειας μιας ιδιότητας που είναι δύσκολο να ορίσεις με λίγες απλές παραμέτρους και η οποία έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση ενός υλικού, όπως για παράδειγμα τη συγκόλληση με κάποιο άλλο

υλικό, τις οπτικές και τριβολογικές ιδιότητες (Γαλάνης 2011). Στα στερεά σώματα, η έννοια της απολύτως λείας επιφάνειας, μιας επιφάνειας που όλα τα άτομα της οποίας ανήκουν στο ίδιο γεωμετρικό επίπεδο, δεν είναι εφικτό να υλοποιηθεί. Ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού, από το οποίο είναι κατασκευασμένο το στερεό, και τον τρόπο δημιουργίας των εξωτερικών επιφανειών του (τεχνική παραγωγής στερεού, κατεργασία μορφοποίησης, διεργασία επιφανειακής ενίσχυσης), η έννοια του λείου εξαρτάται από το επίπεδο μεγέθυνσης και προσέγγισης. Η παρατήρηση της επιφάνειας, ακόμη και σε ατομικό επίπεδο, θα αναδείξει ανωμαλίες της γεωμετρίας της, με τη μορφή διαδοχικών εξάρσεων και βυθίσεων του ανάγλυφου, το σύνολο των οποίων συνιστά την επιφανειακή τοπογραφία (Γαλάνης 2011).

Κατά τη λειτουργία του στερεού σώματος, ενδέχεται η ποιότητα της επιφάνειά του να μεταβληθεί, ιδιαίτερα στην περίπτωση που το σώμα λειτουργεί σε επαφή με άλλο στερεό, σε διαβρωτικό περιβάλλον, ή σε καθεστώς μηχανικών φορτίσεων. Έτσι μια μηχανολογική, «τεχνητή» επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μια μικρογραφία του ανάγλυφου του «φυσικού στερεού» Γη που χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη βουνών, πεδιάδων και κοιλάδων.

Η τοπογραφία της επιφάνειας περιγράφει την ποιότητα της επιφάνειας του τεμαχίου μέσω τριών διαφορετικών χαρακτηριστικών: τραχύτητας, κυμάτωσης και διαγράμμισης. Η τραχύτητα της επιφάνειας χρησιμοποιείται παγκοσμίως για να καθορίσει συγκεκριμένες απαιτήσεις αποπεράτωσης μιας διαδικασίας (Γαλάνης 2011).

Ανάλυση τοπογραφίας

Η τοπογραφική ανάλυση και ειδικότερα η μέτρηση της τραχύτητας μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικές εργαστηριακές μέθοδους. Οι μέθοδοι γενικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) σε μεθόδους με επαφή και β) σε μεθόδους χωρίς επαφή. Για την περιγραφή της τραχύτητας έχουν προταθεί τρεις κύριες συσκευές.

A) Προφیلόμετρα ακίδας-Stylus profiler

Στη μέθοδο αυτή υπάρχει ένας στυλεός ο οποίος κινείται κατά μήκος μιας επιφάνειας με σταθερή ταχύτητα και καταγράφει σε μικροσκοπικό επίπεδο τις μεταβολές ύψους. Το σήμα που καταγράφεται από την ακίδα ακολουθεί ηλεκτρονική ενίσχυση και καταγράφεται με τη μορφή μιας πολλαπλά τεθλασμένης γραμμής. Εξαιτίας της εξέλιξης νέων τεχνολογιών αλλά και

της αδυναμίας της τεχνικής να δώσει τρισδιάστατη εικόνα μιας επιφάνειας η χρήση της έχει περιοριστεί σημαντικά.

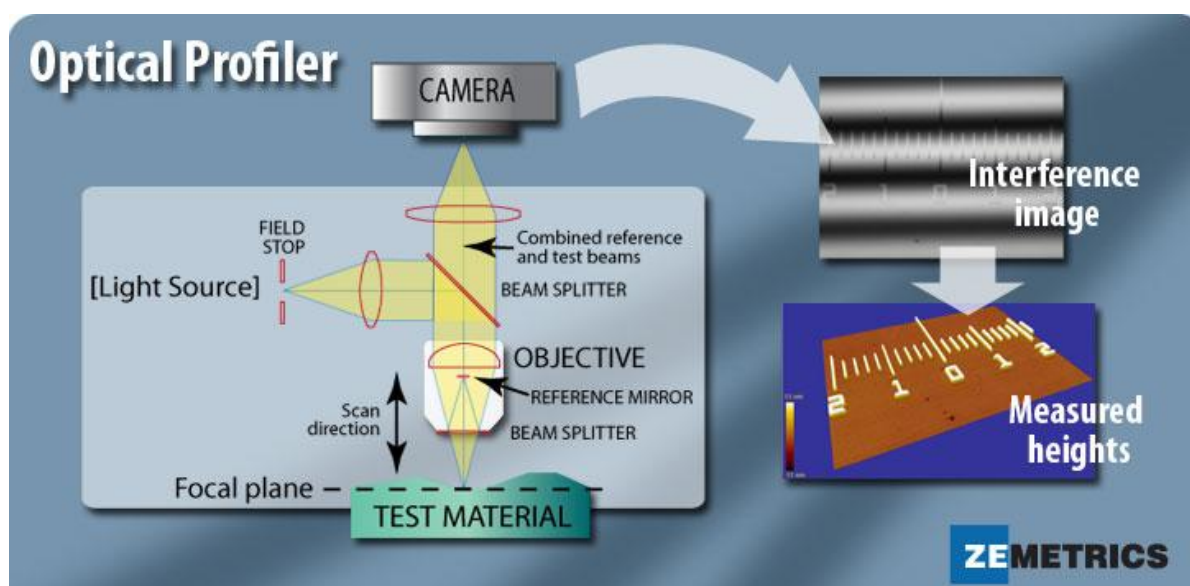
B) Οπτικό προφιλόμετρο-Optical profilometer

Η τάση για την ευρύτερη διάδοση της χρήσης μεθόδων μέτρησης τραχύτητας χωρίς επαφή ξεκίνησε από δύο βασικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο αφορά στο γεγονός ότι δεν καταστρέφεται η επιφάνεια και το δεύτερο οφείλεται στη μεγαλύτερη κάθετη ανάλυση των οπτικών προφιλόμετρων. Για πολλά χρόνια η οπτική συμβολομετρία είχε χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της τοπογραφίας ενός αντικειμένου, αλλά η τεχνική αυτή δεν ήταν πρακτική γιατί χρειαζόταν ένας μεγάλος αριθμός ανθρώπινου δυναμικού για τις μετρήσεις και την ταξινόμηση των αριθμών ανάλογα. Η χρήση και ανάπτυξη των Η/Υ καθώς των προγραμμάτων επεξεργασίας εικόνας η τρισδιάστατη οπτική προφίλομετρία έγινε η πλέον δημοφιλής τεχνική (Bulut 2004).

Η βασική αντίληψη της συμβολομετρίας είναι να υπολογίζει τη διαφορά φάσεων μεταξύ δύο κυμάτων που συμβάλλουν. Αν η κορυφή του ενός επικαλύπτει την κοίλανση του άλλου η συμβολή είναι καταστροφική και τα κύματα ακυρώνονται. Αν αντίθετα δύο κορυφές και δύο αυλάκια συμβάλλουν τα κύματα ενισχύονται. Η χωρική σχέση ανάμεσα σε δύο δέσμες δίνει λεπτομέρειες για την τοπογραφία της επιφάνειας. Έτσι σε μια απολύτως λεία επιφάνεια οι κροσσοί που θα προέκυπταν σε ένα συμβολογράφημα θα ήταν σε ευθεία γραμμή με ίσες αποστάσεις μεταξύ τους. Αντίθετα σε μια τραχιά επιφάνεια το πρότυπο των κροσσών θα παραμορφωθεί και κάθε κυματισμός θα αποκαλύπτει τις κορυφές και τις κοιλάδες της τοπογραφίας κάθε αντικειμένου (Vorburger et al 2007). Το κύριο μειονέκτημα των συμβολομετρικών τεχνικών είναι ότι περιορίζονται σε επιφάνειες με λογική ανακλαστικότητα (Stout & Blunt 2000).

Τα σύγχρονα οπτικά προφιλόμετρα έχουν δύο βασικούς τρόπους λειτουργίας την PSI (Phase Shifting Interferometry) και τη VSI (Vertical Scanning Interferometry). Ο πρώτος τρόπος (PSI) ενδείκνυται σε εξαιρετικά λείες επιφάνειες (π.χ. επιφάνεια ψηφιακού δίσκου CD), ενώ ο δεύτερος σε όλες τις άλλες επιφάνειες. Η VSI ανάλυση επιτρέπει πλέον κατακόρυφη ανάλυση έως 1 mm. Τα οπτικά προφιλόμετρα σε σχέση με τα μηχανικά τραχύμετρα γραφίδας επιτρέπουν τρισδιάστατη (3D) αντί για δισδιάστατη (2D) ανάλυση, είναι ταχύτερα και δεν

αγγίζουν την επιφάνεια. Όμως αιχμηρές γωνίες, ατέλειες και άλλες ιδιαιτερότητες της επιφάνειας μπορεί να προκαλέσουν ακραίες τιμές και στρεβλώσεις στα αποτελέσματα περισσότερο από ότι στις τεχνικές με ακίδα (Vorburger et al 2007). Δίνουν τη δυνατότητα μεγέθυνσης του δείγματος έως 100 φορές (100X) αν και οι συνήθεις μεγεθύνσεις μελέτης κυμαίνονται στα 20 έως 40X (Roos & Bhusan 1995). Το μέγεθος της σάρωσης εξαρτάται από τη μεγέθυνση που ακολουθείται. Έτσι σε μία μεγέθυνση 50X το μέγεθος της σαρωμένης επιφάνειας είναι περίπου 266 μm X 266 μm ενώ σε μεγέθυνση 2,5X φτάνει τα 4256 μm X 4256 μm (<http://rtec-instruments.com/optical-profilometer.htm>). Συλλέγουν όλες τις πληροφορίες παραμέτρων τραχύτητας κατά την ανίχνευση της επιφάνειας και μπορούν να δώσουν άμεσα όλες τις τιμές και παραμέτρους της τραχύτητας (Εικ.11).



Εικόνα 11: Βασικά τμήματα οπτικού προφιλόμετρου

(<http://zometrics.com/optical-profilers-about.shtml>)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ

Η μέτρηση της τραχύτητας της επιφάνειας είναι μια πολύπλοκη διαδικασία καθώς ένας μικρός αριθμός παραμέτρων δεν μπορεί να δώσει μια πλήρη περιγραφή της. Όταν αυξάνονται οι παράμετροι που προσμετρώνται τότε υπάρχει μια περισσότερο ακριβής περιγραφή της τραχύτητας (Gadelmawla et al 2002). Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες παραμέτρων. Αυτές που αφορούν στα κατακόρυφα χαρακτηριστικά (amplitude parameters), εκείνες που αφορούν στα οριζόντια, επιμήκη χαρακτηριστικά κυμάτωσης (spatial parameters), και υβριδικές

παραμέτρους (hybrid). Ακόμη υπάρχει μια άλλη ομάδα που ονομάζονται λειτουργικές παράμετροι (functional parameters). Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να έχουν έννοια σε 2 ή 3 διαστάσεις ανάλογα με τον τρόπο ανάλυσης της επιφάνειας.

Το μέσο αριθμητικό ύψος (R_a) είναι η πλέον δημοφιλής μέτρηση για μια γενική θεώρηση της τραχύτητας. Ορίζεται ως η μέση απόλυτη απόκλιση των ανωμαλιών επιφάνειας από τη μέση γραμμή κατά μήκος του δείγματος. Είναι εύκολο να οριστεί και να υπολογιστεί και δίνει μια καλή γενική περιγραφή της ποικιλομορφίας κορυφών. Δεν είναι ευαίσθητη σε μικρές αλλαγές του προφίλ και ο μαθηματικός τύπος είναι $R_a = 1/l \sum |y(x)| dx$ από $l=0$ έως l . Η παράμετρος R_{MS} (R_q) αντιπροσωπεύει τη σταθερή απόκλιση της κατανομής των κορυφών και αποτελεί μια πιο ευαίσθητη παράμετρο από τη μέτρηση του R_a σε μεγάλες αποκλίσεις από τη μέση γραμμή. Το R_{pm} είναι η μέση τιμή των 10 μεγαλύτερων κορυφών και αντίστοιχα το R_{vm} των 10 βαθύτερων κοιλάδων.

Το R_z (μέσος όρος μέγιστου ύψους) προκύπτει από τη διαφορά του μέσου όρου των 10 μεγαλύτερων κορυφών από τις 10 μεγαλύτερες κοιλάδες, δηλαδή $R_z = R_{pm} - R_{vm}$. Είναι πιο ευαίσθητη μέθοδος στις περιστασιακές υψηλές κορυφές ή βαθιές κοιλάδες. Οι περιορισμοί προέκυψαν από το γεγονός ότι παρόμοιες τιμές R_a μπορούν να μετρηθούν από εντελώς διαφορετικές επιφανειακές κατεργασίες (Stout et al 2000). Οι αντίστοιχες παράμετροι για τρισδιάστατες απεικονίσεις είναι τα S_a , S_q και S_z αντίστοιχα.

Στις χωρικές παραμέτρους έχουν προταθεί τέσσερις βασικές παράμετροι. Η παράμετρος S_{ds} είναι ο αριθμός των κορυφών σε μια στοιχειώδη μονάδα επιφάνειας, η S_{tr} επιτρέπει τον έλεγχο ισοτροπίας ή ανισοτροπίας της επιφάνειας. Η παράμετρος S_{td} δίνει την κατεύθυνση της κυμάτωσης. Οι υβριδικές παράμετροι είναι συνδυασμός κατακόρυφων αποκλίσεων και κυμάτωσης. Η υβριδική παράμετρος S_{dr} δίνει το ποσοστό της επιπλέον επιφάνειας επαφής που οφείλεται στην τραχύτητα σε σχέση με την επίπεδη επιφάνεια ίδιων διαστάσεων. Είναι η παράμετρος που δίνει πληρέστερες πληροφορίες για συγκόλληση και επικαλύψεις. Τέλος οι λειτουργικές παράμετροι καλύπτουν ιδιότητες που αφορούν λειτουργικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα η συγκράτηση υγρών στην επιφάνεια (Stout et al 2000).

Οπτικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνει είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς μελέτη αντικείμενα, φωτός. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλές επιστήμες όπως Χημεία, Βιολογία, Επιστήμη των Υλικών κλπ. Στον τομέα των βιοϋλικών είναι πολύ χρήσιμη για την παρατήρηση επιφανειών και διεπιφανειών καθώς και στη μικροδομή των υλικών .

Τα οπτικά μικροσκόπια έχουν διάφορα χαρακτηριστικά και η μεγεθυντική ικανότητα φτάνει μέχρι 2500 X , η διακριτική ικανότητα R_m (resolution) τα 200 nm και το βάθος πεδίου DOF (Depth of field) από 160 nm έως 8 μm . Η μεγέθυνση ενός οπτικού μικροσκοπίου δίνεται από το τύπο $M=m_1 \times m_2$ όπου m_1 και m_2 είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δυο φακών, δηλαδή του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού.

Η διακριτική ικανότητα είναι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων του υλικού τα οποία είναι διακρίσιμα στην τελική εικόνα. Όταν ξεπεραστεί αυτό το όριο τα δύο σημεία φαίνονται σαν ένα. Η διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού είναι 200 μm και των οπτικών μικροσκοπίων 500 με 800 φορές μεγαλύτερη. Από αυτό το μέγεθος προκύπτει και η μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση ενός μικροσκοπίου. Η διακριτική ικανότητα R_m συνδέεται με τον εξής τύπο: $R_m=0,61 \lambda/n \sin\theta$, είναι δηλαδή ανάλογη του μήκους κύματος της πηγής (λ) και αντιστρόφως ανάλογης του δείκτη διάθλασης (n) του μέσου παρεμβολής μεταξύ αντικειμένου και φωτισμού (π.χ. αέρας $n=1$, λάδι $n=1,4$). Οτιδήποτε παρεμβάλλεται με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης μειώνει τη διακριτική ικανότητα και αύξηση του μήκους κύματος της πηγής την αυξάνει.

Το βάθος πεδίου (DOF) είναι η διαμήκης απόσταση στο πεδίο του δείγματος εντός της οποίας οι λεπτομέρειες του αντικειμένου απεικονίζονται με ένα αποδεκτό βαθμό εστίασης.

Για την εμφάνιση της μικροδομής χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικές τεχνικές (Ταγματάρχη 2003):

A) Κάθετος φωτισμός ή φωτεινό πεδίο: Η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος σε γεωμετρία είτε ανάκλασης είτε διάδοσης, οπότε ο μηχανισμός απεικόνισης είναι η σκέδαση

ή η απορρόφηση αντίστοιχα. Οι επίπεδες επιφάνειες φαίνονται φωτεινές ενώ οι πλάγιες (π.χ. όρια κόκκων) φαίνονται σκοτεινές.

Β) Πλάγιος φωτισμός: Με τη μετατόπιση της φωτεινής δέσμης το φως πέφτει υπό γωνία στο αντικείμενο με ανάλογη μετατόπιση του συμπυκνωτή φακού, με αποτέλεσμα να αυξάνει η αντίθεση και την ικανότητα διάκρισης ορισμένων στοιχείων της δομής του υλικού.

Γ) Σκοτεινό πεδίο: Η μετατόπιση γίνεται πάλι υπό γωνία χωρίς μετατόπιση του συμπυκνωτή, άρα η ανακλώμενη δε διέρχεται μέσω του αντικειμενικού φακού. Έτσι οι επίπεδες επιφάνειες φαίνονται πλέον σκοτεινές και οι πλάγιες (ατέλειες, όρια κόκκων) φωτεινές.

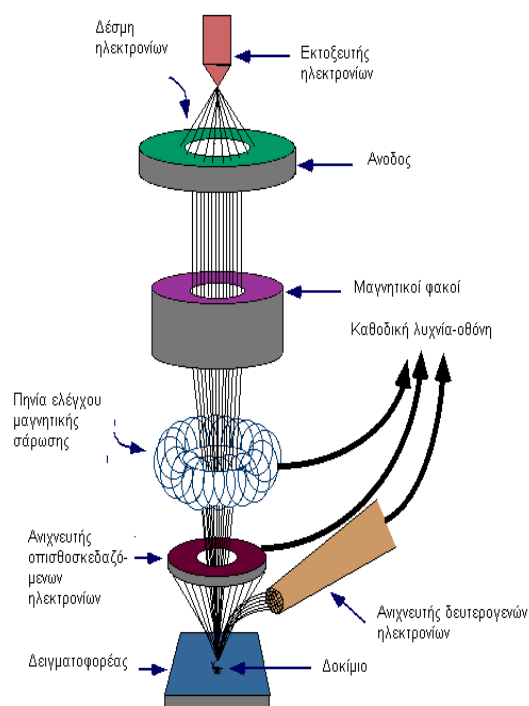
Δ) Πολωμένο φως: Δύο πολωτές διασταυρωμένοι μεταξύ τους παρεμβάλλονται ο ένας μεταξύ πηγής και αντικειμένου και ο δεύτερος μεταξύ αντικειμενικού και προσοφθάλμιου φακού. Η τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη κατανομής φάσεων, μεγέθους και προσανατολισμού κρυσταλλικών κόκκων. Με την πολωτική μικροσκοπία μπορεί να αυξηθεί η αντίθεση χωρίς να είναι απαραίτητη η χημική επεξεργασία μιας επιφάνειας.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000 X και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10.000 X. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής στηρίζεται στον βομβαρδισμό της προς εξέταση επιφάνειας με μια δέσμη ηλεκτρονίων και στην ανάλυση των σημάτων που εκπέμπονται από την επιφάνεια αυτή. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από την θερμοϊονική εκπομπή ενός

νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 0,5–30 kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων-X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered). Η κλασική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, βάσει της οποίας γίνεται η μορφολογική παρατήρηση των δειγμάτων, σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Εικ.12). Έτσι, αφού το προς εξέταση δείγμα επικαλυφθεί με ένα λεπτό στρώμα χρυσού προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του και τοποθετηθεί στο θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα με την βοήθεια της οποίας γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος (Ταγματάρχης 2003).



Εικόνα 12: Βασικά μέρη του SEM (www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc)

Το είδος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια του δοκιμίου, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και ατόμων του υλικού (Εικ. 13) και διακρίνεται σε:

A) Ηλεκτρόνια Auger: προερχόμενα από αλληλεπίδραση με υποστοιβάδες επιφανειακών ατόμων σε βάθος έως και 1 nm. Δίνουν κατάλληλο φάσμα για στοιχειακές αναλύσεις.

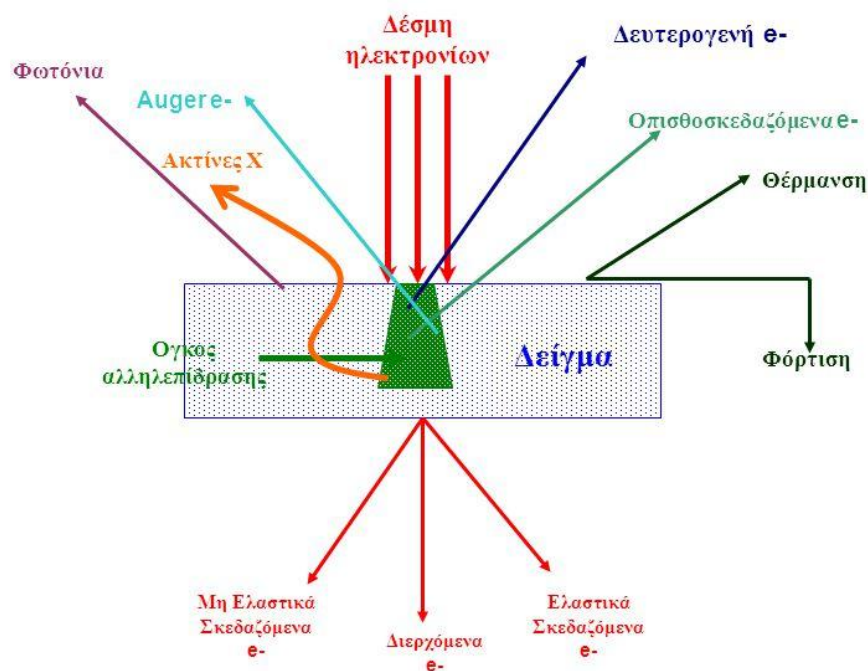
B) Δευτερογενή ηλεκτρόνια: Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να διαφύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (έως 50 eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος (έως και 10 nm) αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι'αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλικό προσανατολισμό, τις επιφανειακές ανωμαλίες και την κλίση του δοκιμίου ως προς την δέσμη ηλεκτρονίων (Skoog et al 1998).

Γ) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια: Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με υψηλή ενέργεια (5-50 keV) φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό ή ανάλογα το μέσο ατομικό αριθμό αν πρόκειται για χημικές ενώσεις. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του

δείγματος (Skoog et al 1998). Οι πληροφορίες από τα οπισθοσκεδαζόμενα αφορούν τη σύνθεση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας και είναι πολύτιμες για τη μελέτη διεπιφανειών (Ταγματάρχης 2003).

Δ) Ακτίνες-X : Ένα τρίτο προϊόν του βομβαρδισμού ηλεκτρονίων είναι η παραγωγή φωτονίων ακτίνων X. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X μπορεί να οδηγήσει σε στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με τις παρατηρήσεις στο SEM (Skoog et al 1998).

Αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος



Εικόνα 13: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δέσμης ηλεκτρονίων-επιφάνειας υλικού από www.slideplayer.gr

Φασματομέτρα διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

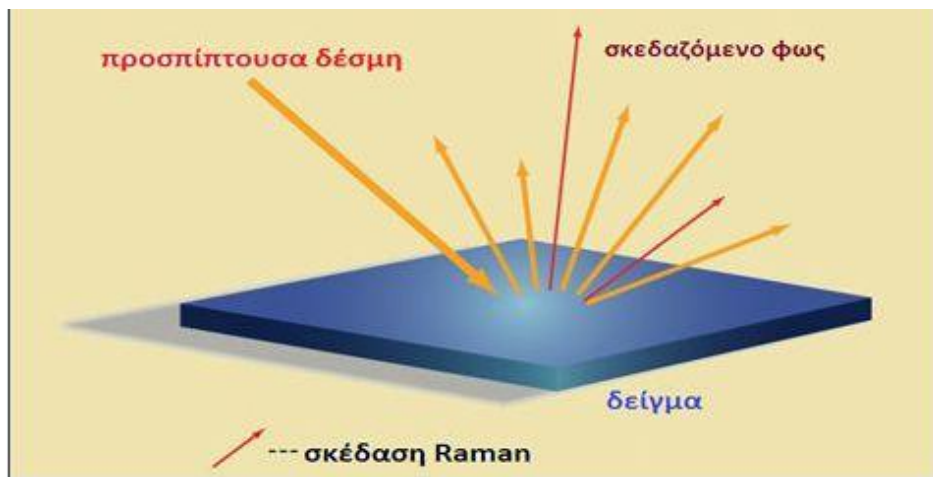
Οι ακτίνες-Χ που εκπέμπονται από το δοκίμιο εισέρχονται στο φασματογράφο μέσω ενός παραθύρου βηρυλλίου (Be) και συλλέγονται από έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης ο οποίος είναι κάποιος ημιαγωγός. Ο ανιχνευτής διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια των ακτίνων-Χ και παράγεται ένα χαρακτηριστικό ρεύμα. Στη συνέχεια αυτό ενισχύεται και μετράται μετά από ανάλογη επεξεργασία δεδομένων. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνεται το φάσμα παλμών σε συνάρτηση με την ενέργεια της ακτινοβολίας. Η ποιοτική ανάλυση συνίσταται στην ταυτοποίηση γραμμών στο φάσμα και είναι απλή διαδικασία. Η ποσοτική ανάλυση προκύπτει από τη σύγκριση της έντασης κάθε γραμμής με αυτές που έχουν καταγραφεί για στοιχεία γνωστής σύνθεσης.

Η ερμηνεία των φασμάτων χρειάζεται μεγάλη προσοχή και γνώση των περιορισμών που εμπεριέχει. Η ακρίβεια των φασμάτων EDS μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες. Πολλά στοιχεία έχουν αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές (overlapping peaks). Επίσης δοκίμια ανομοιογενή και τραχέα μπορούν να δώσουν μειωμένη ακρίβεια σε EDS φάσματα (Skoog et al 1998). Γιαυτό δεν πρέπει να γίνονται αναλύσεις δοκιμίων μεγάλου όγκου που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να παρουσιάζουν ανομοιογενείς περιοχές, και τα δοκίμια πρέπει να λειαίνονται και να στιλβώνονται επαρκώς. Ακόμη χρειάζεται προσοχή κατά την επίστρωση ενός δοκιμίου με αγώγιμο υλικό ώστε να αποφευχθεί πιθανή ηλεκτροστατική του φόρτιση.

Φασματοσκοπία RAMAN

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman στηρίζεται στο φαινόμενο Raman. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται από την ανταλλαγή ενέργειας ανάμεσα στα προσπίπτοντα φωτόνια μιας πηγής και τα μόρια ενός άλλου υλικού. Η φασματοσκοπία Raman προκύπτει από το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως συχνότητα Raman και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους καταγράφονται και αποτελούν το φάσμα Raman του είδους αυτού. Το φαινόμενο σκέδασης Raman οφείλει την ονομασία του στον Ινδό φυσικό Sir C.V. Raman, ο οποίος στα πλαίσια συστηματικών ερευνών του σχετικά με τη μοριακή σκέδαση φωτός, το απέδειξε πειραματικά (1928). Για αυτή τη μελέτη τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Φυσικής (1930).

Λαμβάνεται μια καθαρή ουσία (στερεή, υγρή ή αέρια), η οποία ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού, της οποίας η συχνότητα ν_0 έχει επιλεγεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μη συμπίπτει με κάποιο μέγιστο απορρόφησης του δείγματος. Όλο σχεδόν το φως θα περάσει μέσα από το δείγμα ανεπηρέαστο, ένα πολύ μικρό μέρος όμως θα σκεδαστεί από τα μόρια του δείγματος στο χώρο προς διευθύνσεις διαφορετικές από αυτήν της προσπίπτουσας δέσμης (Εικ. 14).

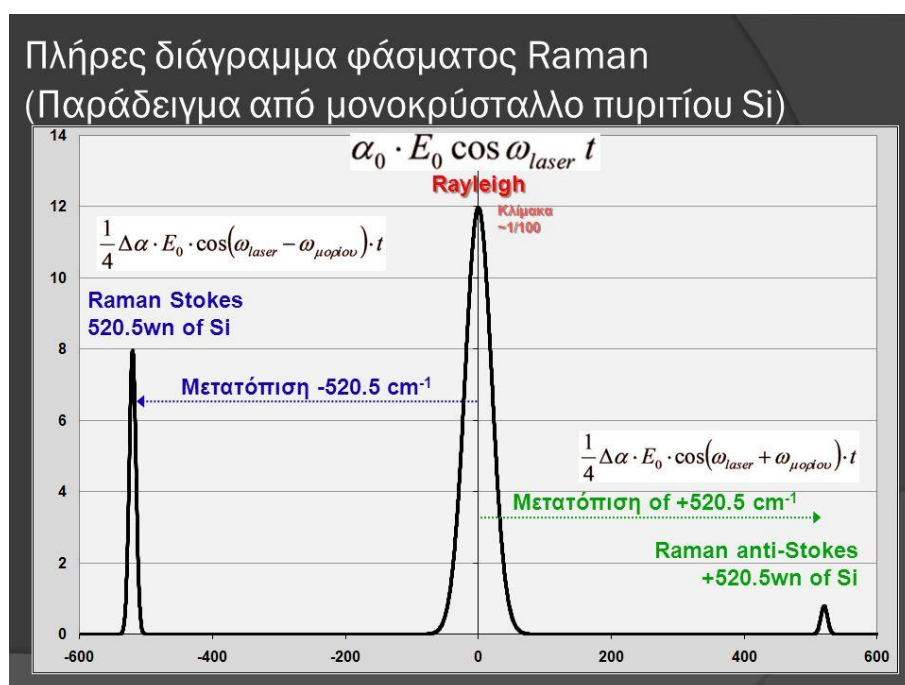


Εικόνα 14 : Σκέδαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας Laser. (www.slideplayer.gr)

Το προσπίπτον φως συνίσταται από φωτόνια ενέργειας $h\nu_0$. Κατά την πρόσκρουση του φωτός στα μόρια ενός μέσου, τα φωτόνια κατά το πλείστον σκεδάζονται ελαστικά, δηλ. χωρίς απώλειες ενέργειας, εγείροντας το φαινόμενο της σκέδασης Rayleigh (κλασσική σκέδαση φωτός). Η ένταση της σκέδασης Rayleigh είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της συχνότητας ν_0 . Έτσι, αν χρησιμοποιηθεί ηλιακό φως, το κυανό πέρασ του λαμβανόμενου φάσματος σκεδάζεται πολύ πιο έντονα από το ερυθρό. Στο φαινόμενο σκέδασης Rayleigh έχει αποδοθεί το γαλανό χρώμα του καθαρού ουράνιου θόλου, καθώς προκύπτει ως αποτέλεσμα της σκέδασης του ηλιακού φωτός από τα μόρια της ατμόσφαιρας.

Το φάσμα του σκεδαζόμενου φωτός περιέχει εκτός από τη Rayleigh και άλλες γραμμές μετατοπισμένες ως προς την αρχική συχνότητες (φάσμα Raman). Αυτές οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου. Όταν το μόριο υφίσταται κβαντισμένη μετάβαση σε κάποιο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, το φωτόνιο χάνει την ενέργεια που απορροφά το μόριο ($h\nu_m$) και προκύπτει νέο φωτόνιο με μικρότερη ενέργεια ($h\nu_0 - h\nu_m$) άρα και με χαμηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu$ αρνητικό). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε κάποια

ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους, η συνάντηση με ένα φωτόνιο μπορεί να προκαλέσει την αποδιέγερσή του, οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα αυξημένη κατά ν_m ($\Delta\nu$ θετικό). Ανάλογα δηλαδή με την ενεργειακή κατάσταση των μορίων του δείγματος τα φωτόνια που σκεδάζονται ανελαστικά δύνανται να έχουν μεγαλύτερη ή μικρότερη ενέργεια. Η μορφή του φάσματος στην πλευρά όπου η συχνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του διεγείροντος φωτός ($\Delta\nu$ αρνητικό – γραμμές Stokes) αποτελεί το αντικατοπτρικό είδωλο της μορφής του φάσματος που κείται στην άλλη πλευρά της γραμμής Rayleigh ($\Delta\nu$ θετικό – γραμμές anti-Stokes), με τη διαφορά ότι οι εντάσεις των λαμβανομένων κορυφών για αρνητικό $\Delta\nu$ είναι μεγαλύτερες από ότι για θετικό (Εικ.15). Γιαυτό κατά κανόνα στα φάσματα Raman χρησιμοποιούνται μόνο οι Stokes γραμμές (Skoog et al 1998).



Εικόνα 15: Το φάσμα Raman του στοιχείου πυριτίου(Si). Οι Anti-Stokes γραμμές αποτελούν κατοπτρικό είδωλο των Stokes και είναι λιγότερο έντονες. (www.slideplayer.gr)

Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει (Skoog et al 1998). Οι πληροφορίες που παρέχονται στο φάσμα δόνησης Raman συνιστούν για κάθε δείγμα προς

εξέταση μοναδικό αποτύπωμα της σύστασής του (Pfeiffer & Hollstein 1997). Σε πολλές περιπτώσεις, τα φάσματα Raman και της υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε ορισμένα υλικά παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες. Σε ορισμένα θέματα η τεχνική IR δίνει λύσεις και αποτελεί συμπληρωματική τεχνική. Η Raman πλεονεκτεί στο γεγονός ότι δεν επηρεάζεται από την παρουσία νερού. Γενικώς η τεχνική Raman έχει ένδειξη στη μελέτη μορίων που δε διαθέτουν πολωμένα μέρη (Skoog et al 1998).

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας Raman είναι πολλές. Χρησιμοποιεί για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ανόργανων, οργανικών και βιολογικών δειγμάτων (Grasselli & Bulkin 1991). Η φασματοσκοπία Raman εμφανίζει επίσης ένα αξιοσημείωτο πλήθος εφαρμογών σε βιολογικά δείγματα, μεταξύ των οποίων είναι η διαμόρφωση των πρωτεϊνών και η δομή των νουκλεϊκών οξέων, καθώς επιτρέπει την εξονυχιστική, μη-επεμβατική, μη-καταστρεπτική και ανεπηρέαστη από την παρουσία νερού έρευνα. Οι βιολογικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας Raman έχουν, κυρίως, αναπτυχθεί μετά την εφεύρεση του laser και συνεχώς βελτιώνονται, ενώ σημαντικός είναι ο συνδυασμός αυτής με τη μικροσκοπική παρατήρηση, ώστε να αποκτηθεί πληρέστερη εικόνα για τα βιολογικά δείγματα (Petry et al 2003).

Εκτός από τη συμβατική φασματοσκοπία Raman, υπάρχει η φασματοσκοπία αντήχησης Raman, η οποία επιτρέπει λήψη φασμάτων ουσιών σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (έως 10^{-8} M), οι μη-γραμμικές τεχνικές (CARS) καθώς και η τεχνική SERS (επιφανειακή ενίσχυση της διάχυσης) και η TERS (tip-enhanced Raman spectroscopy).

II. Μέθοδοι αξιολόγησης συγκόλλησης

Η βελτίωση της συγκόλλησης των διάφορων οδοντιατρικών υλικών στους οδοντικούς ιστούς (αδαμαντίνη, οδοντίνη) αποτελεί ένα βασικό άξονα της ερευνητικής δραστηριότητας. Η ταχύτητα με την οποία εισέρχονται νέα υλικά στον οδοντιατρικό χώρο δεν επιτρέπει πολλές φορές την αξιολόγησή τους με μακροχρόνιες κλινικές μελέτες, γιαυτό πολλοί κατασκευαστές στηρίζονται σε *in vitro* πειράματα και σε συγκριτικές εργαστηριακές μελέτες με αναγνωρισμένα και αξιόπιστα υλικά αναφοράς. Μάλιστα προωθούνται στην αγορά υλικά με πολύ καλές τιμές συγκόλλησης σε δοκιμές διάτμησης, υποσχόμενα πολύ καλή κλινική απόδοση (Sudsangiam & Van Noort 1999). Ειδικά για τη συγκόλληση με την οδοντίνη, η αξία και η αξιοπιστία των πειραματικών μεθόδων καθώς και η συνάφειά τους με την κλινική

απόδοση αμφισβητείται από πολλούς εξαιτίας των περιορισμών και των εγγενών αδυναμιών των συγκεκριμένων πειραμάτων. Από την άλλη πλευρά οι κλινικές αποτυχίες φαίνεται να οφείλονται σε επιμέρους διακυμάνσεις των αποκαταστάσεων που έχουν να κάνουν με τη διαδικασία κατασκευής της αποκατάστασης (Soderholm et al 2012).

Τραχύτητα και συγκόλληση

Η ικανότητα μιας επιφάνειας να συγκολλάται σε μία άλλη εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων όπως ο βαθμός της χημικής αντίδρασης μεταξύ των δύο υλικών, η εγγύτητα και η επιφάνεια επαφής. Για τους δύο τελευταίους υπάρχει ξεκάθαρη εξάρτηση από την τοπογραφία των δύο επιφανειών. Αν χρησιμοποιηθεί κάποια μορφή συγκολλητικού μέσου ή επίστρωσης με τη μορφή υγρού ή ημιστερεού ο βαθμός διαβροχής και η πλήρωση των ρωγμών στη μία επιφάνεια εξαρτάται από την επιφανειακή ενέργεια και την τοπογραφία της στερεής επιφάνειας. Για αυτό η προετοιμασία της επιφάνειας είναι μέγιστης σημασίας για να έχει αποτελεσματική και ισχυρή μακροσκοπική συγκόλληση. Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που οδηγούν στην επιτυχή επιφανειακή προετοιμασία. Ο καθαρισμός της επιφάνειας για την επίτευξη καλύτερης χημικής σύνδεσης και η εκτράχυνση της επιφάνειας (Meine 2004).

Αξιολόγηση συγκολλητικής αντοχής

Η πιστότητα και ποιότητα συγκόλλησης δύο διαφορετικών υλικών μπορεί έμμεσα να αξιολογηθεί με διάφορους τύπους μηχανικών δοκιμών. Κύριες μέθοδοι θεωρούνται τα πειράματα εφελκυσμού και διάτμησης με τις παραλλαγές τους (μικροεφελκυσμός και μικροδιάτμηση). Υπάρχουν ακόμη οι δοκιμές εξώθησης (push out, pull-off) καθώς και οι δοκιμές απόσχισης (peel). Σκοπός αυτών των μεθόδων είναι η εφαρμογή ενός φορτίου για να ασκηθεί τάση στη συγκολλητική διεπιφάνεια μέχρι την αποκόλληση ή θραύση των υλικών. Ως εκ τούτου, για να μετρηθεί με ακρίβεια η αντοχή δεσμού μεταξύ δύο υλικών θα πρέπει η συγκολλητική επιφάνεια να είναι η περιοχή μέγιστης ανάπτυξης τάσεων ανεξάρτητα της μεθόδου που εφαρμόζεται (Valandro et al 2008).

Τα πειράματα αυτά χρησιμοποιούνται εδώ και σχεδόν 50 χρόνια στην οδοντιατρική και ορισμένοι αμφισβητούν την αξία τους (Soderholm et al 2012). Ο κύριος λόγος είναι ότι δεν μετρούν συγκεκριμένες ιδιότητες υλικού και τα αποτελέσματα επηρεάζονται από το μέγεθος των δοκιμίων, τη γεωμετρία, την άσκηση φόρτισης, τις εγγενείς ιδιότητες των υλικών της

συγκολλητικής διεπιφάνειας, και τις ατέλειες σε κάθε μία ή ανάμεσα στις επιφάνειες (de Munck et al 2013).

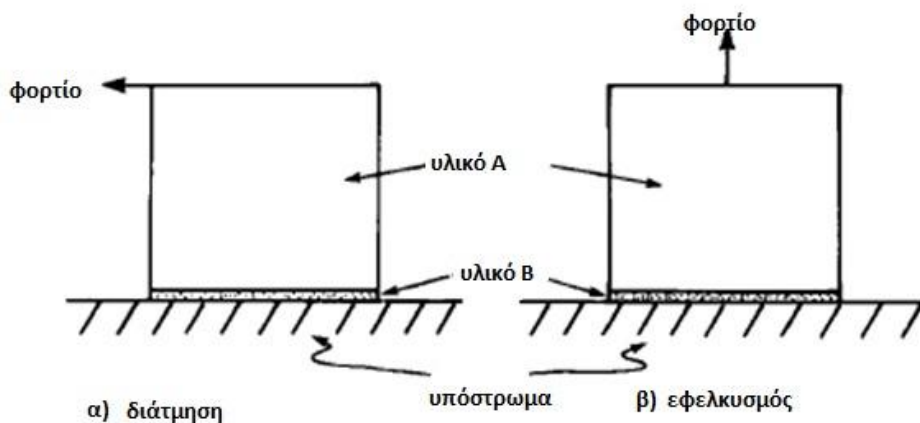
Οι τεχνικές αυτές είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες και οι τιμές αντοχής δεσμού μπορούν είτε να ερμηνευθούν λανθασμένα ή να είναι αδύνατη η σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των ερευνητών. Οι πειραματικά μετρημένες διαφορές στη μέση τιμή αντοχής δεσμού μπορεί να μην οφείλονται στην πραγματική διαφορά σε συγκολλητική ισχύ δύο διαφορετικών υλικών με το ίδιο υπόστρωμα. Η γεωμετρία των δοκιμών και οι προδιαγραφές της φόρτισης και η στιφρότητα ενός υλικού μπορεί να μεταβάλλουν τα πειραματικά αποτελέσματα (Van Noort et al 1989).

Διάτμηση

Τα πειράματα της διάτμησης γίνονται με την εφαρμογή δύναμης παράλληλα με τη διεύθυνση της επιφάνειας συγκόλλησης, η οποία έχει σημείο εφαρμογής τη μία από τις δύο επιφάνειες και φορά κάθετη προς αυτήν (Εικ. 16). Ειδικά για τη συγκόλληση πολυμερών σε κεραμικές επιφάνειες μπορούν να υπάρξουν παραλλαγές της διάταξης. Η απόσταση της ακίδας διάτμησης από την επιφάνεια συγκόλλησης επηρεάζει την κατανομή τάσεων στη συγκολλητική επιφάνεια (Van Noort et al 1989).

Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η κατασκευή δοκιμών και η κατασκευή της πειραματικής διάταξης είναι ευκολότερη από την αντίστοιχη του εφελκυσμού, καθώς και ελάχιστη σημασία και επίδραση στα αποτελέσματα έχει η διεύθυνση φόρτισης (Watanabe & Nakabayashi 1994, Sudsangiam & Van Noort 1999).

Αντίθετα οι δοκιμές διάτμησης υφίστανται κριτική για το γεγονός ότι υπάρχει μια μη ομοιογενής κατανομή τάσεων στη συγκολλητική διεπιφάνεια η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση ή λανθασμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς η αστοχία συχνά ξεκινά από ένα εκ των δύο υποστρωμάτων, ενώ θα έπρεπε να αρχίζει από τη συγκολλητική ζώνη. Για το λόγο αυτό στα χαμηλής αντοχής κεραμικά τα πειράματα διάτμησης δεν αξιολογούν σωστά την πραγματική αντοχή συγκόλλησης και γενικά αντενδείκνυνται (Della Bona & Van Noort 1995). Ακόμη αν δεν τηρηθούν σωστά οι προδιαγραφές του πειράματος είναι δυνατό να δημιουργηθούν τάσεις κάμψης ή διάσχισης του συγκολλητικού στο υπόστρωμα (Sudsangiam & Van Noort 1999).



Εικόνα 16: Διάτμηση και εφελκυσμός μετασχεδίαση από Van Noort 1989

Γενικά οι δοκιμές εφελκυσμού δίνουν μεγαλύτερη αξιοπιστία για την εκτίμηση της ποιότητας δεσμού, όμως στη μελέτη αντοχής συγκόλλησης στα υψηλής αντοχής κεραμικά (αλουμίνια, ζirkονία) οι δοκιμές διάτμησης πλεονεκτούν (Valandro et al 2008). Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που πρόσφατες έρευνες ακόμη χρησιμοποιούν δοκιμές διάτμησης (Luthy et al 2006, Atsu et al 2006, Ozcan et al 2003). Στα άλλα κεραμικά φαίνεται να πλεονεκτούν τα πειράματα του εφελκυσμού (Della Bona & Van Noort 1995). Φαίνεται ότι στα πειράματα διάτμησης παίζει σημαντικό ρόλο η συνεκτική δύναμη του υλικού βάσης και η αντοχή του ίδιου στον εφελκυσμό (Della Bona & Van Noort 1995). Σε περιπτώσεις που αναπτύσσεται πολύ ισχυρή συγκόλληση μεταξύ δύο υλικών κατά τη διάρκεια της εφαρμογής διατμητικής δύναμης μπορεί να εμφανιστεί κάμψη σε κάποια εξαρτήματα της πειραματικής διάταξης οπότε η μέτρηση της αντοχής δεσμού μπορεί να μην είναι αξιόπιστη (Behr et al 2011). Ακόμη υπάρχουν περιορισμοί στην προτυποποίηση του πειράματος γιατί τα ερευνητικά πρωτόκολλα χρησιμοποιούν διαφορετικά σχήματα στην εφαρμογή τάσεων και διαφορετικές αποστάσεις από τη διεπιφάνεια συγκόλλησης (Della Bona et al 2007).

Εφελκυσμός

Πρόκειται για κλασική πειραματική διάταξη όπου η συγκολλητική επιφάνεια υφίσταται τάσεις κάθετες στην επιφάνεια που τείνουν να αποκολλήσουν τις δύο επιφάνειες (Εικ.16). Παρά το γεγονός ότι πλεονεκτεί έναντι της διάτμησης στο ότι υπάρχει περισσότερο ομοιογενής κατανομή τάσεων υπό προϋποθέσεις ορισμένα μειονεκτήματα της μεθόδου δεν την καθιστούν μέθοδο επιλογής (Della Bona & Van Noort 1995). Παρουσιάζει δυσκολία στην

ευθυγράμμιση της πειραματικής διάταξης και των δοκιμίων, γεγονός που αλλοιώνει τον αμιγώς εφελκυστικό χαρακτήρα των ασκούμενων τάσεων. Συνεπώς εξαιτίας αυτής της αδυναμίας μπορεί να προκύψει και τάση για ανομοιογενή κατανομή τάσεων στη συγκολλητική ζώνη. Ακόμη η συνεκτική αντοχή του κάθε υλικού παίζει ρόλο στον εφελκυσμό καθώς συχνά παρατηρούνταν κατάγματα στη μάζα του ενός υλικού παρά το γεγονός ότι ο δεσμός με το υπόστρωμα δεν ήταν ιδιαίτερα ισχυρός. Για το λόγο αυτό εξελίχθηκε μια παραλλαγή της μεθόδου που επιτρέπει καλύτερη ευθυγράμμιση και πιο ευαίσθητη σύγκριση ή αξιολόγηση της αντοχής δεσμού (Valandro et al 2008).

Στην οδοντιατρική, το 1994 ο Sano εισάγει την τεχνική μικροεφελκυσμού (μΤΒS) όπου πλέον παρατήρησε διότι δεν είχε συνεκτικά κατάγματα στην οδοντίνη ενώ παράλληλα με ένα δόντι μπορούσαν να κατασκευαστούν πολλά δοκίμια ενώ στην περίπτωση της διάτμησης κάθε δόντι χρησιμεύει για ένα μόνο δοκίμιο (Sano et al 1994). Η μικρότερη επιφάνεια συγκόλλησης δίνει υψηλότερες τιμές αντοχής δεσμού και περισσότερα συνεκτικά κατάγματα. Αυτό οφείλεται γιατί τα δοκίμια έχουν λιγότερες δομικές ατέλειες εξαιτίας της μικρότερης επιφάνειας δοκιμής, οι οποίες λειτουργούν ως περιοχής συγκέντρωσης τάσεων και διάδοσης ρωγμών και προκαλούν συγκολλητικές θραύσεις σε χαμηλότερες τιμές αντοχής δεσμού (Della Bona et al 2007). Από την άλλη πλευρά στις δοκιμές μικρο-εφελκυσμού και μικρο-διάτμησης ο μικρός όγκος του δοκιμίου και οι μικρής διαμέτρου επιφάνειες συγκόλλησης απαιτούν μεγάλη ακρίβεια στην κατασκευή, διότι η ύπαρξη περισειών αλλοιώνει σημαντικά την επιφάνεια συγκόλλησης δίνοντας μεγάλες σταθερές αποκλίσεις που επηρεάζουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων (Armstrong et al 2010).

Σε ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων φαίνεται ότι οι τάσεις που αναπτύσσονται στα όρια της συγκολλητικής επιφάνειας σε δοκιμές διάτμησης και εφελκυσμού ξεπερνούν την ονομαστική δύναμη αντοχής δεσμού (Van Noort et al 1989). Η μακροχρόνια συντήρηση σε περιβάλλον υγρασίας και η υδροθερμική ανακύκλωση μειώνουν κατά κανόνα τις τιμές αντοχής δεσμού ανεξάρτητα από το είδος της δοκιμασίας (Luthy et al 2006).

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της αντοχής στη διατμητική αποκόλληση ενός υλικού ζirkονίας και τριών ρητινωδών κονιών και ο χαρακτηρισμός της επιφάνειάς της ώστε να βρεθεί η βέλτιστη μέθοδος επεξεργασίας μονολιθικής ζirkονίας σύμφωνα με την οποία αυξάνει η αντοχή σε διάτμηση του δεσμού μεταξύ κονίας και επιφάνειας ζirkονίας.

ΥΠΟΘΕΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μηδενική υπόθεση συγκροτείται από τέσσερις επί μέρους μηδενικές υποθέσεις. Η πρώτη υπόθεση είναι οι επεξεργασίες επιφάνειας που θα χρησιμοποιηθούν δεν αυξάνουν την αντοχή δεσμού σε σχέση με τις άλλες τεχνικές. Η δεύτερη υπόθεση είναι ότι η αντοχή δεσμού δεν επηρεάζεται από τον τύπο του συγκολλητικού μέσου και την παρουσία ενεργοποιητή επιφάνειας. Η τρίτη υπόθεση είναι ότι η υδροθερμική ανακύκλωση επηρεάζει την αντοχή δεσμού. Τέλος, η τέταρτη υπόθεση είναι ότι οι επεξεργασίες επιφάνειας δε μεταβάλλουν το ποσοστό μονοκλινούς φάσης.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η εργασία περιλαμβάνει δύο σκέλη. Στο πρώτο έγινε η παρασκευή και κατεργασία της επιφάνειας των δειγμάτων, καθώς και ο χαρακτηρισμός της επιφάνειάς τους. Στο δεύτερο σκέλος, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της συγκόλλησης, διατήρησης των δοκιμών με δύο διαφορετικούς τρόπους και εκτελέστηκε δοκιμασία αντοχής στη διατμητική αποκόλληση των διαφόρων κονιών από την κεραμική επιφάνεια.

Πίνακας 6. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή των δοκιμών.

Υλικά	Κατασκευαστές	Αριθμός παρτίδας	Σύνθεση *
Bruxzir Solid Zirconia	Tokosu, Japan		3Y-TZP
Sil Jet	Danville San Ramon, California USA	93596	Τριβοχημικό σύστημα αμμοβολής με κόκκους αλουμίνας 30 μm επικαλυμένους με πυριτία.
Al ₂ O ₃	Danville San Ramon, California USA	32800	Κόκκοι αλουμίνας 50 μm.
Monobond-plus	Vivadent, Schaan, Liechtenstein	R64900	Διάλυμα μεθακρυλικού σιλανίου, μεθακρυλικού εστέρα του φωσφορικού οξέος και μεθακρυλικού σουλφιδίου σε αλκοόλη.
Multilink Automix	Vivadent, Schaan, Liechtenstein	532906	Βάση: Διμεθακρυλικά, Μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο (HEMA), ανόργανες ενισχυτικές ουσίες, φθορίδιο του υπεργβίου, εκκινητές, σταθεροποιητές και χρωστικές. Καταλύτης: Διμεθακρυλική ουρεθάνη, υπεροξείδιο του βενζολίου.
Panavia F 2.0	Kuraray, Osaka, Japan	00555A, 00107B	Πάστα Α: 10-MDP, αρωματικά διμεθακρυλικά, αλειφατικά μεθακρυλικά, σιλανοποιημένες ενισχυτικές ουσίες πυριτίας, σιλανοποιημένη κολλοειδής πυριτία, καμφοροκινόνη, καταλύτες, εκκινητές. Πάστα Β: αρωματικά διμεθακρυλικά, αλειφατικά μεθακρυλικά, σιλανοποιημένες ενισχυτικές ουσίες υάλου βαρίου, καταλύτες, επιταχυντές, χρωστικές.
Permacem 2.0	DMG, Hamburg Germany	730226	Βαριούχο γυαλί σε μια μήτρα οδοντιατρικών ρητινών βασισμένη στο Bis-GMA, EBPDMA, TEDMA, TMPTM). Μικρές ποσότητες εστέρα μηλεϊκού οξέος, χρωστικές, πρόσθετα και καταλύτες. Περιέχει <1% υπεροξείδιο του βενζολίου και <3% MDP.

*Σύμφωνα με τα αρχεία MSDS των κατασκευαστών.

Για τις ανάγκες του πειράματος κατασκευάστηκαν δοκίμια μονολιθικής ζirkονίας (μπλοκ BruxZir Solid Zirconia, Japan) με τη βοήθεια τεχνολογίας CAD-CAM (Εικ. 17α), σε διαστάσεις που να εξυπηρετούν το πείραμα διάτμησης (στρογγυλοί δίσκοι διαμέτρου 10 mm, ύψους 8 mm με κοίλανση στο μέσο τους που να επιτρέπει τον ανένδοτο εγκιβωτισμό τους σε μάζα εποξικής ρητίνης).



Εικόνα 17α: (αριστερά) Τροποποιημένα κυλινδρικά δοκίμια ζirkονίας.

Εικόνα 17β:(δεξιά) Μετά τον εγκιβωτισμό και αφαίρεση περισσειών η τελική μορφή του δοκιμίου με την ελεύθερη επιφάνεια ζirkονίας.

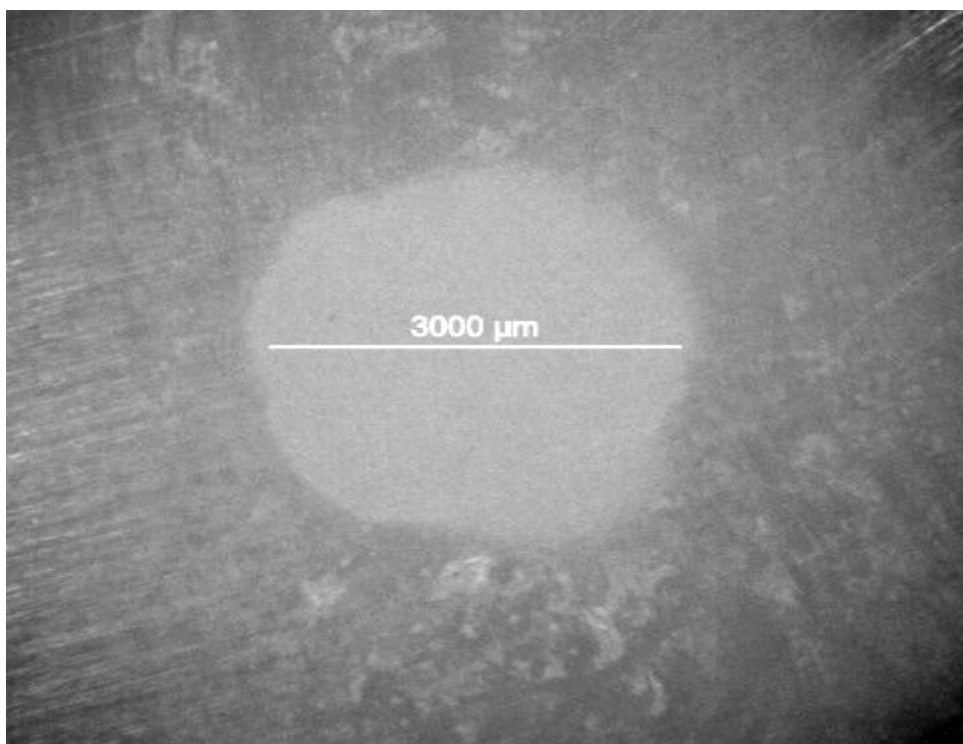
Όλα τα δοκίμια περιβλήθηκαν από έναν εξωτερικό διαφανή πλαστικό σωλήνα plexi-glass κυλινδρικού σχήματος και διαστάσεων 2,5 cm ύψους, εξωτερικής διαμέτρου 16 mm, εσωτερικής διαμέτρου 12 mm. Τα τροποποιημένα κυλινδρικά μπλοκ ζirkονίας διαμέτρου 10 mm τοποθετήθηκαν στο κέντρο του και η πλήρωση του κενού χώρου έγινε διαφανή εποξική ρητίνη (EpoFix, Struers). Στα όρια της εξωτερικής επιφάνειας του πλαστικού σωλήνα έγινε επάλειψη με γλυκερίνη για την εύκολη αφαίρεση των περισσειών της εποξικής ρητίνης μετά την ολοκλήρωση της πήξης της (12 h) σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Εικ. 17β).

Στη συνέχεια όλα τα δοκίμια γυαλίστηκαν σε μηχανήμα μεταλλουργικής λείανσης με περιστροφική κίνηση σε ταχύτητα 200 στροφές/min και καταιονισμό νερού με χρήση γυαλοχάρτων πυριτικού καρβιδίου (SiC) τραχύτητας 220 έως 600 grit.

Οι ομάδες περιέλαβαν 10 δοκίμια η καθεμία και διαχωρίστηκαν ως εξής: Ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας, η ομάδα δοκιμών που υποβλήθηκαν σε λείανση SiC έως 600 grit (POL) την ομάδα που υπέστη αμμοβολή με αλουμίνα με μέγεθος κόκκου 50μm με τις εξής συνθήκες: πίεση 36 psi (2,5 bar) για 10 s από απόσταση 10 mm (AL) και την ομάδα (SJ) που υπέστη τριβοχημική επεξεργασία με σκόνη Sil-Jet (Danville), δηλαδή με αλουμίνα (Al_2O_3) επικαλυμμένη με πυριτία (SiO_2) με μέγεθος κόκκου 30 μm και ίδιες συνθήκες με την ομάδα AL. Στη συνέχεια στις ομάδες με τριβοχημική επεξεργασία προστέθηκε ο τροποποιητής επιφάνειας (Monobond Plus, Ivoclar Vivadent). Η διαδικασία της αμμοβόλης έγινε με τη χρήση ενδοστοματικής συσκευής (Microetcher IIA, Danville, USA). Χρησιμοποιήθηκε ρύγχος εσωτερικής διαμέτρου 0.048 συμβατό με κόκκους 30 μm και 50 μm.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Οι προς έλεγχο επιφάνειες των δοκιμών χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μορφολογία τους, την επιφανειακή τραχύτητα και το κλάσμα μονοκλινούς φάσης της ζirkονίας. Αρχικά τα δοκίμια ελέγχθηκαν με τη βοήθεια στερεομικροσκοπίου (M80, Leica, Germany) συνδεδεμένου με Η/Υ και ανάλογο λογισμικό και μεγεθύνσεις από 7,5X έως 60X για έλεγχο ατελειών κατά την κατασκευή και επεξεργασία τους. Τα δοκίμια πριν την επεξεργασία επιφάνειας αμέσως μετά τη λείανση ελέγχθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο για την ομοιογένειά τους. Στα δοκίμια που παρουσίαζαν έντονες αύλακες οφειλόμενες στην αρχική λείανση με αδρόκοκκα χαρτιά λείανσης (220-400 grit) επαναλαμβανόταν η διαδικασία της λείανσης έως ότου αποκτήσουν ομοιογενή επιφάνεια. Στα δοκίμια που είχαν υποστεί επεξεργασία με αμμοβολή έγινε υπολογισμός των διαστάσεων της επεξεργασμένης περιοχής έτσι ώστε να υπάρχει ομοιομορφία. Στην κεντρική περιοχή διαμέτρου 3 mm οι αύλακες λείανσης έπρεπε να έχουν καλυφθεί από τους κόκκους της επεξεργασίας σε διάσταση τουλάχιστον 3mm (Εικ. 18). Όσα δοκίμια είχαν μικρότερη διάμετρο επεξεργασμένης επιφάνειας απορρίπτονταν, γυαλίζονταν εκ νέου στις ίδιες συνθήκες και επαναλαμβανόταν η διαδικασία της αμμοβόλης.



Εικόνα 18: Έλεγχος έκτασης αμμοβολημένης περιοχής. Παρατηρείται απώλεια γραμμών λείανσης και στιλπνότητας κυκλικά στο κέντρο του δοκιμίου σε εύρος διαμέτρου τουλάχιστον 3 mm.

Στις τρεις ομάδες (POL, AL, SJ) έγινε μελέτη της τοπογραφίας της επιφάνειας με μέτρηση της τραχύτητας (προφιλόμετρο). Επελέγησαν τυχαία πέντε δοκίμια από κάθε ομάδα και έγινε μέτρηση των παραμέτρων τραχύτητας S_a , S_z , S_{ci} , S_{dr} σε δύο διαφορετικά σημεία κάθε δοκιμίου. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το 3D-προφιλόμετρο (Wyko NT 1100, Veeco, S Barbara, CA, USA) και για την ανάλυση των παραμέτρων το λογισμικό της Veeco (Veeco-Vision) σε μεγέθυνση 20X. Οι μετρήσεις σε με φακό Mirau lens, ήταν στη ρύθμιση VSI (Vertical Scanning Interferometry)(συμβολομετρία κατακόρυφης ανάλυσης). Το εύρος του πεδίου ανάλυσης ήταν 309 μm X 231 μm . Ελήφθησαν δέκα μετρήσεις τραχύτητας (δύο σε καθένα από πέντε δοκίμια) για κάθε ομάδα επεξεργασίας.

Ακολούθησε ανάλυση φασματοσκοπίας Raman για την εύρεση της μεταβολής του ποσοστού μονοκλινούς φάσης που προέκυψε μετά από κάθε επεξεργασία. Επτά συνολικά φάσματα ελήφθησαν με τη συσκευή ανάλυσης Raman υψηλής ευαισθησίας (EZ- Raman I

Enwave Optics, USA) εξοπλισμένη με ένα laser 785 nm που λειτουργεί με ισχύ εξόδου 380 mW και διακριτικό όριο $6,5 \text{ cm}^{-1}$. Το φασματοόμετρο ήταν συνδεδεμένο με μικροσκόπιο μέσω συσκευής MicroViewer (Enwave Optics, USA). Οι εικόνες και τα φάσματα συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας 40X ονομαστική μεγέθυνση. Το κλάσμα μονοκλινούς φάσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tabares (Tabares & Anglada 2010) :

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{0,32 \times (I_t^{147} + I_t^{265}) + I_m^{181} + I_m^{190}}$$

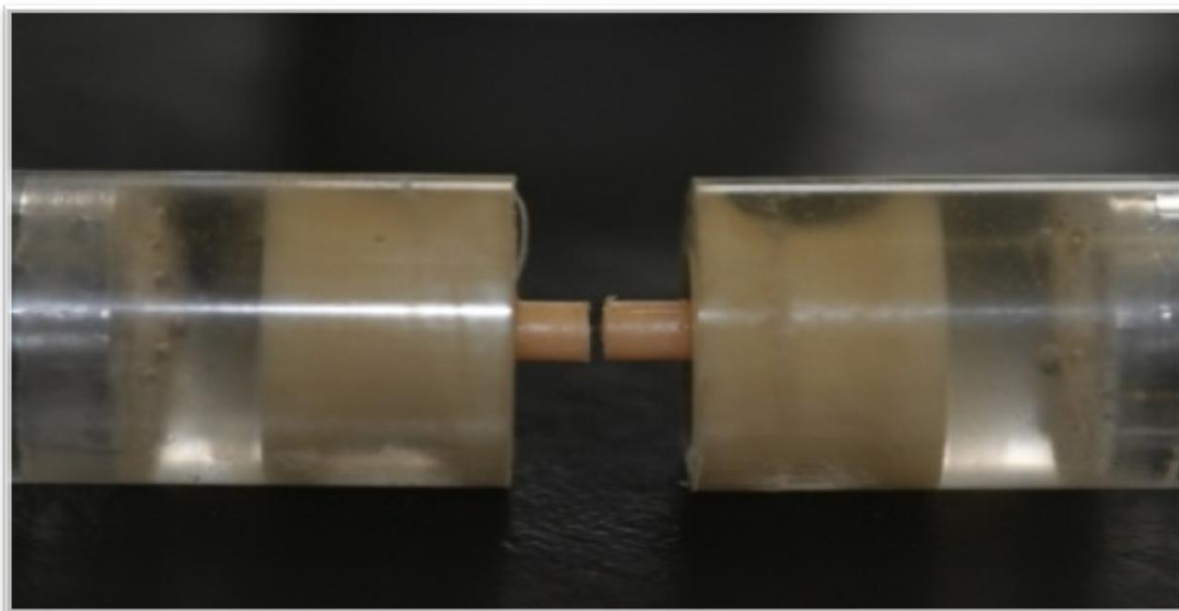
Όπου τα I_m και I_t αντιπροσωπεύουν την ένταση των κορυφών μονοκλινούς και τετραγωνικής φάσης αντίστοιχα και οι εκθέτες αναφέρονται στον κυματαριθμό σε cm^{-1} . Με τη βοήθεια λογισμικού έγινε επεξεργασία των φασμάτων (Peakfit v4.2, Seasoftware Inc, Framingham, MA, USA) σε εύρος κυματαριθμού 0-400 cm^{-1} με διορθώσεις τύπου baseline και εφαρμογή της 2^{ης} παραγώγου στις αρχικές τιμές.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ

Επαναλήφθηκε η διαδικασία καθαρισμού των δοκιμίων πριν από την συγκόλληση των ομάδων POL και AL σε διάλυμα καθαρής αιθυλικής αλκοόλης σε συσκευή υπερήχων για 3 min, και στη συνέχεια με χρήση αέρα εκτός της ομάδας SJ και στεγνώθηκαν μόνο με τη χρήση αέρα. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κονίες συγκόλλησης: μία ρητινώδης κονία που περιέχει το συγκολλητικό μονομερές 10-MDP (Panavia F 2.0), μία κονία με διμεθακρυλικά τύπου Bis-GMA (Multilink Automix) και μία αυτοσυγκολλούμενη (self-adhesive) που περιέχει συγκολλητικό μονομερές φωσφορικού εστέρα (Permacem 2.0). Χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας τροποποιητής επιφάνειας ζirkονίας με τρία διαφορετικά συστατικά (φωσφορικά, θειικά και σιλάνιο, Monobond Plus-Ivoclar Vivadent). Το υλικό Panavia F 2.0 είναι διπλού πολυμερισμού σε μορφή δύο σωληναρίων που αναμιγνύονται με πλαστική σπάθη. Τα υλικά Multilink Automix και Permacem 2.0 είναι επίσης διπλού πολυμερισμού και είναι σε μορφή αυτοαναμίξιμης σύριγγας με πλαστικούς αποσπώμενους αναμικτήρες μιας χρήσης. Στις επιφάνειες με τριβοχημική κάλυψη προστέθηκε ο τροποποιητής επιφάνειας Monobond plus (Πίνακας 6).

Στην κυκλική επιφάνεια συγκόλλησης του κάθε δοκιμίου της ζirkονίας εγχύθηκε κάθε κονία. Για την επαναληψιμότητα και ακρίβεια της διαδικασίας κατασκευάστηκε ένας ειδικός οδηγός τεφλόν δύο τεμαχίων με μια οπή στο κέντρο 3 mm διαμέτρου και 3 mm βάθους. Οι κονίες αφέθηκαν να ολοκληρώσουν το χημικό πολυμερισμό για 10 min και στη συνέχεια

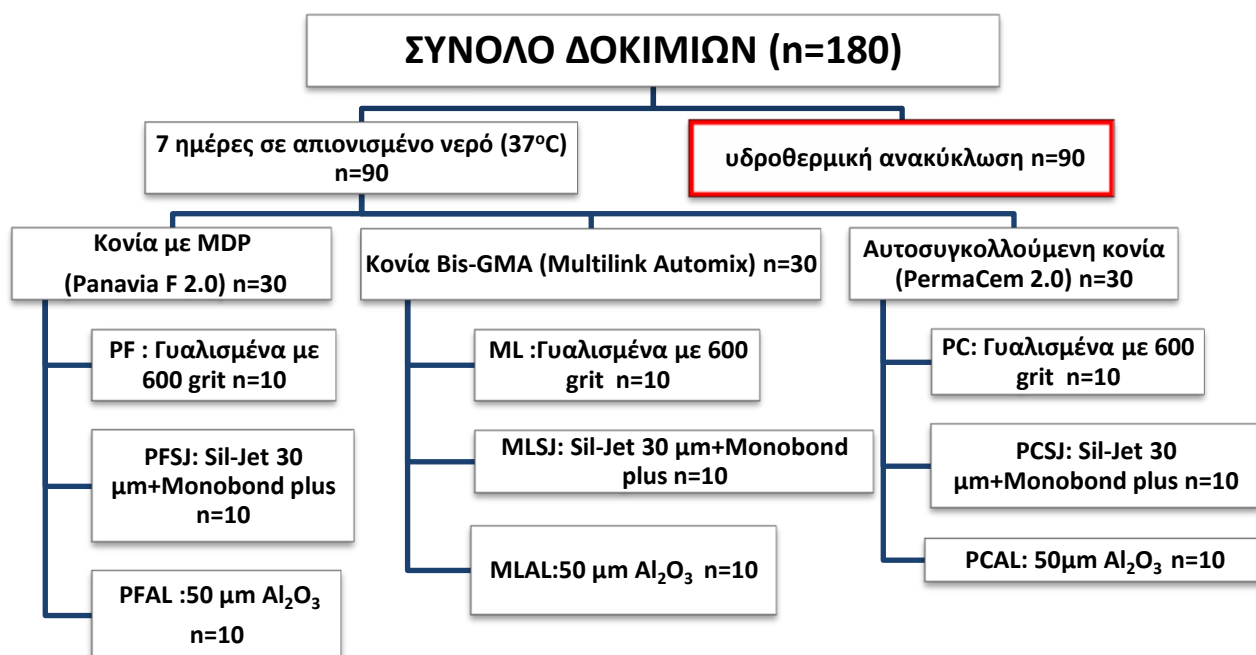
φωτοπολυμερίστηκαν με τη βοήθεια συσκευής LED (T-LED, Italy) εξόδου 800 mW για 20 s. Μετά τον πολυμερισμό και την πλήρη αφαίρεση των ειδικών βοηθητικών κατασκευών παρέμεινε μια κυλινδρική προεξοχή κονίας ύψους 3 mm και διαμέτρου 3 mm, συγκολλημένη στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου της ζirkονίας (Εικ. 19).



Εικόνα 19: Δοκίμια ρητινώδους κονίας συγκολλημένα επί ζirkονίας.

Τα δοκίμια διατηρήθηκαν εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό στους 37° C σε μεταλλική συσκευή με ελεγχόμενη θερμοκρασία για μία εβδομάδα. Τα μισά από αυτά υπέστησαν περαιτέρω υδροθερμική ανακύκλωση (thermocycling) με θερμοκρασίες 5°C και 55°C για 500 κύκλους με χρόνο παραμονής 30 s σε κάθε κύκλο. Οι τελικές ομάδες των δοκιμών συνοψίζονται στον Πίνακα 7:

Πίνακας 7: Οι τελικές ομάδες που προέκυψαν από το συνδυασμό τριών κονιών,τριών επεξεργασιών επιφάνειας και δύο τύπων εμφάνισης (3Χ3Χ2=18).



ΚΩΔΙΚΟΙ ΟΜΑΔΩΝ

Οι δεκαοκτώ ομάδες δοκιμών ακολούθησαν μια συγκεκριμένη κωδικοποίηση για την ευκολότερη κατανόηση και διαχείριση των αποτελεσμάτων. Οι ρητινώδεις κονίες κωδικοποιήθηκαν ως εξής: Panavia F 2.0 (PF), Multilink Automix (ML) και Permacem 2.0 (PC). Οι επεξεργασίες επιφάνειας είχαν ήδη κωδικοποιηθεί ως POL, AL και SJ κατά τη διαδικασία του χαρακτηρισμού της επιφάνειας. Τέλος για τις ομάδες που είχαν υποστεί υδροθερμική ανακύκλωση προστέθηκε ο κωδικός TC. Οι κωδικοί ομάδων φαίνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Κωδικοποίηση ομάδων

Κονία/επεξεργασία	Panavia F 2.0	Multilink Automix	PermaCem 2.0
Επιφάνεια αναφοράς	PFPOL, PFPOL+TC	MLPOL, MLPOL+TC	PCPOL, PCPOL+TC
Αμμοβολή Al_2O_3 50 μm	PFAL, PFAL+TC	MLAL, MLAL+TC	PCAL, PCAL+TC
SilJet 30 μm +primer	PFSJ, PFSJ+TC	MLSJ, MLSJ+TC	PCSJ, PCSJ+TC

ΠΕΙΡΑΜΑ ΔΙΑΤΜΗΤΙΚΗΣ ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΗΣ

Μετά την ολοκλήρωση των προπαρασκευαστικών σταδίων για κάθε ομάδα εκτελέστηκε πείραμα εξάσκησης διατμητικών τάσεων κατά το οποίο το κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε σε αρπάγη και σταθεροποιήθηκε έτσι ώστε η προεξοχή της ρητινώδους κονίας (Εικ. 19) να βρίσκεται κάθετα στην ακμή της ακίδας διάτμησης στο μηχάνημα εξάσκησης τάσεων (Monsanto Tensometer 10, USA) με ταχύτητα κίνησης προς κεφαλής 0,5 mm/min. Σε κάθε δοκίμιο γινόταν παράλληλα καταγραφή της εφαρμοζόμενης δύναμης σε συνάρτηση με το χρόνο. Ελήφθησαν οι μέγιστες τιμές δύναμης της διατμητικής αντοχής (peak point) εκφρασμένες Nt για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά (συνολικά 180 μετρήσεις) και τα ανάλογα γραφήματα δύναμης-χρόνου. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των μονάδων σε MPa για να εκφράζει τη μέγιστη τάση διατμητικής αποκόλλησης. Υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο $P=F/S$, όπου F η δύναμη σε Newton (Nt) και πR^2 η επιφάνεια συγκόλλησης ($R=1/2 D \rightarrow 1,5$ mm, $\pi=3,14$).

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΥΠΟΥ ΘΡΑΥΣΗΣ

Επιπλέον αξιολογήθηκαν οι θραυσμένες επιφάνειες μετά την ολοκλήρωση των αριθμητικών μετρήσεων της δύναμης αποκόλλησης. Για την αξιολόγηση του τύπου θραύσης, οι αποκολλημένες επιφάνειες διαχωρίστηκαν σε 5 κατηγορίες με τη βοήθεια του οπτικού στερεομικροσκοπίου σε μεγέθυνση 25X. Η ομάδα 1 περιλάμβανε τις αποκολλήσεις συγκολλητικού τύπου, όπου ολόκληρη η επιφάνεια του συγκολλητικού μέσου είχε πλήρως αποκολληθεί ή είχαν παραμείνει μερικά ίχνη (0-20% κάλυψη επιφάνειας). Οι ομάδες 2-4 περιέλαβαν μικτές αποκολλήσεις και ποσοστό κάλυψης (21-40%, 41-60%, 61-80%). Η ομάδα 5 περιέχει τόσο τις πλήρως συνεκτικές αποκολλήσεις όπου υπάρχει πλήρης κάλυψη της

επιφάνειας από ρητίνη (100%) όσο και μικτές που παρουσίαζαν σχεδόν πλήρη κάλυψη (από 80-100%). Στην ομάδα POL δοκιμίων η διάκριση ήταν απλή διαδικασία καθώς το υπόστρωμα και η κονία είχαν διαφορετικό χρώμα. Στις ομάδες με επεξεργασία αλουμίνας οι περιοχές που αποκαλύπτονταν ίχνη αλουμίνας (αμμοβολημένη περιοχή) αποτελούσαν περιοχές αποκόλλησης. Στις ομάδες Sil-Jet υπήρχε μια σχετική δυσκολία διάκρισης μεταξύ ρητίνης και του primer (Monobond Plus) που κάλυπταν τις επιφάνειες. Επειδή η κάλυψη με ενεργοποιητή επιφάνειας θεωρήθηκε ευνοϊκή κατάσταση αποφασίστηκε να προστίθεται η όποια παρουσία της στο ποσοστό της κάλυψης με κονία. Οι περιοχές όπου υπήρχε αποκάλυψη της αμμοβολημένης περιοχής θεωρήθηκαν σημεία αποκόλλησης.

Η κατάταξη των δοκιμίων σε μία από τις πέντε ομάδες (Πίνακας 9) έγινε με λεπτομερή παρατήρηση σε κάθε ένα δοκίμιο με τη βοήθεια Η/Υ σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (25X έως 60X) με διαίρεση της επιφάνειας συγκόλλησης σε τέσσερα ίσα μέρη για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα κατά την παρατήρηση. Η πλήρης κάλυψη κάθε τεταρτημορίου επιφάνειας αντιστοιχούσε σε ποσοστό 25%. Σε όλα τα δοκίμια με παραμένονσα κονία δοκίμια υπήρχε ακανόνιστο σχήμα και διαφορετικό ποσοστό κάλυψης σε κάθε τεταρτημόριο. Το συνολικό ποσοστό κάλυψης σε κάθε δοκίμιο προέκυπτε από το άθροισμα των επί μέρους ποσοστών σε κάθε τεταρτημόριο. Παρόλα αυτά σε ορισμένα δοκίμια η διάκριση του ακριβούς ποσοστού ήταν δύσκολη και ο υπολογισμός έγινε κατά προσέγγιση.

Πίνακας 9: Κατάταξη τύπου θραύσης.

Ομάδα	Ποσοστό κάλυψης επιφάνειας
1	0-20%
2	21-40%
3	41-60%
4	61-80%
5	81-100%

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για τις μετρήσεις τραχύτητας για κάθε έναν από τους παράγοντες τραχύτητας (S_a, S_z, S_{ci} και S_{dr}) έγινε στατιστική ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA). Στη συνέχεια έγιναν μεμονωμένες συγκρίσεις για τη στατιστική σημαντικότητα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (LSD, Least Significant Difference). Το επίπεδο σημαντικότητας καθορίστηκε στο 5%.

Για τη διατμητική αντοχή έγινε πολλαπλή ανάλυση διακύμανσης (3-Way ANOVA) για την αξιολόγηση του τύπου επεξεργασίας, τύπου κονίας και είδους εμφάνισης. Στη συνέχεια έγιναν μεμονωμένες συγκρίσεις για τη στατιστική σημαντικότητα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LSD (Least Significant Difference). Το επίπεδο σημαντικότητας καθορίστηκε στο 5%.

Στη συνέχεια έγινε ανάλυση επιβίωσης Weibull για τη διατμητική αντοχή. Υπολογίστηκε η χαρακτηριστική δύναμη (σ_0) και το μέτρο Weibull (modulus, m) για κάθε ομάδα δοκιμών και διαμορφώθηκαν τα ανάλογα διαγράμματα ως προς το κάθε υλικό ρητινώδους κονίας και ως προς την κάθε επεξεργασία.

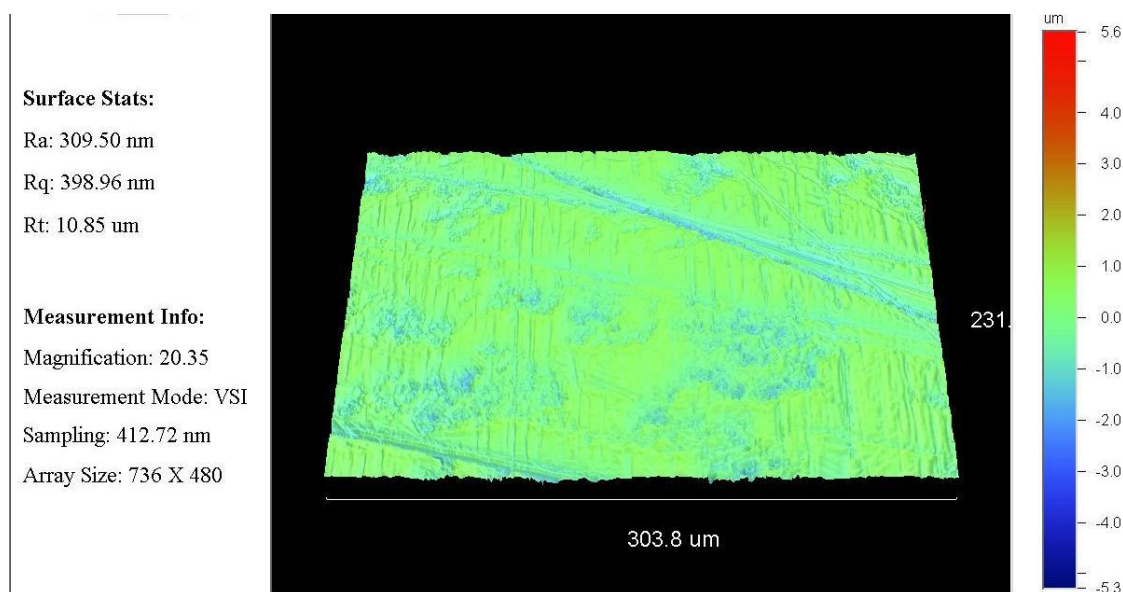
Για τον τύπο θραύσης έγινε στατιστική ανάλυση Pearson χ^2 και έγινε ξεχωριστά για κάθε υλικό. Δε χρησιμοποιήθηκε στατιστικός δείκτης λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων στα κελιά. Όλες οι αναλύσεις έγιναν με τη βοήθεια του προγράμματος STATISTICA 10 software της εταιρείας StatSoft Inc.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1) ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Α) ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ : ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η πρώτη ομάδα που έγιναν μετρήσεις ήταν η ομάδα POL. Από τη μελέτη της εικόνας διαφαίνονται επιφάνεια με ήπια μορφολογία όπως αναλύεται με τους χρωματικούς κωδικούς (Εικ. 20). Η μέγιστη υψομετρική διαφορά (R_t) που μετρήθηκε σε μία λήψη από τις δέκα ήταν περίπου 11 μm . Οι χαρακτηριστικές ευθείες γραμμές χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό που παρατηρήθηκαν στην εικόνα αποδόθηκαν σε χαραγές που είχαν παραμείνει από τη λείανση της επιφάνειας.



Εικόνα 20: Εικόνα 3D-προφίλομετρίας από δοκίμιο της ομάδας POL.

Η δεύτερη ομάδα που μελετήθηκε ήταν η ομάδα AL. Από την ανάλυση της εικόνας φάνηκε έντονη επιφανειακή μορφολογία και απουσία των χαραγών λείανσης (Εικ. 21). Η μέγιστη υψομετρική διαφορά (R_t) ήταν αυξημένη σε σχέση με την ομάδα POL και έφτανε τα 15 μm . Ήταν σαφής η διαφορά της μορφολογίας και η λιγότερο ομοιογενής κατανομή κορυφών κοιλάδων και κορυφών σε σχέση με την ομάδα POL.

Surface Stats:

Ra: 719.53 nm

Rq: 903.28 nm

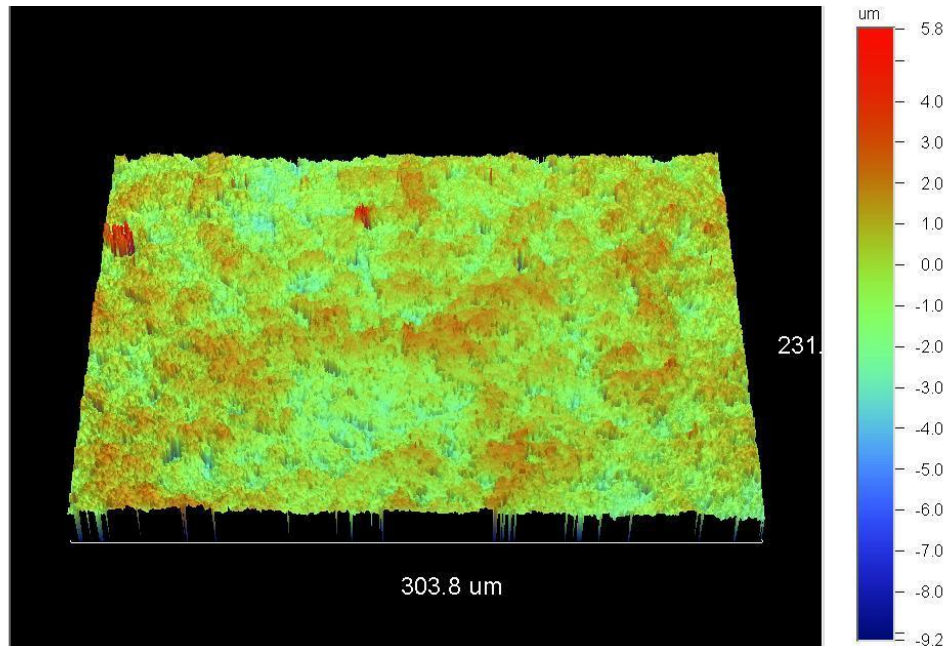
Rt: 14.94 μm **Measurement Info:**

Magnification: 20.35

Measurement Mode: VSI

Sampling: 412.72 nm

Array Size: 736 X 480

**Εικόνα 21: Εικόνα 3D-προφίλομετρίας από δοκίμιο της ομάδας AL.**

Η ομάδα SJ είχε παρόμοια εικόνα με την ομάδα AL. Η κατανομή των κορυφών και των κοιλάδων ήταν ανομοιογενής, δεν υπήρχαν οι χαραγές προερχόμενες από τη λείανση και η μέγιστη υψομετρική διαφορά έφτανε κοντά στα 14 μm όπως η ομάδα AL (Εικ.22). Οι διαφορές σε σχέση με την ομάδα POL ήταν σαφείς, ενώ με την ομάδα AL μικρές και δυσδιάκριτες ποιοτικά.

Surface Stats:

Ra: 733.68 nm

Rq: 904.26 nm

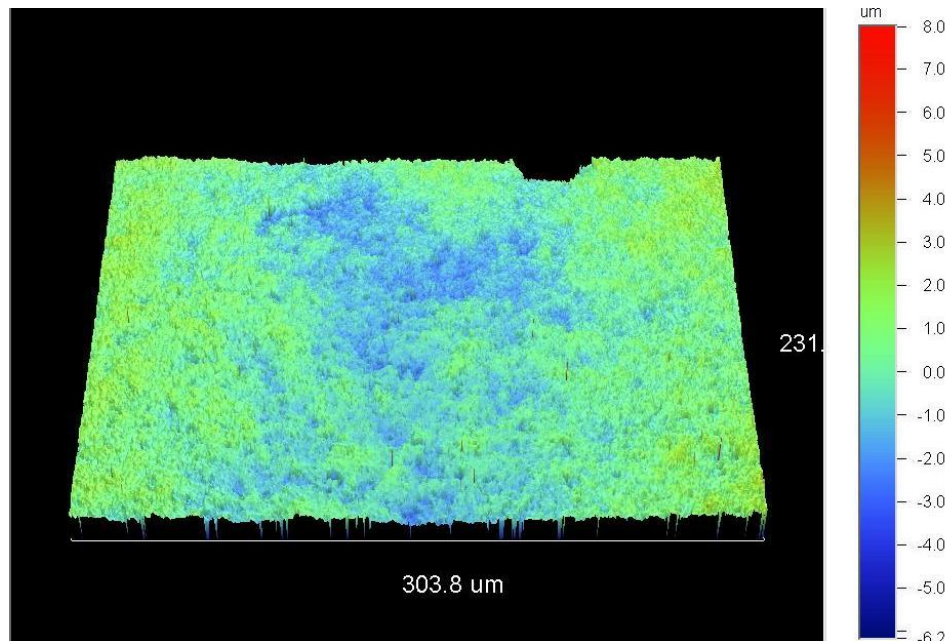
Rt: 14.12 μm **Measurement Info:**

Magnification: 20.35

Measurement Mode: VSI

Sampling: 412.72 nm

Array Size: 736 X 480

**Εικόνα 22: Εικόνα 3D-προφίλομετρίας από δοκίμιο της ομάδας SJ.**

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ

1) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ S_a

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 10 η αρχική εκτίμηση της τραχύτητας με την παράμετρο S_a έδειξε σημαντική διαφορά ανάμεσα στην ομάδα ελέγχου και στις δύο ομάδες SJ και AL. Οι γυαλισμένες επιφάνειες είχαν $0,30 \pm 0,06$ μm ενώ οι SJ και AL $0,66 \pm 0,01$ μm και $0,62 \pm 0,01$ μm αντίστοιχα. Οι διαφορές στο S_a ήταν στατιστικά σημαντικές ($F=23,35$). Συγκρίνοντας τις ομάδες SJ και AL με την ομάδα ελέγχου POL παρατηρήθηκε αύξηση η οποία είναι στατιστικά σημαντική ($p<0,01$). Μεταξύ τους οι ομάδες SJ και AL είχαν παραπλήσιες τιμές. Η μεγαλύτερη μέση τιμή στην ομάδα SJ ($0,66$ με $0,62$ μm) δεν ήταν στατιστικά σημαντική διαφορά ($p=0,562$). Οι μεταβολές του S_a φαίνονται σε συγκριτικό διάγραμμα (Εικ. 23).

2) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ S_z

Παρόμοια αποτελέσματα φαίνονται και στη μέτρηση του S_z όπου οι τιμές του στις ομάδες SJ και AL είναι $6,88 \pm 1,81$ και $6,31 \pm 1,36$ μm αντίστοιχα, ενώ στην ομάδα POL $2,73 \pm 0,61$ μm . Ανάλογα αποτελέσματα με την S_a παράμετρο είχαμε και στην παράμετρο S_z . Υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων ($F=27,65$), δηλαδή οι ομάδες SJ και AL διέφεραν στατιστικά σημαντικά με την ομάδα POL ($p<0,01$), αλλά δε διέφεραν ($p=0,353$) μεταξύ τους (Εικ.24).

3) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ S_{ci}

Υπήρξε σημαντική αύξηση αυτής της παραμέτρου μετά την επεξεργασία με αμμοβολές. Οι ομάδες POL/SJ/AL διέφεραν μεταξύ τους σε στατιστικά σημαντικό βαθμό ($F=30,348$) ($p<0,01$, Εικ. 24).

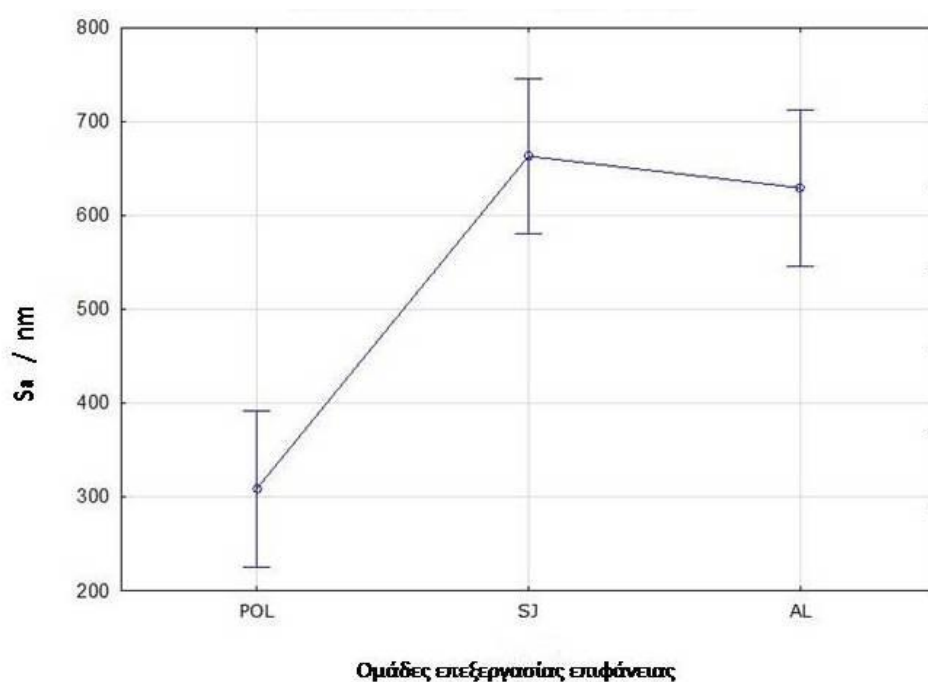
4) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ S_{dr}

Οι αμμοβολημένες επιφάνειες SJ και AL έδωσαν τιμές $23,34 \pm 0,93\%$ και $23,56 \pm 3,08\%$ σε αντίθεση με την ομάδα ελέγχου που είχε τιμές $4,49 \pm 1,46\%$. Οι διαφορές του S_{dr} ήταν στατιστικά σημαντικές ($F=287,77$). Οι διαφορές των ομάδων AL και SJ σε σχέση με την ομάδα ελέγχου POL ήταν στατιστικά σημαντικές ($p<0,01$), ενώ προς ομάδες AL και SJ δεν υπήρξε

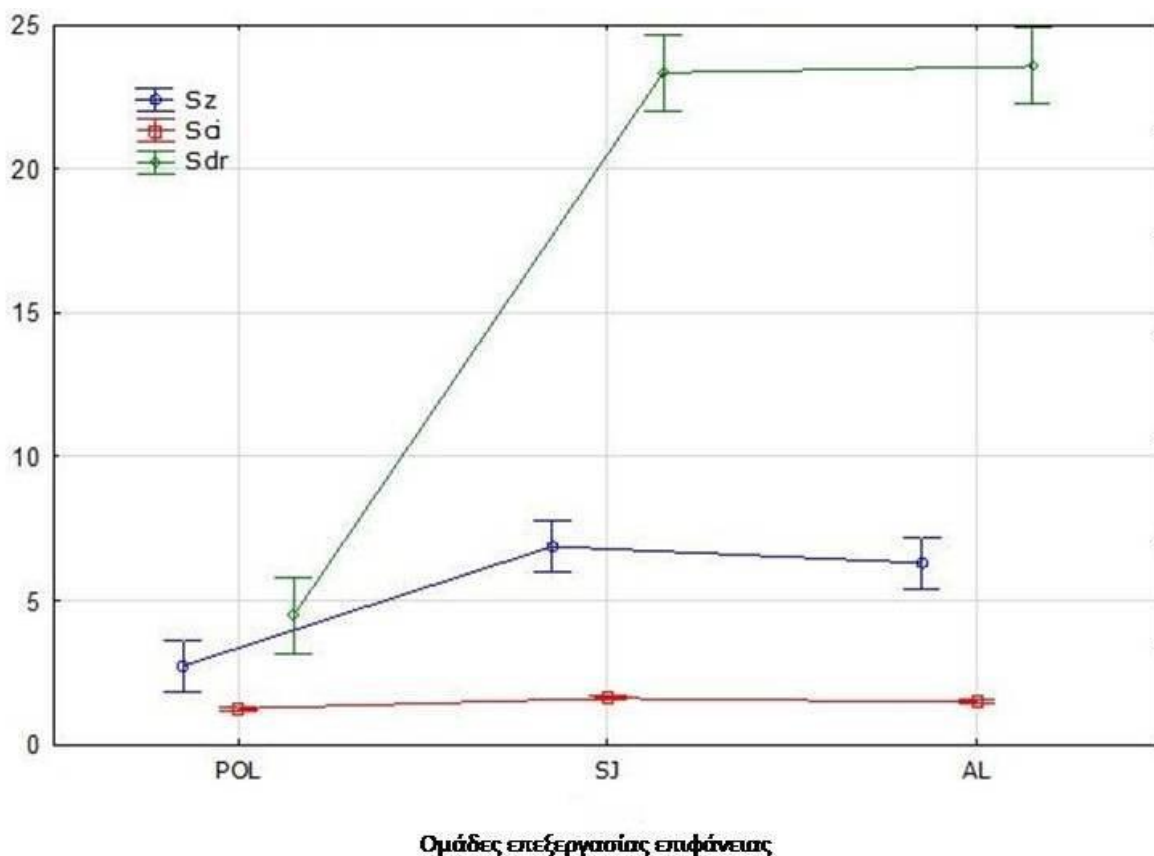
στατιστικά σημαντική διαφορά ($p=0,81$, Εικ.24). Τα αποτελέσματα καταγράφονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10 : Αποτελέσματα των μετρήσεων τραχύτητας. Τα ίδια γράμματα στους εκθέτες δηλώνουν μέσες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντικές τιμές ($p>0,05$).

Παράμετροι τραχύτητας /Ομάδες	N	S_a / μm	S_z / μm	S_{ci}	S_{dr} / %
POL	10	$0,308 \pm 0,06^a$	$2,73 \pm 0,61^a$	$1,25 \pm 0,15^a$	$4,49 \pm 1,46^a$
SJ	10	$0,662 \pm 0,1^b$	$6,88 \pm 1,81^b$	$1,61 \pm 0,09^b$	$23,34 \pm 0,93^b$
AL	10	$0,629 \pm 0,19^b$	$6,31 \pm 1,36^b$	$1,47 \pm 0,05^c$	$23,56 \pm 3,08^b$



Εικόνα 23: Γραφική παράσταση μεταβολής του S_a σε συνάρτηση με την επιφανειακή επεξεργασία των δοκιμών (οι κάθετες δοκοί δηλώνουν 95% διαστήματα εμπιστοσύνης).



Εικόνα 24: Γραφική παράσταση της μεταβολής των S_z , S_{di} και S_{dr} παραμέτρων σε συνάρτηση με την επιφανειακή επεξεργασία των δοκιμίων (οι κάθετες δοκοί δηλώνουν 95% διαστήματα εμπιστοσύνης).

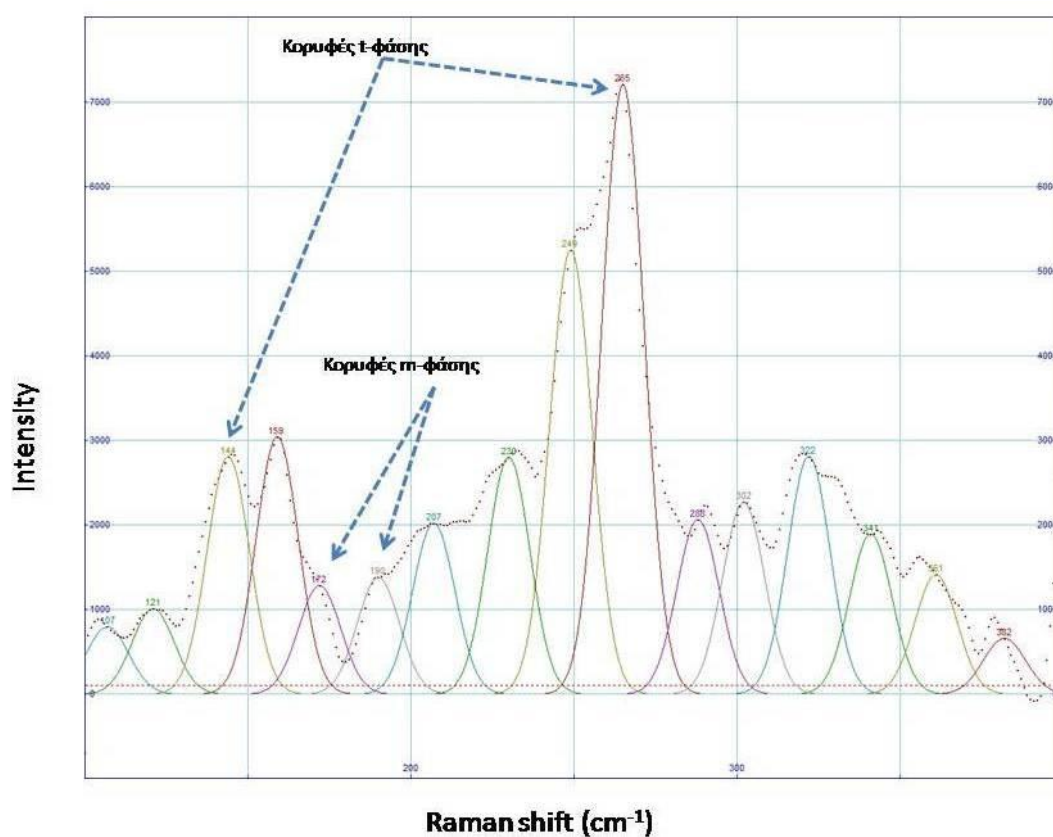
Β) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ RAMAN

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ποσοστού της μονοκλινούς φάσης (m-φάση) της επιφάνειας της ζirkονίας εξετάστηκαν συνολικά εννιά δοκίμια. Ελήφθησαν φάματα Raman και ο υπολογισμός έγινε από την εφαρμογή μαθηματικού τύπου με στις ποσοτικές μετρήσεις των αντίστοιχες κορυφών όπως φαίνεται στις εικόνες 25-27. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με την εφαρμογή της 2^{ης} παραγώγου στις αρχικές τιμές και ήταν ως εξής: Τα δοκίμια της ομάδας POL έδωσαν ποσοστά μονοκλινούς φάσης 34,5% έως 39%. Τα δοκίμια της ομάδας AL είχαν ποσοστά 35 έως 43,5%. Τα δοκίμια της ομάδας SJ έδωσαν τιμές 33 έως 41,6% αντίστοιχα (Πίνακας 11).

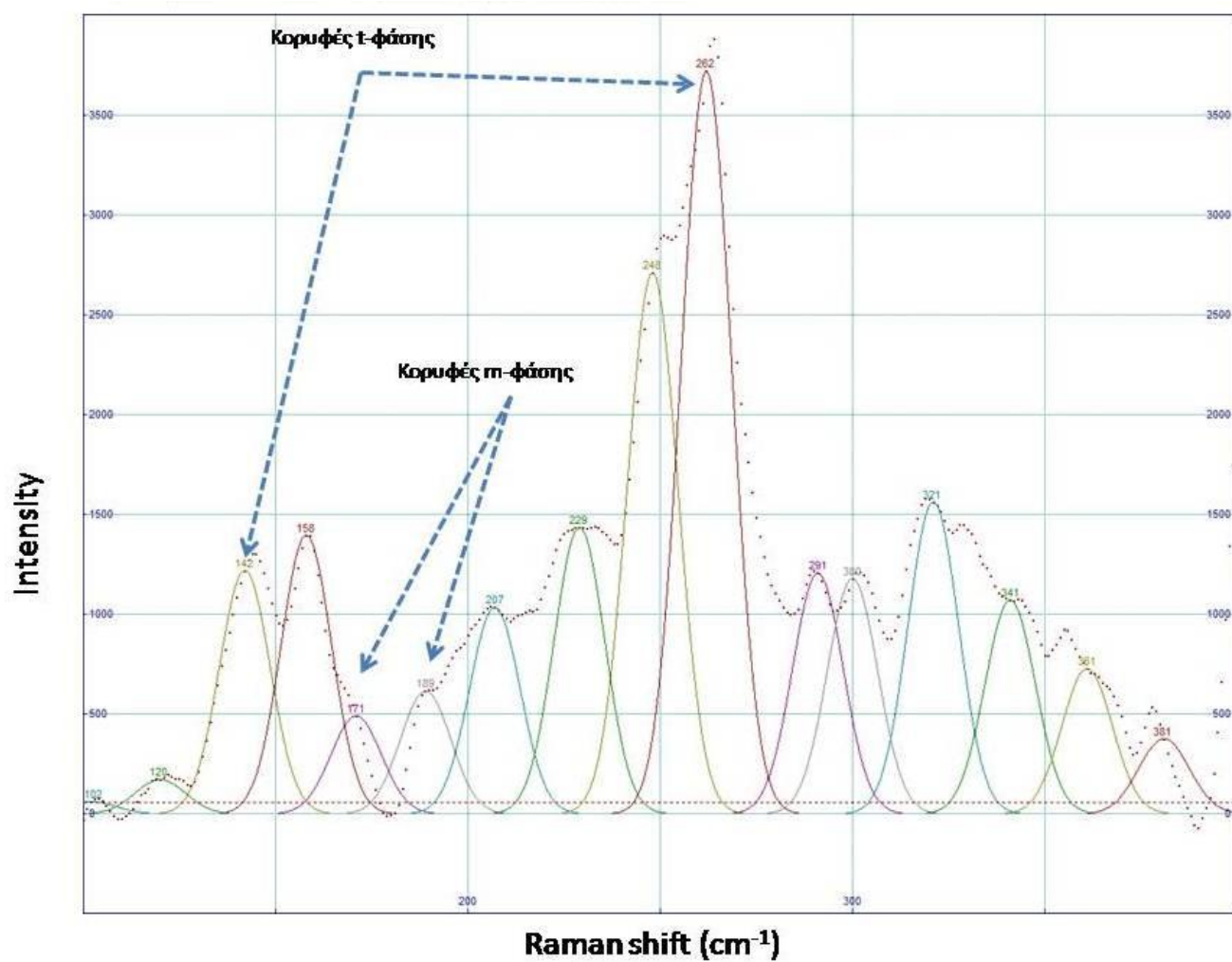
Πίνακας 11: Ποσοστά μονοκλινούς φάσεως στα δοκίμια ζirkονίας.

Επεξεργασία/δοκίμιο	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
POL	39%	35,1%	34,5%
AL	35%	43,5%	38%
SJ	33%	41,6%	36%

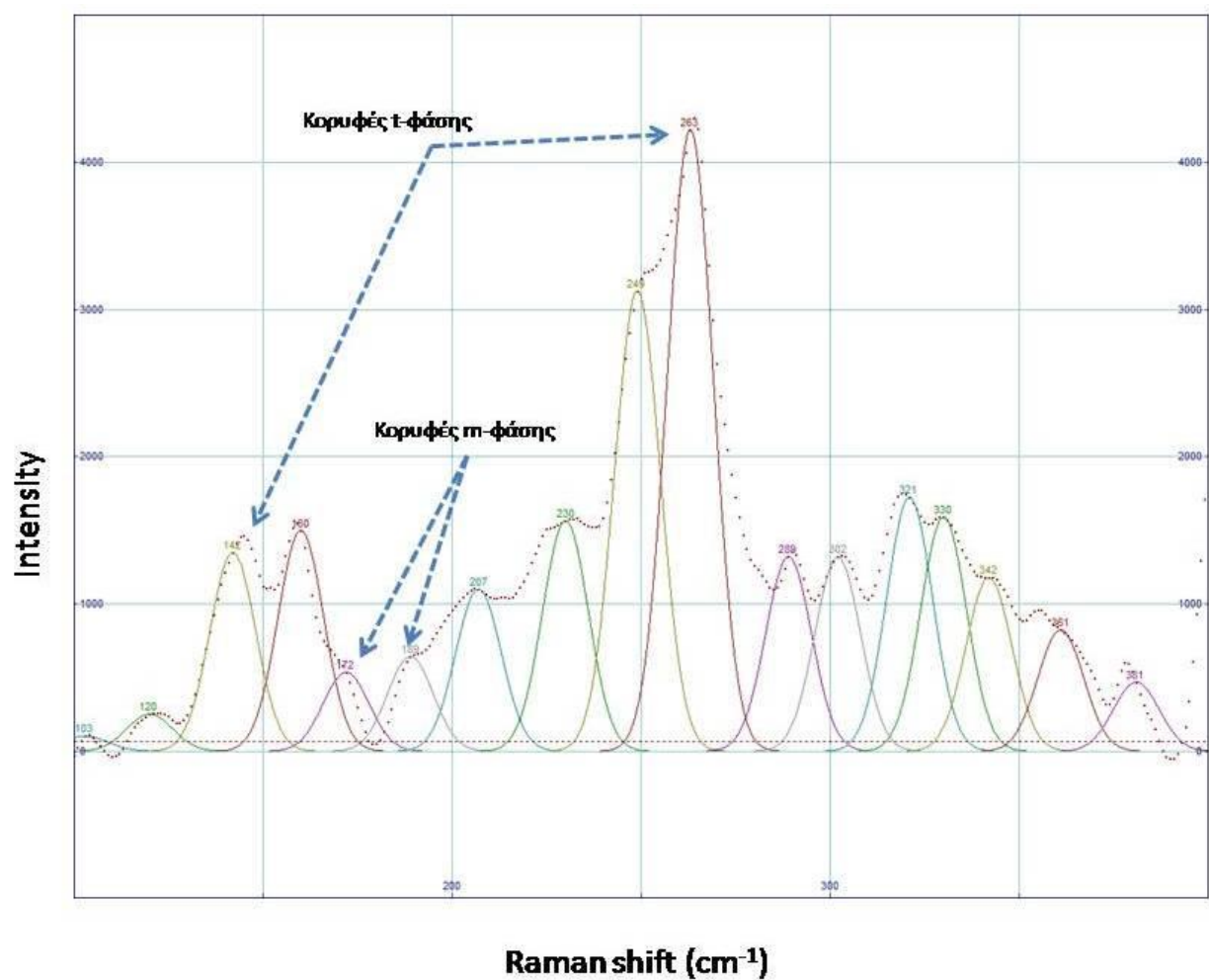
Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman φαίνονται στις Εικόνες 26-28. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην t και m φάση έχουν σημειωθεί σε κάθε φάσμα.



Εικόνα 25: Φάσμα Raman για δοκίμιο της ομάδας POL μετά από peakfit για 2^η παράγωγο. Οι χαρακτη-ριστικές κορυφές m -φάσης στους κυματαριθμούς 172 και 190 cm^{-1} και της t -φάσης σε 144 και 263 cm^{-1}



Εικόνα 26: Φάσμα Raman για δοκίμιο της ομάδας AL. Οι χαρακτηριστικές κορυφές m-φάσης στους κυματαριθμούς 171 και 189cm⁻¹ και της t-φάσης σε 142 και 262cm⁻¹.



Εικόνα 27: Φάσμα Raman για δοκίμιο της ομάδας SJ. Οι χαρακτη-ριστικές κορυφές m-φάσης στους κυματαριθμούς 172 και 189cm⁻¹ και της t-φάσης σε 142 και 263cm⁻¹.

2) ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν ήταν οι μετρήσεις που έδινε το λογισμικό που ήταν συνδεδεμένο με τη μηχανή διάτμησης και αποτελούν τις μέγιστες τιμές των διαγραμμάτων (peak points). Για την περιγραφική στατιστική τα αποτελέσματα ομαδοποιήθηκαν. Πρώτα με τις τρεις μεταβλητές, στη συνέχεια με δύο μεταβλητές και τέλος με μία μεταβλητή. Λαμβάνοντας υπόψη και τις τρεις μεταβλητές οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των ομάδων που μελετήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Τα αποτελέσματα διατμητικής αντοχής ανά ομάδα

Μέγιστη διατμητική τάση (peak point, MPa)			N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
POL	Panavia 2.0	PFPOL	10	7,28	1,79
		PFPOL+TC	10	3,20	0,93
	Multilink Automix	MLPOL	10	0,39	0,20
		MLPOL+TC	10	0,35	0,17
	Permacem 2.0	PCPOL	10	9,99	2,65
		PCPOL+TC	10	9,32	3,51
AL	Panavia 2.0	PFAL	10	15,71	5,35
		PFAL+TC	10	11,15	4,26
	Multilink Automix	MLAL	10	2,40	1,33
		MLAL+TC	10	0,99	0,36
	Permacem 2.0	PCAL	10	21,47	3,83
		PCAL+TC	10	16,55	8,16
SJ	Panavia 2.0	PFSJ	10	13,86	3,26
		PFSJ+TC	10	7,56	2,68
	Multilink Automix	MLSJ	10	23,80	10,03
		MLSJ+TC	10	18,11	5,84
	Permacem 2.0	PCSJ	10	24,96	7,01
		PCSJ+TC	10	22,69	5,49

Οι ομάδες PCSJ, MLSJ και PCSJ+TC είχαν τις υψηλότερες τιμές. Από τη στατιστική ανάλυση LSD προέκυψε ότι δεν είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Τις χαμηλότερες τιμές είχαν οι ομάδες MLPOL, MLPOL+TC, MLAL, MLAL+TC και PFPOL+TC.

Επίδραση επεξεργασίας επιφάνειας

Η συμβολή και επίδραση της επεξεργασίας επιφάνειας φαίνεται στον Πίνακα 13 όπου η τριβοχημική επεξεργασία (Sil-Jet + Monobond plus) δίνει τις υψηλότερες τιμές. Η ομάδα με SJ και Monobond plus (N=60) έδωσε συνολικά μεγαλύτερες τιμές 18,5±8,61 MPa σε σύγκριση με την ομάδα AL και POL (11,38 και 5,09 MPa αντίστοιχα) και μάλιστα στατιστικά σημαντικές (F=126,17). Υπάρχει ακόμη στατιστικά σημαντική διαφορά και μεταξύ των ομάδων AL και POL φαίνεται στον Πίνακα 13. Αν συνυπολογιστεί η επίδραση του παράγοντα thermocycling ελάχιστα επηρέασε αν και ελάττωσε τις τιμές αντοχής σε διάτμηση οι τιμές όπως φαίνεται στον πίνακα σε βαθμό μη στατιστικό σημαντικά (F=1,792). Η επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης σε κάθε είδος επεξεργασίας ήταν αρνητική αλλά δεν υπήρξε στατιστικά σημαντική μεταβολή (Πίνακας 14).

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικές τιμές μεθόδων επεξεργασίας. Τα ίδια γράμματα στους εκθέτες δηλώνουν μέσες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντικές τιμές ($p>0,05$).

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
Σύνολο		180	11,65	9,29
Είδος επεξεργασίας	POL	60	5,09 ^a	4,43
	AL	60	11,38 ^b	8,76
	SJ	60	18,50 ^c	8,61

Πίνακας 14: Επίδραση υδροθερμικής ανακύκλωσης στις επεξεργασίες επιφάνειας

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
POL	No thermocycling	30	5,89	4,48
	Thermocycling	30	4,29	4,31
AL	No thermocycling	30	13,19	8,94
	Thermocycling	30	9,57	8,33
SJ	No thermocycling	30	20,87	8,69
	Thermocycling	30	16,12	7,98

Επίδραση είδους κονιάς

Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τον παράγοντα κονιάς τα δοκίμια με Permacem 2.0 (N=60) είχαν τη μεγαλύτερη μέση τιμή $17,5 \pm 8,07$ MPa και μάλιστα με στατιστικά σημαντική διαφορά ($F=74,872$, $p<0,01$). Οι κονίες Panavia 2.0 και Multilink Automix είχαν χαμηλότερες μέσες τιμές (Πίνακας 15). Η επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης σε όλες τις κονίες έδωσε μειωμένες τιμές σε στατιστικά σημαντικό βαθμό (Πίνακας 16).

Πίνακας 15: Η επίδραση του είδους κονιάς στη συγκόλληση. Τα ίδια γράμματα στους εκθέτες δηλώνουν μέσες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντικές τιμές ($p>0,05$).

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
Είδος κονιάς	Panavia 2.0	60	9,79 ^a	5,37
	Multilink automix	60	7,68 ^a	10,67
	Permacem 2.0	60	17,50 ^b	8,07

Πίνακας 16: Επίδραση υδροθερμικής ανακύκλωσης στις ρητινώδεις κονίες

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
Panavia 2.0	No thermocycling	30	12,28	5,17
	Thermocycling	30	7,30	4,37
Multilink automix	No thermocycling	30	8,87	12,16
	Thermocycling	30	6,48	8,98
Permacem 2.0	No thermocycling	30	18,80	8,02
	Thermocycling	30	16,19	8,05

Επίδραση ρητινώδους κονίας σε συνάρτηση με την επεξεργασία επιφάνειας

Στις ομάδες POL και AL οι κονίες Permacem 2.0 και Panavia 2.0 είχαν τις υψηλότερες τιμές. Και στις δύο περιπτώσεις η υπεροχή του Permacem 2.0 ήταν στατιστικά σημαντική. Στην ομάδα SJ η ομάδα του Panavia 2.0 έχει στατιστικά σημαντικά χαμηλότερη τιμή από τις ομάδες Multilink Automix και Permacem 2.0 οι οποίες έχουν μη στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (Πίνακας 17).

Πίνακας 17 : Επίδραση της επεξεργασίας επιφάνειας σε κάθε ρητινώδη κονία

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
POL	Panavia 2.0	20	5,24	2,51
	Multilink automix	20	0,37	0,18
	Permacem 2.0	20	9,65	3,05
AL	Panavia 2.0	20	13,43	5,25
	Multilink automix	20	1,70	1,19
	Permacem 2.0	20	19,01	6,70
SJ	Panavia 2.0	20	10,71	4,35
	Multilink automix	20	20,96	8,51
	Permacem 2.0	20	23,82	6,24

Επίδραση υδροθερμικής ανακύκλωσης

Τα δοκίμια που δεν είχαν υποστεί υδροθερμική ανακύκλωση (N=90) εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές. Το είδος της εμβάπτισης επηρέασε σημαντικά το σύνολο των δοκιμών μειώνοντας τη μέση τιμή αντοχής από $13,32 \pm 9,75$ MPa σε $9,99 \pm 8,55$ MPa μεταβολή στατιστικά σημαντική ($F=23,257$, Πίνακας 18). Σημαντική παρατήρηση ήταν και στις δύο ομάδες οι πολύ μεγάλες τυπικές αποκλίσεις, οι οποίες πιθανά να οφείλονται στην ενσωμάτωση των ομάδων ML και MLAL καθώς είχαν μηδενικές σχεδόν τιμές.

Πίνακας 18: Η επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης

Μέγιστη διατμητική τάση (MPa)		N	Μέση τιμή	Τυπ.Απ.
Είδος εμβάπτισης	No thermocycling	90	13,32	9,75
	Thermocycling	90	9,99	8,55

Η παρουσία τριών μεταβλητών στο συγκεκριμένο πείραμα απαιτεί την ανάλυση καθενός ξεχωριστά και των συνδυασμών τους. Η μονοπαραγοντική ανάλυση διακύμανσης έδειξε ότι υπήρξε στατιστικά σημαντική επίδραση των παραγόντων είδος επεξεργασίας, είδος κονίας και είδος εμβάπτισης στη μέγιστη τάση διάτμησης. Στις πολυπαραγοντικές αναλύσεις βρέθηκε ότι υπάρχει επίσης στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ του είδους επεξεργασίας και του είδους κονίας ($p < 0,05$). Αντίθετα δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ είδους επεξεργασίας και εμβάπτισης και είδους κονίας και είδους εμβάπτισης ($p > 0,05$). Τέλος μεταξύ των τριών παραγόντων δε βρέθηκε στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση ($p > 0,05$). Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης με μονοπαραγοντικές και πολυπαραγοντικές δοκιμές σημαντικότητας φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 19.

Πίνακας 19: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ 3 way-ANOVA:

Μονοπαραγοντικές και πολυπαραγοντικές δοκιμές σημαντικότητας για τάση διάτμησης (MPa)

	SS	Βαθμοί ελευθερίας	MS	F	p
Intercept	24450,32	1	24450,32	1142,520	0,000000
Είδος επεξεργασίας	5400,15	2	2700,07	126,170	0,000000
Είδος κονίας	3204,57	2	1602,28	74,872	0,000000
Είδος εμβάπτισης	497,71	1	497,71	23,257	0,000003
Είδος επεξεργασίας* Είδος κονίας	2681,40	4	670,35	31,324	0,000000
Είδος επεξεργασίας* Είδος εμβάπτισης	76,68	2	38,34	1,792	0,169996
Είδος κονίας* Είδος εμβάπτισης	61,86	2	30,93	1,445	0,238714
Είδος επεξεργασίας* Είδος κονίας* Είδος εμβάπτισης	70,03	4	17,51	0,818	0,515318
Σφάλμα	3466,86	162	21,40		

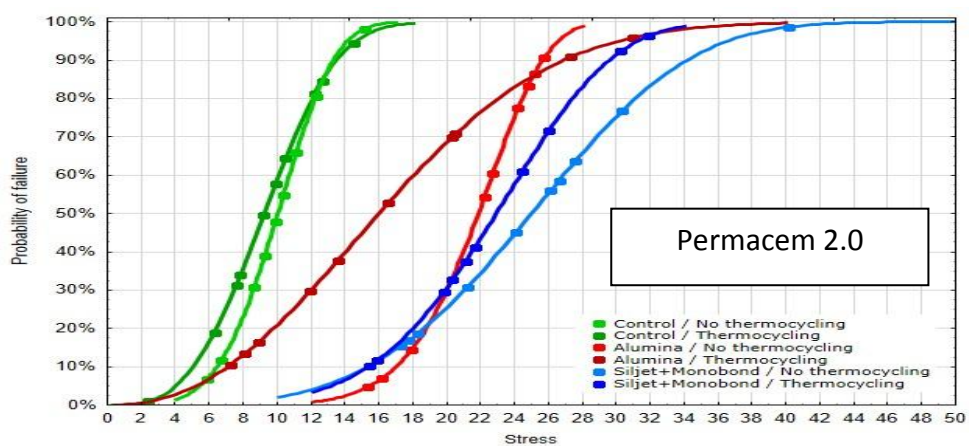
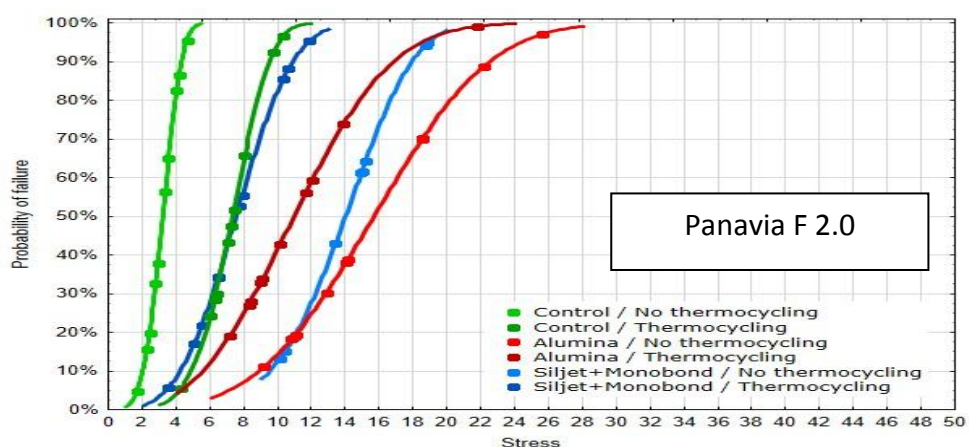
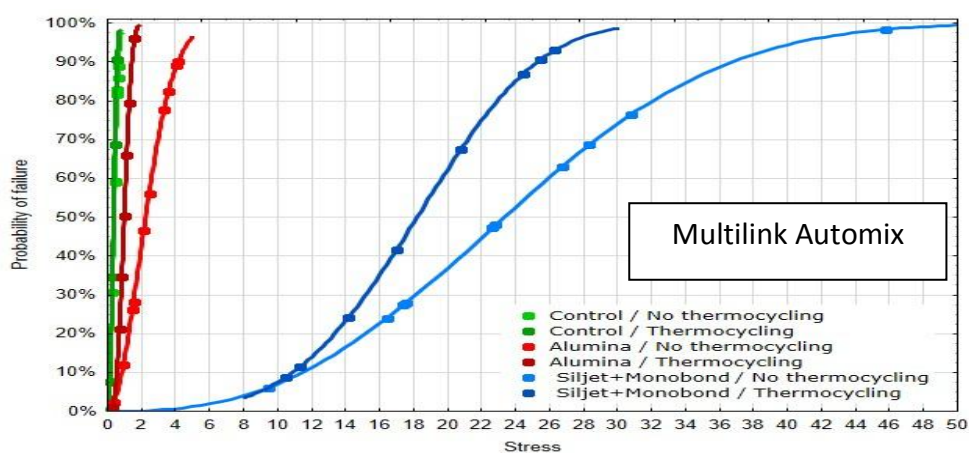
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ WEIBULL

Τα αποτελέσματά της ανάλυσης Weibull παρατίθενται μαζί με τα αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής για κάθε ομάδα (Πίνακας 20).

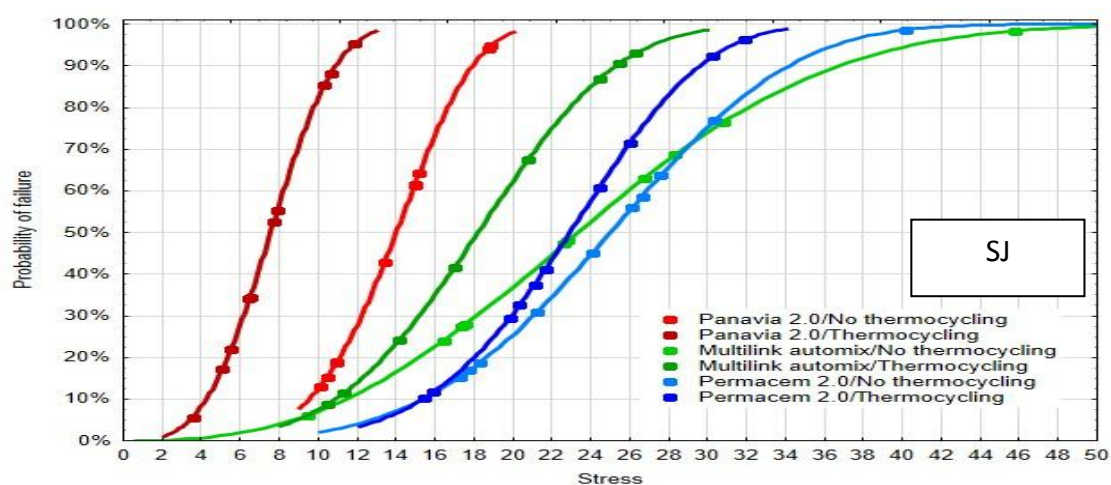
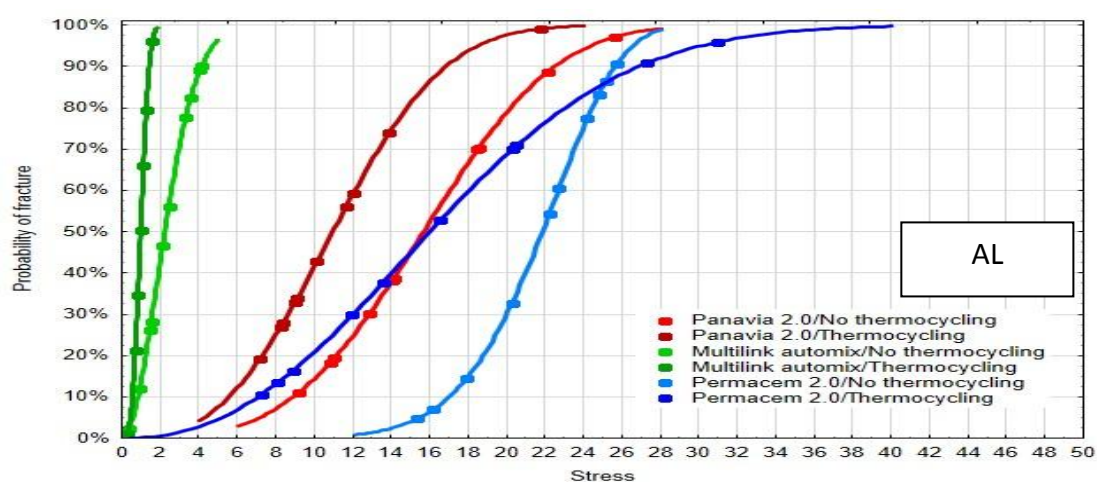
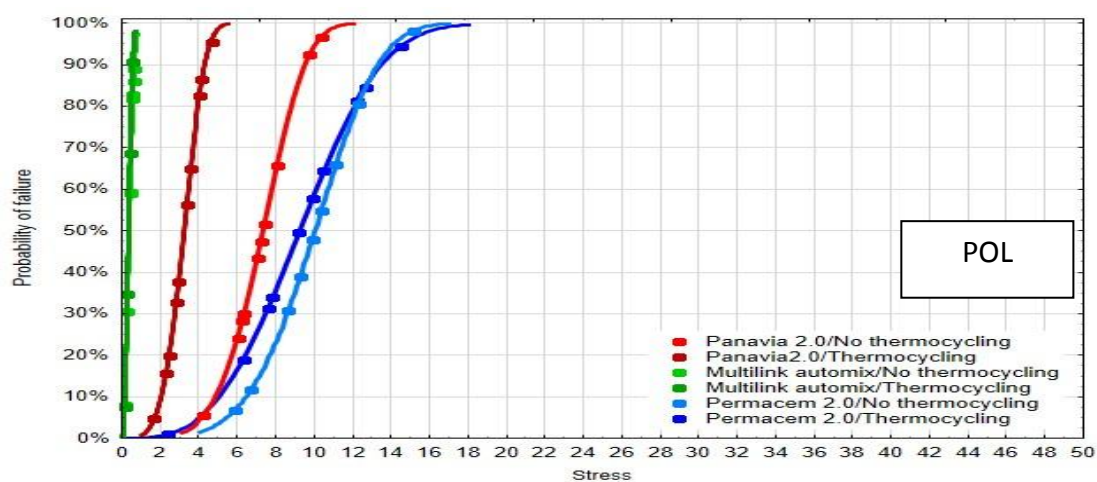
Πίνακας 20: Weibull χαρακτηριστική τάση (σ_0) και μέτρο (m), μαζί με τα διαστήματα εμπιστοσύνης (CI) σε επίπεδο σημαντικότητας 95%, και συντελεστής παλινδρόμησης r^2 .

ΟΜΑΔΑ	Τάση Διάτμησης (MPa)	M	CI (95%)	σ_0 (MPa)	CI (95%)	r^2
PFPOL	7.3 (1.8)	4.6	2.9-7.4	7.9	6.9-9.1	0.94
PFPOL+TC	3.2 (0.9)	4.1	2.5-6.7	3.5	3.0-4.1	0.99
PFAL	15.7 (5.3)	3.3	2.1-5.3	17.5	14.4-21.3	0.98
PFAL+TC	11.1 (4.3)	2.8	1.8-4.3	12.5	9.9-15.8	0.96
PFSJ	13.9 (3.3)	4.9	3.0-7.9	15.1	13.2-17.3	0.95
PFSJ+TC	7.6 (2.7)	3.3	2.0-5.3	8.5	6.9-10.3	0.98
PCPOL	10.0 (2.7)	4.3	2.7-6.8	11.0	9.4-12.8	0.97
PCPOL+TC	9.3 (3.5)	3.1	1.9-5.3	10.4	8.5-12.8	0.91
PCAL	21.5 (3.8)	7.5	4.5-12.7	23.0	21.0-25.0	0.95
PCAL+TC	16.6 (8.2)	2.3	1.4-3.8	18.8	14.1-24.9	0.98
PCSJ	25.0 (7.0)	3.9	2.5-6.0	27.5	23.2-32.6	0.95
PCSJ+TC	22.7 (5.5)	4.7	2.9-7.6	24.8	21.6-28.5	0.96
MLPOL	0.4 (0.2)	2.2	1.3-3.8	0.5	0.3-0.6	0.87
MLPOL+TC	0.4 (0.18)	2.5	1.5-4.2	0.4	0.3-0.5	0.97
MLAL	2.4 (1.3)	1.9	1.2-3.3	2.7	1.9-3.8	0.97
MLAL+TC	1.0 (0.4)	3.2	1.9-5.3	1.1	0.9-1.3	0.91
MLSJ	23.8 (10.0)	2.6	1.7-4.2	26.8	20.9-34.3	0.95
MLSJ+TC	18.1 (5.8)	3.7	2.2-6.0	20.1	16.8-24.1	0.98

Τα αποτελέσματα της Weibull φαίνονται σε διαγράμματα για κάθε υλικό (Εικ. 28) και στη συνέχεια για κάθε είδος επεξεργασίας (Εικ. 29).



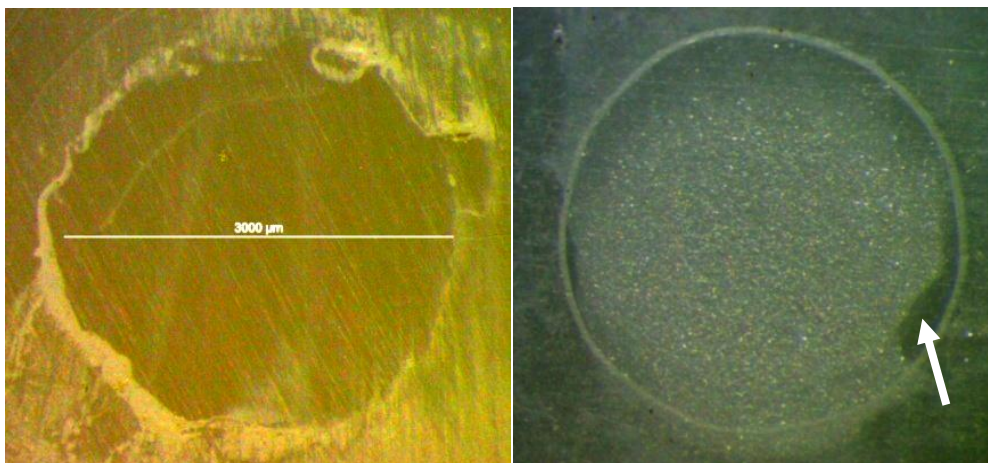
Εικόνα 28 : Διαγράμματα επιβίωσης Weibull: ανά ρητινώδη κονία



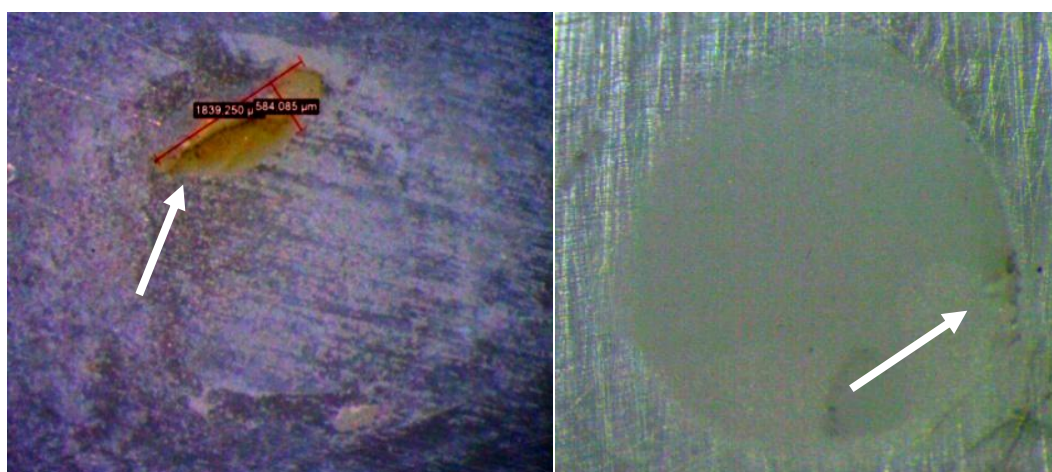
Εικόνα 29: Διαγράμματα Weibull ανά επεξεργασία επιφάνειας

Αποτελέσματα τύπου θραύσης:

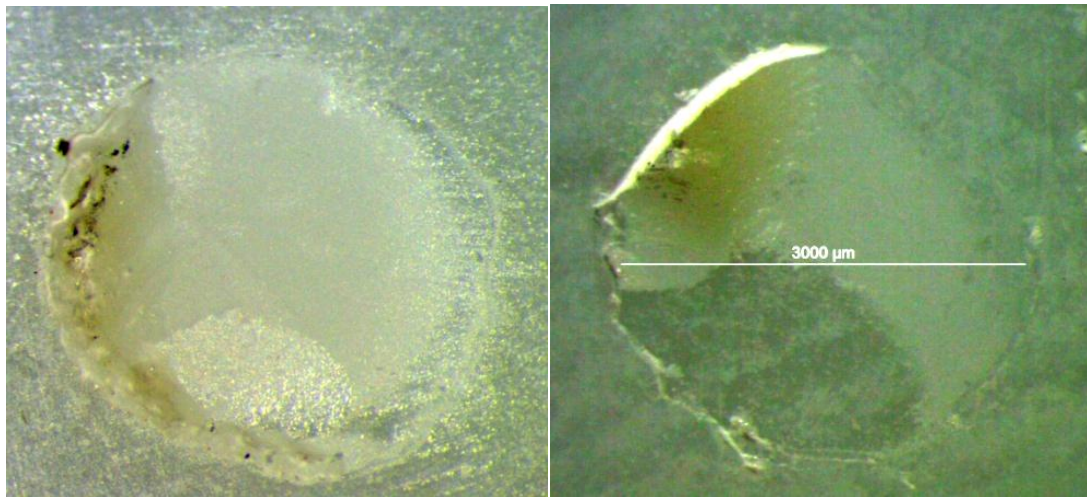
Η πλέον ευνοϊκή κατάσταση για τη συγκόλληση είναι η ομάδα 5, γιατί και ομάδες με υψηλό τιμές συγκόλλησης αναμενόταν να έχουν ποσοστό δοκιμίων σε αυτή την ομάδα. Οι ενδιάμεσες και χαμηλές τιμές δεσμού αναμενόταν να βρίσκονται σε ενδιάμεσες ομάδες (2-4). Οι χαμηλές τιμές αναμενόταν να έχουν μεγάλο αριθμό δοκιμίων στην ομάδα 1.



Εικόνα 30: α) αριστερά: Απουσία ρητινώδους κονίας Multilink Automix δοκιμίου ομάδας MLPOL (ομάδα 1) β) δεξιά: Ίχνη κονίας Multilink δοκίμιο ομάδας MLAL (ομάδα 1, βέλος).



Εικόνα 31: α) αριστερά: Ίχνη κονίας Panavia σε δοκίμιο ομάδας PFPOL (ομάδα 1) β) δεξιά: Νησίδες ρητινώδους κονίας δοκιμίου ομάδας PFAL (λευκά βέλη).



Εικόνα 32: α) αριστερά: Μεγάλης έκτασης κάλυψη κονίας Permacem 2.0 επιφάνειας δοκιμίου ομάδας PCAL (ομάδα 4) β) δεξιά: ομάδας PCSJTC (ομάδα 4).

Παρατηρήθηκε στις ομάδες με χαμηλές τιμές αντοχής στην αποκόλληση να υπάρχουν τα περισσότερα δοκίμια στην ομάδα 1. Έτσι στις ομάδες PFPOL, MLPOL και MLAL και τις αντίστοιχες με υδροθερμική ανακύκλωση (TC) είχαμε 10 δοκίμια στην ομάδα 1.

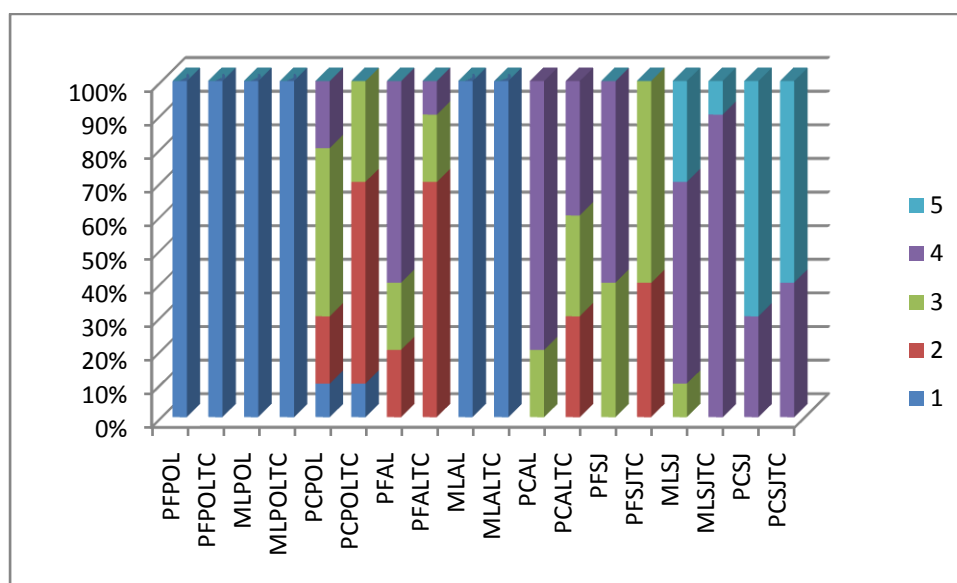
Τα αποτελέσματα του τύπου θραύσης μπορούν να βοηθήσουν στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων μόνο όταν ληφθούν υπόψη ανά υλικό, γιατί ο τύπος θραύσης καταδεικνύει την ασθενέστερη περιοχή στην πορεία μιας ρωγμής μέχρι την τελική θραύση του υλικού. Γιαυτό οι συγκρίσεις ελήφθησαν υπόψη μόνο ανά υλικό. Συνολικά όπως φαίνεται και στους Πίνακες 21-23 και στις Εικόνες 30-32. Ο τύπος θραύσης ακολούθησε σχεδόν παράλληλα την αύξηση των τιμών αντοχής στη διάτμηση. Η στατιστική ανάλυση του τύπου θραύσης ήταν χ^2 . Στον Πίνακα 24 με την αντιστοίχιση αναμενόμενου και παρατηρηθέντος τύπου θραύσης η θετική τιμή δηλώνει αυξημένη παρουσία του συγκεκριμένου τύπου θραύσης σε σχέση με τις μέσες τιμές ενώ αρνητική τιμή δηλώνει μικρότερη παρουσία τύπου θραύσης σε σχέση με το αναμενόμενο. Τα δοκίμια με χαμηλές τιμές δεσμού είχαν λιγότερη παραμένουσα κονία (ομάδες 1 και 2), ενώ ομάδες με υψηλές τιμές είχαν σημαντικά μεγαλύτερα ποσά κονίας (ομάδες 3,4 και 5, Πίνακας 25).

Πίνακας 21: Τύπος θραύσης γυαλισμένων επιφανειών								
Είδος επεξεργασίας	Είδος κονιάς	Είδος εμβάπτισης	1	2	3	4	5	Σύνολα
POL	Panavia 2.0	No thermocycling	10	0	0	0	0	10
		Thermocycling	10	0	0	0	0	10
Σύνολο			20	0	0	0	0	20
POL	Multilink automix	No thermocycling	10	0	0	0	0	10
		Thermocycling	10	0	0	0	0	10
Σύνολο			20	0	0	0	0	20
POL	Permacem 2.0	No thermocycling	1	2	5	2	0	10
		Thermocycling	1	6	3	0	0	10
			2	8	8	2	0	20
Πίνακας 22: Τύπος θραύσης επιφανειών μετά την επίδραση αμμοβόλησης με αλουμίνα								
Είδος επεξεργασίας	Είδος κονιάς	Είδος εμβάπτισης	1	2	3	4	5	Σύνολα
AL	Panavia 2.0	No thermocycling	0	2	2	6	0	10
		Thermocycling	0	7	2	1	0	10
Σύνολο			0	9	4	7	0	20
AL	Multilink automix	No thermocycling	10	0	0	0	0	10
		Thermocycling	10	0	0	0	0	10
Σύνολο			20	0	0	0	0	20
AL	Permacem 2.0	No thermocycling	0	0	2	8	0	10
		Thermocycling	0	3	3	4	0	10
			0	3	5	12	0	20
Πίνακας 23: Τύπος θραύσης επιφανειών μετά την επίδραση αμμοβόλησης με Siljet+Monobond plus								
Είδος επεξεργασίας	Είδος κονιάς	Είδος εμβάπτισης	1	2	3	4	5	Σύνολα
SJ	Panavia 2.0	No thermocycling	0	0	4	6	0	10
		Thermocycling	0	4	6	0	0	10
Σύνολο			0	4	10	6	0	20
SJ	Multilink automix	No thermocycling	0	0	1	6	3	10
		Thermocycling	0	0	0	9	1	10
Σύνολο			20	0	1	15	4	20
SJ	Permacem 2.0	No thermocycling	0	0	0	3	7	10
		Thermocycling	0	0	0	4	6	10
			0	0	0	7	13	20
Σύνολο δοκιμών πειράματος			62	24	28	49	17	180

Πίνακας 24 : Συσχέτιση παρατηρηθέντος-αναμενόμενου στον τύπο θραύσης

Είδος επεξεργασίας	Είδος κονιάς	Είδος εμφάνισης	1	2	3	4	5
POL	Panavia 2.0	No thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
		Thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
	Σύνολο		13	-3	-3	-5	-2
POL	Multilink automix	No thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
		Thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
	Σύνολο		13	-3	-3	-5	-2
POL	Permacem 2.0	No thermocycling	-2	1	3	-1	-1
		Thermocycling	-2	5	1	-3	-1
	Σύνολο		-5	5	5	-3	-2
AL	Panavia 2.0	No thermocycling	-3	1	0	3	-1
		Thermocycling	-3	6	0	-2	-1
	Σύνολο		-7	6	1	2	-2
AL	Multilink automix	No thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
		Thermocycling	7	-1	-2	-3	-1
	Σύνολο		13	-3	-3	-5	-2
AL	Permacem 2.0	No thermocycling	-3	-1	0	5	-1
		Thermocycling	-3	2	1	1	-1
	Σύνολο		-7	0	2	7	-2
SJ	Panavia 2.0	No thermocycling	-3	-1	2	3	-1
		Thermocycling	-3	3	4	-3	-1
	Σύνολο		-7	1	7	1	-2
SJ	Multilink automix	No thermocycling	-3	-1	-1	3	2
		Thermocycling	-3	-1	-2	6	0
	Σύνολο		-7	-3	-2	10	2
SJ	Permacem 2.0	No thermocycling	-3	-1	-2	0	6
		Thermocycling	-3	-1	-2	1	5
	Σύνολο		-7	-3	-3	2	11

Πίνακας 25: Κατανομή τύπου θραύσης. Ποσοστό παραμένουσας κονιάς στην επιφάνεια ζirkονίας μετά τη θραύση (1: 0-20%, 2: 21-40%, 3: 41-60%, 4: 61-80% και 5: 81-100%).



ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην εργασία αυτή αναζητήθηκε η βέλτιστη κατεργασία, ο βέλτιστος τύπος θραύσης ώστε να εξασφαλίζεται η υψηλή αντοχή στη διεπιφάνεια μεταξύ ζirkονίας και ρητινώδους κονιάς. Ιδιαιτερότητα στην πειραματική διάταξη αποτελεί η επιλογή του υλικού της μονολιθικής ζirkονίας (Bruxzir, Glidewell, USA) καθώς και η χρήση μιας νέας αυτοαδροποιούμενης κονιάς Permacem 2.0 (DMG, Hamburg, Germany) . Η μονολιθική ζirkονία είναι ένα από τα νεώτερα υλικά για προσθετικές αποκαταστάσεις με μικρότερο μέγεθος κόκκου από άλλα σκευάσματα ζirkονίας και δεν έχει μελετηθεί ως τώρα η συμπεριφορά της ως προς τη συγκόλληση.

Οι ρητινώδεις κονίες που επελέγησαν διαφέρουν σε αρκετά στοιχεία. Το υλικό Panavia F2.0 είναι μία καθιερωμένη ρητινώδης κονία διπλού πολυμερισμού σε μορφή βάσης-καταλύτη που περιέχει το συγκολλητικό μονομερές 10-MDP και η ανάμιξή της γίνεται σε λεία επιφάνεια με πλαστική σπάθη. Το υλικό Multilink automix είναι μια ρητινώδης κονία με βάση τα μονομερή Bis-GMA και HEMA

επίσης διπλού πολυμερισμού, δεν περιέχει το συγκολλητικό μονομερές 10-MDP και διατίθεται σε σωληνάριο αυτόματης ανάμιξης. Συνοδεύεται μάλιστα με χωριστό ενεργοποιητή επιφάνειας ευρείας χρήσης (Monobond Plus). Τέλος το υλικό Permacem 2.0 είναι μια νέα αυτοσυγκολλητική ρητινώδης κονία που περιέχει συγκολλητικά μονομερή τόσο καρβοξυλικά (εστέρα του μηλεϊνικού οξέος) όσο και φωσφορικά (10-MDP). Η διαφορετική χημική σύνθεση των υλικών αυτών αποτέλεσε το κριτήριο επιλογής τους. Οι δύο πρώτες κονίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές ερευνητικές μελέτες για συγκόλληση με ζirkονία (Moradabadi 2014, Papia 2014, Thomson 2011) ενώ για την κονία Permacem 2.0 δεν υπήρχαν επίσημα βιβλιογραφικά στοιχεία.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας επιφάνειας που έχουν χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση συγκόλλησης με ζirkονία είναι πολυάριθμες (Thomson 2011, Papia 2013, Inokoshi 2014). Η επιλογή μεθόδων επεξεργασίας επιφάνειας στη συγκριμένη πειραματική διάταξη έγινε με βάση την απλότητα και την κλινική ευκολία. Απορρίφθηκαν ορισμένες πολύπλοκες και υψηλού κόστους μέθοδοι (femto-laser, διάφορες κεραμικές επικαλύψεις κλπ.)

Η αμμοβολή με κόκκους αλουμίνας 50 μm έχει χρησιμοποιηθεί σε πολυάριθμες εργασίες για συγκόλληση ζirkονίας και θεωρείται ως μέθοδος αναφοράς στις περισσότερες ερευνητικές μελέτες σε κεραμικά που είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε ισχυρά οξέα όπως τα κεραμικά της αλουμίνας, της ζirkονίας και αλουμίνας ενισχυμένης με ζirkονία (Thomson 2011). Η εφαρμογή της αμμοβολής προκαλεί φυσικοχημικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν την επιφανειακή ενέργεια και την ικανότητα διαβροχής (Amaral 2006). Ο βασικός της όμως ρόλος στην πειραματική διάταξη ήταν για τη μελέτη της συμβολής της μικρομηχανικής συγκράτησης που προσφέρει η μεταβολή της τραχύτητας της επιφάνειας της ζirkονίας στις διάφορες κονίες. Η αμμοβολή με κόκκους αλουμίνας 30 μm επικαλυμμένων με πυριτία είναι μια μέθοδος που επιτρέπει την αύξηση συγκέντρωσης πυριτίου στην επιφάνεια της ζirkονίας. Με γνωστή και δεδομένη τη χημική σύνδεση που επιτυγχάνεται μεταξύ πυριτίου επιφάνειας και σιλανίου (δεσμός -Si-Si-), η εφαρμογή μιας παρόμοιας μεθόδου θα βελτίωνε τη χημική

σύνδεση μιας ρητινώδους κονίας με την ανενεργό επιφάνεια της ζirkονίας ή ενδεχομένως να είχε ανταγωνιστική δράση με τους φωσφορικούς εστέρες.

Θεωρήθηκε απαραίτητη η ύπαρξη ομάδας ελέγχου η οποία αρχικά αποτελούταν από δοκίμια αμέσως μετά την τελική σύντηξη του υλικού. Η αρχική ομάδα απορρίφθηκε από το ερευνητικό πρωτόκολλο γιατί στις προκαταρκτικές μελέτες προέκυπταν τιμές αντοχής στη διάτμηση με μεγάλες αποκλίσεις, οφειλόμενες πιθανότατα στη διαφορετική τραχύτητα κάθε δοκιμίου. Για την ομοιογένεια των δειγμάτων αποφασίστηκε όλα τα δοκίμια να υποστούν λείανση με χαρτιά πυριτικού καρβιδίου με κόκκους έως 25 μm (600 grit).

Το χρονικό διάστημα των επτά ημερών για την παραμονή των δοκιμίων επελέγη με το σκεπτικό της απορρόφησης νερού από τα ρητινώδη υλικά της πειραματικής διάταξης (Gerdole 2008). Οι διαδικασίες εργαστηριακής γήρανσης διαφοροποιούν συχνά τις αρχικά υψηλές τιμές αντοχής δεσμού (Abouselib et al 2007). Η υδρολυτική δράση του νερού στις συγκολλητικές επιφάνειες είναι ο κύριος λόγος που παρατηρείται έως και 50% πτώση των αρχικών τιμών αντοχής δεσμού (Abouselib et al 2009). Ακολουθήθηκε τεχνική της θερμικής κόπωσης ή υδροθερμικής ανακύκλωσης (thermocycling) σε θερμοκρασίες 5°C και 55°C για 500 κύκλους με χρόνο παραμονής 30 s σε κάθε κύκλο (Qeblawi et al 2010, Akyil et al 2010). Υπάρχει τεράστιο εύρος στον αριθμό κύκλων και χρόνου παραμονής στη βιβλιογραφία (500-100000) (Papia et al 2014). Επελέγη ο αριθμός κύκλων για την πειραματική διαδικασία που αναφέρεται στο ISO 11405:2003.

Χωρίς να είναι καθολικά αποδεκτό αν οι εργαστηριακές μετρήσεις πριν ή μετά τη γήρανση έχουν μεγαλύτερη σημασία για την αξιολόγηση του βέλτιστου υλικού ή τεχνικής, είναι σημαντική η σύγκριση των αποτελεσμάτων τόσο πριν όσο και μετά τη διαδικασία γήρανσης καθώς αξιολογείται η αντοχή του δεσμού στην υδρόλυση και στις συνεχείς θερμοκρασιακές εναλλαγές (διαφορά συντελεστών θερμικής διαστολής, Blatz et al 2004, Chen et al 2012, Heikinnen et al 2007, Thomson et al 2011).

Με τη μελέτη αυτή αξιολογήθηκε η συγκολλητική ικανότητα τριών διαφορετικών ρητινωδών σε υπόστρωμα μονολιθικής ζirkονίας με τρεις

διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας και την επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης σε κάθε ομάδα. Οι επεξεργασίες επιφάνειας επηρέασαν την αποτελεσματικότητα της συγκόλλησης και κατά αυτόν τον τρόπο η πρώτη μηδενική υπόθεση εργασίας απορρίπτεται. Ομοίως ο τύπος της κονίας επηρέασε τόσο την αντοχή στη διάτμηση όσο και τον τύπο θραύσης επομένως και η δεύτερη υπόθεση εργασίας απορρίπτεται. Αντίθετα η τρίτη μηδενική υπόθεση εργασίας επιβεβαιώθηκε καθώς η υδροθερμική ανακύκλωση είχε αρνητική επίδραση στο δεσμό και τον τύπο θραύσης σε όλες τις ομάδες σε διαφορετικό βαθμό καθεμία. Απορρίπτεται τελικά και η τέταρτη υπόθεση εργασίας καθώς το κλάσμα μονοκλινούς φάσης δεν αυξήθηκε σημαντικά στις επεξεργασμένες επιφάνειες.

Η επίδραση του μηχανικού παράγοντα (μικρομηχανική συγκράτηση) ήταν σημαντική και αύξησε την αντοχή στη διάτμηση, αλλά κυρίαρχο ρόλο φαίνεται να έχει ο χημικός παράγοντας είτε με την ενσωμάτωση συγκολλητικών μονομερών στη μάζα της ρητινώδους κονίας είτε με τη μορφή υγρού ενεργοποιητή επιφάνειας. Η υδροθερμική ανακύκλωση επηρεάζει σημαντικά τις περισσότερες ομάδες που μελετήθηκαν.

Στο συγκεκριμένο πείραμα επιλέχθηκε η μέθοδος της αξιολόγησης του δεσμού με διάτμηση. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η κατασκευή δοκιμών και η κατασκευή της πειραματικής διάταξης είναι ευκολότερη από την αντίστοιχη του εφελκυσμού. Σημαντικό επίσης είναι ότι η διεύθυνση φόρτισης έχει ελάχιστη σημασία και επίδραση στα αποτελέσματα (Watanabe & Nakabayashi 1994, Sudsangiam & Van Noort 1999). Αντίθετα οι δοκιμές διάτμησης υφίστανται κριτική για το γεγονός ότι υπάρχει μια μη ομοιογενής κατανομή τάσεων στη συγκολλητική διεπιφάνεια η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση ή λανθασμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς η αστοχία συχνά ξεκινά από ένα εκ των δύο υποστρωμάτων, ενώ θα έπρεπε να αρχίζει από τη συγκολλητική ζώνη (Della Bona & Van Noort 1995). Από μηχανικής άποψης η διάτμηση μπορεί να προκαλέσει κάμψη ανάλογα με το σημείο της εφαρμογής της και να αλλοιώσει τα αποτελέσματα. Η αξιολόγηση με τη διάταξη του εφελκυσμού δίνει μεγαλύτερη προσέγγιση στην αντοχή της συγκόλλησης, πολλοί ερευνητές βρήκαν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ μεθόδων. Γιαυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Οι περισσότερες πάντως ερευνητικές εργασίες έχουν ακολουθήσει παρόμοια διάταξη διάτμησης (macro-shear, Thomson et al 2011, Papia et al 2014).

Η κατασκευή των δοκιμών αποτελεί μία ευαίσθητη διαδικασία και οι σημαντικές σταθερές αποκλίσεις στις περισσότερες ομάδες αποδεικνύουν ότι ακόμη και όμοια μακροσκοπικά δοκίμια είχαν σημαντικές διαφορές στις τιμές διάτμησης. Αρχικά δοκιμάστηκε μια μικρότερη επιφάνεια συγκόλλησης 2 mm. Εξαιτίας της μικρής αντίστασης στην αποκόλληση που υπήρχε σε αυτές τις διαστάσεις υπήρχαν πολλές αστοχίες πριν την δοκιμή διάτμησης. Στη συνέχεια η αυθαίρετη επιλογή αύξησης της διαμέτρου συγκόλλησης στα 3 mm έδωσε μικρότερη ευαισθησία στις πρόωρες αποκολλήσεις και περισσότερη ομοιογένεια στις εργαστηριακές μετρήσεις. Στις πιλοτικές μελέτες παρατηρήθηκε επίσης ότι ακόμη και ελάχιστη περίσσεια του υλικού πέραν της διαμέτρου των 3 mm έδινε τεράστιες αποκλίσεις στις τιμές διάτμησης, ιδίως στις ομάδες που είχαν χημική σύνδεση. Παρόλα αυτά θα ήταν ιδανικότερη η κατασκευή επιφανειών 1mm (micro-shear) και υπήρχε καλύτερη κατανομή τάσεων στη συγκολλητική επιφάνεια.

Χρησιμοποιήθηκε άμεση επαφή δύο υλικών. Το πλεονέκτημα της μεθόδου έναντι άλλων τεχνικών με συγκόλληση τριών υλικών είναι ότι μελετάται μια διεπιφάνεια και είναι ευκολότερη η αξιολόγηση του τύπου θραύσης. Η διαφορά της συνεκτικής αντοχής της ζirkονίας είναι πολύ μεγάλη από αυτήν του δεσμού της με τις ρητίνες συνεπώς ήταν αδύνατο να αποκολληθεί τμήμα της επιφάνειας της ζirkονίας κατά την εφαρμογή διατμητικής δύναμης στη μεσόφαση.

Η διείδυση του συγκολλητικού μέσου στις μικροανωμαλίες της επιφάνειας (μικρομηχανική συγκράτηση) αποτελεί μια βασική παράμετρο που επηρεάζει την ισχύ συγκόλλησης δύο υλικών η οποία εξαρτάται άμεσα από την τραχύτητα (Abi-Rached 2014). Ο υπολογισμός της τραχύτητας μιας επιφάνειας πριν την συγκόλληση με τη βοήθεια του προφιλόμετρου επέτρεψε την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για κάθε είδος κατεργασίας τα οποία επιβεβαιώθηκαν με την πειραματική διαδικασία.

Η ακριβής μέτρηση της τραχύτητας της επιφάνειας είναι μια πολύπλοκη διαδικασία καθώς ένας μικρός αριθμός παραμέτρων δεν μπορεί να δώσει μια

πλήρη περιγραφή της. Όταν αυξάνονται οι παράμετροι που προσμετρώνται τότε υπάρχει μια περισσότερο ακριβής περιγραφή της τραχύτητας (Gadellmawla 2002).

Στα αποτελέσματα της πειραματικής μας διάταξης η μεταβολή του S_a με την επίδραση της αμμοβολής είτε με κόκκους 30 μm ή με 50 μm ήταν σημαντική και σε απόλυτες τιμές διπλασιάστηκε ($0,3 \rightarrow 0,6 \mu\text{m}$). Η επόμενη παράμετρος που προσμετρήθηκε ήταν το S_z (μέσος όρος μέγιστου ύψους) που έχει ιδιαίτερη αξία όταν πρόκειται για μεταβολή επιφάνειας από φθορά γιατί μεταβάλλεται νωρίτερα από το S_a . Η τιμή του αυξήθηκε περίπου 2,5 φορές ($2,7 \rightarrow 6,8 \mu\text{m}$) μετά την επίδραση των αμμοβολών. Τέλος το S_{ci} το οποίο είναι η λειτουργική παράμετρος που σχετίζεται με τον όγκο υγρού που παρέχει για συγκράτηση ο πυρήνας και οι βαθιές κοιλάδες μιας επιφάνειας η αμμοβολημένη επιφάνεια με κόκκους 30 μm είχε τη μεγαλύτερη τιμή, ακολούθως η αμμοβολημένη επιφάνεια με 50 μm και τελευταία η γυαλισμένη επιφάνεια.

Στα πειράματα συγκόλλησης έχει ιδιαίτερη σημασία το μέγεθος της επιφάνειας επαφής των δύο υλικών. Συνεπώς ο ρόλος της αύξησης της επιφάνειας είναι σημαντικός στην αντοχή της συγκόλλησης. Σε δεδομένη επιφάνεια η παράμετρος που εκφράζει την αύξηση της επιφάνειας επαφής που οφείλεται στην τραχύτητα σε σχέση με την ιδανική λεία επιφάνεια ίδιων διαστάσεων είναι η υβριδική παράμετρος S_{dr} . Η τιμή του στις αμμοβολημένες επιφάνειες είχαν ποσοστά 20-30% ενώ οι γυαλισμένες 3-5%. Η αύξηση του S_{dr} εξηγεί σε μεγάλο βαθμό την αύξηση των τιμών σε όλες τις κονίες στην ομάδα AL, όπου η διαφορά με την ομάδα ελέγχου οφείλεται μόνο στη μεταβολή της τραχύτητας.

Ο κίνδυνος από την εξαιρετικά επιθετική αμμοβόληση (υψηλή πίεση $>42\text{psi}$, μέγεθος κόκκου $>50 \mu\text{m}$) είναι η μη ελεγχόμενη ανάπτυξη της m-φάσης που σε μεγάλο ποσοστό υποβαθμίζει τις μηχανικές αντοχές και αυξάνει τον κίνδυνο θραύσης του υλικού (Kern et al 2009, Magne et al 2010). Στα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία Raman φαίνεται μικρή μεταβολή στην m-φάση. Η ανάλυση Raman έδειξε καταρχήν ένα μεγάλο ποσοστό μονοκλινούς φάσης σε όλα τα δοκίμια που πιθανότατα να οφείλεται στην εργαστηριακή διαδικασία της λείανσης (Ramos et al 2016). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε γιατί σε δοκίμια που μετρήθηκαν πριν τη διαδικασία της λείανσης (as-received) βρέθηκε πολύ χαμηλό ποσοστό μονοκλινούς

φάσης (<5%). Οι επιφανειακές επεξεργασίες δεν έδειξαν σημαντική μεταβολή. Το κλάσμα μονοκλινούς φάσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tabares (Tabares 2010). Έχουν δοκιμαστεί διάφοροι μαθηματικοί τύποι για τον προσδιορισμό της μονοκλινούς φάσης σε επιφάνειες ζirkονίας. Στην εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε συμπεριλαμβάνεται ένας παράγοντας διόρθωσης για τη διαφορά που προκαλεί το φαινόμενο της σκέδασης μεταξύ επιλεγμένων κορυφών μονοκλινούς και τετραγωνικής φάσης. Βρέθηκε ότι με αυτόν τον τρόπο υπάρχει καλύτερη προσέγγιση της υπολογισμένης σε σχέση με την πραγματική τιμή μονοκλινούς φάσης (Tabares 2010).

Σε ορισμένες ομάδες υπήρξαν αστοχίες των δοκιμών πριν την φόρτισή τους. Αν είχαν θεωρηθεί ως μηδενική τιμή θα δημιουργούσαν αρνητικό σφάλμα στη στατιστική ανάλυση καθώς η παρατηρηθείσα τιμή θα ήταν μικρότερη από την αναμενόμενη (Inokoshi et al 2013). Αντίθετα αν δεν είχαν υπολογιστεί στη στατιστική θα είχαμε θετικό σφάλμα μεθόδου και ανομοιογένεια στις ομάδες γιατί τα δοκίμια που παραμένουν έχουν μεγαλύτερες τιμές από αυτά που αστοχούν αυθόρμητα. Γιαυτό σε κάθε δοκίμιο με αστοχία πριν τη φόρτιση δόθηκε αυθαίρετα τιμή ανάλογα με τη χαμηλότερη και υψηλότερη τιμή της ομάδας (Inokoshi et al 2013). Υπήρξαν πρόωρες αστοχίες στις ομάδες MLPOL, MLPOL+TC και MLAL+TC γιατί οι τιμές αντοχής ήταν πολύ μικρές καθώς δεν υπήρχε ούτε μηχανική ούτε χημική σύνδεση. Για το λόγο αυτό η ομάδα του Multilink Automix έδωσε τη δυνατότητα απομόνωσης παραγόντων που επηρεάζουν τη συγκόλληση και επαλήθευσε την ανάγκη για χημική σύνδεση.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των τιμών αντοχής διάτμησης έδωσαν τη δυνατότητα την εξαγωγή ορισμένων βασικών συμπερασμάτων. Οι τρεις βασικοί παράγοντες συνδυασμένοι (η επεξεργασία επιφάνειας, το είδος της κονίας και η υδροθερμική ανακύκλωση) ήταν οι μεταβλητές του πειράματος. Ο καθένας τους είχε διαφορετική επίδραση στις τιμές διάτμησης και στον τύπο θραύσης. Η συσχέτιση μεταξύ τύπου θραύσης και αντοχής δεσμού δεν ακολουθεί πάντοτε κάποια αναλογία, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του τύπου θραύσης θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή.

Η επεξεργασία επιφάνειας είχε θετική συνεισφορά στη διατμητική αντοχή σε όλες τις ομάδες. Πιο αποτελεσματική επεξεργασία ήταν η τριβοχημική κάλυψη σε συνδυασμό με τον ενεργοποιητή επιφάνειας. Η βελτίωση οφείλεται τόσο σε μικρομηχανική συγκράτηση όσο και σε χημική σύνδεση. Η μεταβολή της τραχύτητας με τις επεξεργασίες επιφάνειας αποδείχτηκε και πειραματικά και οι διαφορές μεταξύ των δύο διαφορετικών τύπων αμμοβολών με διάμετρο κόκκου 30 μm και 50 μm δεν ήταν στατιστικά σημαντικές. Συνεπώς οι σημαντικές διαφορές (εκτός του υλικού Panavia) στις ομάδες με τριβοχημική επεξεργασία (Sil-jet και Monobond Plus) των άλλων δύο κονιών (Permacem 2.0, Multink Automix) φαίνεται να οφείλεται περισσότερο στη βελτίωση του χημικού δεσμού είτε με τη αντίδραση του σιλανίου με το πυρίτιο της επιφάνειας είτε με την αντίδραση του 10-MDP με την επιφάνεια της ζirkονίας. Ο ρόλος της απλής αμμοβολής ήταν σημαντικός όπως φάνηκε με την αύξηση των τιμών αντοχής σε όλες τις ομάδες. Η χημική σύνδεση του σιλανίου με το πυρίτιο της επιφάνειας που εγκαθίσταται μετά την τριβοχημική κάλυψη και η αντίδραση των φωσφορικών με τη ζirkονία έδωσαν την επιπλέον ισχύ στις ομάδες SJ.

Μοναδική εξαίρεση υπήρξε η διαφορετική συμπεριφορά του Panavia F2.0 στην ομάδα με τριβοχημική επεξεργασία όπου παρατηρήθηκε μικρή πτώση του δεσμού. Πιθανή εξήγηση η ανταγωνιστική δράση στοιχείων του ενεργοποιητή (Monobond plus) με το συγκολλητικό μονομερές 10-MDP της κονίας (Panavia 2.0). Στη μοναδική κλινική μελέτη γεφυρών μικρομηχανικής συγκράτησης ζirkονίας (Ohlmann et al 2008) διαπιστώθηκε σημαντικό ποσοστό πρόωρων αποκολλήσεων αποκαταστάσεων ζirkονίας (46,2%- σε ένα έτος) όταν συνδυάστηκε MDP κονία (Panavia F) με τριβοχημική κάλυψη και ενεργοποιητή Monobond Plus.

Η ύπαρξη συγκολλητικών μονομερών στις κονίες δημιουργεί τη διαφορετική συμπεριφορά τους στη ζirkονία. Το υλικό Multilink Automix δεν περιέχει συγκολλητικά μονομερή που συνδέονται με τη ζirkονία, γιαυτό και πειραματικά στην ομάδα ελέγχου δεν κατεγράφη υψηλή τιμή αντοχής διάτμηση και ο τύπος θραύσης ήταν συγκολλητικού τύπου. Όταν όμως προστεθούν συγκολλητικά μονομερή και σιλάνιο, το υλικό αποκτά πολύ ισχυρή συγκόλληση όπως φάνηκε στην ομάδα MLSJ. Η εξαιρετική επίδοση του Multilink Automix στην υδροθερμική

ανακύκλωση οφείλεται πιθανότατα στην υδρόφοβη συμπεριφορά του βασικού συστατικού του Bis-GMA ως προς τα άλλα που φέρουν υδρόφιλα συγκολλητικά μονομερή.

Η ισχύς των συγκολλητικών μονομερών του υλικού Panavia 2.0 φαίνεται από τις υψηλές τιμές στην ομάδα ελέγχου PFPOL. Από εκεί και πέρα η καλύτερη επίδοσή του εμφανίστηκε στην ομάδα της απλής αμμοβόλησης, αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται από αρκετές μελέτες (Morabadadi et al 2014). Η αφαίρεση του παράγοντα Monobond Plus στην ομάδα SJ ενδεχομένως να δρούσε θετικά στο δεσμό και θα έδινε στη συνέχεια τη δυνατότητα περαιτέρω διερεύνησης της ανταγωνιστικής δράσης αυτού του συνδυασμού υλικών. Το υλικό Panavia 2.0 επηρεάζεται σημαντικά από την υδροθερμική ανακύκλωση πιθανότατα λόγω της υδρόφιλης συμπεριφοράς των όξινων μονομερών που περιέχει (10-MDP). Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην αντοχή δεσμού στην ομάδα PFPOLTC. Η υδρολυτική αστάθεια εκδηλώθηκε με σημαντική μείωση στην αντοχή δεσμού και στον τύπο θραύσης σε όλες τις ομάδες του Panavia 2.0.

Στο υλικό Permacem 2.0 παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές αντοχής και βελτιωμένοι τύποι θραύσης σε όλες τις ομάδες. Τα συγκολλητικά μονομερή που περιέχει φάνηκαν με την κορυφαία επίδοση στην ομάδα PCPOL. Σε συνδυασμό με αμμοβολή και τριβοχημική κάλυψη έδωσε ακόμα υψηλότερες τιμές και βελτιωμένους τύπους θραύσης. Ακόμη είχε πολύ μικρή μεταβολή από την επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης. Στη χημική του σύσταση υπάρχει το συγκολλητικό μονομερές 10-MDP αλλά και εστέρα του μηλεϊνικού οξέος που περιέχει δύο καρβοξυλικές ομάδες σε κάθε μόριο. Φαίνεται πως ο συνδυασμός των δύο συγκολλητικών μονομερών να αυξάνει τη συγκολλητική ισχύ προς τη ζιρκονία, ενώ παράλληλα προστατεύει το υδρόφιλο μονομερές MDP από την υδρόλυση.

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων απορρίφθηκαν οι τρεις πρώτες μηδενικές υποθέσεις καθώς το είδος κονίας, το είδος επεξεργασίας και η υδροθερμική ανακύκλωση είχαν στατιστικά σημαντική επίδραση στην τάση διάτμησης (πίνακας 24). Από την ανάλυση συσχετίσεων (πίνακας 24) βρέθηκε ότι στατιστικά σημαντική συσχέτιση υπάρχει μόνο μεταξύ του είδους κονίας και του

είδους επεξεργασίας. Αντίθετα η συσχέτιση μεταξύ κονίας και υδροθερμικής ανακύκλωσης καθώς και μεταξύ επεξεργασίας επιφάνειας και υδροθερμικής ανακύκλωσης δεν είχαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση.

Μετά την ολοκλήρωση της στατιστικής ανάλυσης στη μέγιστη τάση διάτμησης έγινε στατιστική ανάλυση επιβίωσης (Weibull Analysis). Η ανάλυση των διαγραμμάτων της Weibull ανά υλικό (Εικ.28) δείχνει την επίδραση κάθε επεξεργασίας επιφάνειας στην αντοχή στη διάτμηση. Η μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά δείχνει την αύξηση της τιμής της χαρακτηριστικής τάσης (σ_0) και η κλίση της καμπύλης (μέτρο Weibull, m) δείχνει την ομοιογένεια της κατανομής των τιμών. Στο υλικό Multilink Automix φαίνεται ξεκάθαρα η μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά στις υποομάδες SJ. Αντίθετα οι ομάδες AL και POL είναι μετατοπισμένες αριστερά. Στο υλικό Panavia 2.0 οι καμπύλες των ομάδων AL και SJ βρίσκονται πολύ κοντά και η επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης είναι εμφανής από τη μετατόπιση όλων των καμπυλών των υποομάδων προς τα αριστερά. Στο υλικό Permacem 2.0 φαίνεται και η επίδραση της επεξεργασίας επιφάνειας με τη μετατόπιση των καμπυλών προς τα δεξιά αλλά και η επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης είναι εμφανής μόνο στην υποομάδα AL. Μικρότερες κλίσεις και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία στις ομάδες είχε το υλικό Multilink που είχε και τις μικρότερες τιμές m σε όλες σχεδόν τις υποομάδες (1,9 - 3,7). Τα αποτελέσματα της χαρακτηριστικής τάσης σ_0 σε όλες τις ομάδες ακολούθησαν ανάλογες διαφορές με αυτές της περιγραφικής στατιστικής.

Τα διαγράμματα Weibull με βάση την επεξεργασία επιφάνειας δείχνουν τη μετατόπιση προς τα δεξιά στις ομάδες SJ πλην του υλικού Panavia 2.0. Στην ομάδα POL το υλικό Permacem 2.0 βρίσκεται μετατοπισμένο δεξιότερα του Panavia 2.0. Στην ομάδα SJ είναι σαφής η μετατόπιση του υλικού Panavia προς τα αριστερά. Συνολικά τα αποτελέσματα της Weibull επιβεβαίωσαν την περιγραφική στατιστική των τιμών της μέγιστης αντοχής κάθε δείγματος στη διάτμηση δίνοντας την ευκολία μίας άμεσης σύγκρισης όλων των ομάδων.

Η συνήθης περιγραφική στατιστική έχει ορισμένους περιορισμούς σε ότι αφορά την εκτίμηση της πραγματικής τιμής μία εξαρτημένης μεταβλητής.

Προϋποθέτει όμως την άριστη κατασκευή δοκιμίων. Οι ατέλειες της κατασκευής δοκιμίων δίνουν χαμηλότερες μέσες τιμές και οι ακραία αυξημένες τιμές δεν είναι εύκολο να ερμηνευθούν. Η ανάλυση Weibull έχει ιδιαίτερη αξία στις μηχανικές δοκιμές στα οδοντιατρικά υλικά διότι ενσωματώνει όλες τις παρατηρούμενες τιμές και δίνει μία πρόβλεψη για την αξιοπιστία των υλικών σε διάφορες τιμές τάσεων (McCabe and Carrick 1986). Ένας σημαντικός περιορισμός για τη Weibull ανάλυση είναι ότι χρειάζεται μεγαλύτερος αριθμός δοκιμίων ($n=30$) για πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα (Quinn and Quinn 2010).

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συμφωνούν με αρκετούς συγγραφείς (Thomson et al 2011, Paria et al 2014). Οι τιμές αντοχής δεσμού μεταξύ ζirkονίας και οδοντιατρικών κονιών παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα. Τα διαφορετικά υλικά ζirkονίας, το είδος της πειραματικής διάταξης (εφελκυσμός ή διάτμηση, εξώθηση), το μέγεθος των δοκιμίων, η πληθώρα υλικών και τεχνικών επεξεργασίας καθώς και οι συνθήκες διατήρησης των δοκιμίων είναι οι κύριες μεταβλητές που προκαλούν δυσκολία στην άμεση σύγκριση αποτελεσμάτων (Thomson et al 2011). Ακόμη ο αριθμός των κύκλων της υδροθερμικής ανακύκλωσης ποικίλλει από 500 έως 100000 κύκλους. Συνεπώς η άμεση σύγκριση αποτελεσμάτων μπορεί να οδηγήσει σε λάθος συμπεράσματα. Παρόλα αυτά η μελέτη της βιβλιογραφίας μπορεί να δώσει ενδείξεις υπεροχής ορισμένων μεθόδων ή και υλικών.

Στα δύο υλικά συγκόλλησης (Permacem 2.0, Multink Automix) η επεξεργασία SJ έδωσε τις υψηλότερες τιμές. Αντίθετα στο υλικό Panavia 2.0 καλύτερη επίδοση εμφανίστηκε στην ομάδα AL. Τα αποτελέσματα της ερευνητικής μας εργασίας δεν πρέπει να ληφθούν για εξαγωγή άμεσων συμπερασμάτων για κλινική χρήση. Μπορούν όμως να δώσουν δυνατότητα για περαιτέρω διερεύνηση σε εργαστηριακές μελέτες.

Η παρούσα εργασία είναι εργαστηριακή, αφορά επίπεδες επιφάνειες και επιτρέπει μία άμεση εκτίμηση της αντοχής στη συγκόλληση μεταξύ τριών διαφορετικών ρητινωδών κονιών και επιφάνειας μονολιθικής ζirkονίας. Η συναγωνιστική ή ανταγωνιστική δράση χημικών παραγόντων και η ακριβής

συμβολή των μηχανικών παραγόντων που επηρέασαν τις συγκολλητικές διεργασίες στο τελικό αποτέλεσμα μπορεί να αξιολογηθεί με επιπλέον πειραματική διερεύνηση. Οι εργαστηριακές μελέτες επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα και την απομόνωση ή μείωση των μεταβλητών. Παρόλα αυτά έχουν εγγενείς αδυναμίες για να προσομοιάσουν το εξαιρετικά πολύπλοκο στοματικό περιβάλλον. Τα αποτελέσματα τόσο της παρούσας όσο και οποιασδήποτε άλλης ανάλογης ερευνητικής εργασίας θα πρέπει να επαληθευτούν με κλινικές μελέτες για να μπορέσουν να επιβεβαιωθούν ή να απορριφθούν τα συμπεράσματα και οι κλινικές προεκτάσεις που προκύπτουν από την εργαστηριακή δοκιμασία. Η περαιτέρω βελτίωση της συγκολλητικής ικανότητας και της συμβατότητας των ρητινωδών κονιών με τα κεραμικά ζirkονίας θα επιτευχθεί με την απομόνωση των παραγόντων που συμβάλλουν θετικά στο δεσμό. Τα στοιχεία που προσφέρουν χημική σύνδεση πρέπει να αναλυθούν μεμονωμένα για να εξακριβωθεί η συμβολή τους στην συγκολλητική ισχύ. Το επόμενο τμήμα της έρευνας θα αποτελέσει η σύνθεση νέων ρητινωδών υλικών ή εξειδικευμένων ενεργοποιητών με διαφορετικές αναλογίες συγκολλητικών μονομερών ώστε να υπάρχει η μέγιστη συγκόλληση στη ζirkονία.

Από την πλευρά της μηχανικής σύνδεσης και προεργασίας της επιφάνειας υπάρχει ένα ευρύ ερευνητικό πεδίο. Η αλλαγή της μικροδομής της ζirkονίας μπορεί να μεταβάλλει την τραχύτητα του υλικού. Η μεταβολή της επιφανειακής υφής με αφαιρετικές μεθόδους ή με διάφορες επικαλύψεις μπορεί επίσης να μεταβάλλει τη μηχανική συγκράτηση ενός ρητινώδους υλικού. Ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών επεξεργασίας επιφάνειας με τα υπάρχοντα διαθέσιμα συγκολλητικά υλικά δίνει πλήθος νέων μεθόδων για συγκόλληση και ελπίδες για νέες μεθόδους με τις οποίες θα υπάρξει ισχυρότερη συγκόλληση ανθεκτική στις αντίξοες συνθήκες του στοματικού περιβάλλοντος.

Παράλληλα είναι απαραίτητες οι κλινικοστατιστικές μελέτες εφαρμογής των πρωτοκόλλων που προκύπτουν από τις εργαστηριακές μετρήσεις για την εξαγωγή συμπερασμάτων σε in vivo συνθήκες, ώστε να επιβεβαιωθούν ή να απορριφθούν κάποιες μέθοδοι και να υιοθετηθεί συγκεκριμένο πρωτόκολλο για τη συγκόλληση των αποκαταστάσεων ζirkονίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η αμμοβολή με κόκκους αλουμίνας 50 μm ή με κόκκους αλουμίνας 30 μm επικαλυμμένους με πυριτία, αυξάνουν τις παραμέτρους τραχύτητας S_a , S_z , S_{ci} και S_{dr} στη μονολιθική ζirkονία.
2. Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του κλάσματος της μονοκλινούς φάσης μεταξύ των ομάδων επεξεργασίας επιφάνειας POL, AL, SJ.
3. Οι διαφορετικές επεξεργασίες επιφάνειας ζirkονίας και το είδος της κονίας είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους στην αντοχή σε διατμητικές τάσεις. Η τριβοχημική κάλυψη αποδείχτηκε η πλέον αποτελεσματική επεξεργασία επιφάνειας. Σε συνδυασμό με τις κονίες Multilink Automix και Permacem 2.0 έδωσε τις υψηλότερες τιμές αντοχής, καλύτερους τύπους θραύσης και αντοχή στην υδροθερμική ανακύκλωση.
4. Η υδροθερμική ανακύκλωση δεν προκαλεί στατιστικά σημαντική μείωση στη διατμητική αντοχή σε όλες τις ομάδες των ρητινωδών κονιών σε υπόστρωμα μονολιθικής ζirkονίας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abi-Rached FO, Martins SB, Campos JA, Fonseca RG. Evaluation of roughness, wettability, and morphology of an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic after different airborne-particle abrasion protocols. *J Prosthet Dent* 2014;112(6):1385-1391.
2. Abouselib M., Kleverlaan C., Feilzer A. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosth Dent* 2007;98:379-388.
3. Aboushelib M., Kleverlaan C., Feilzer A. Evaluation of a High Fracture Toughness Composite Ceramic for Dental Applications. *J Prosthodont* 2008;17:538-544.
4. Abouselib M., Matinlinna J., Salameh Z., Ounsi H. Innovations in bonding to zirconia based materials: Part I. *Dent Mater* 2008;24:1268-1272.
5. Abouselib M., Mirmohamadi H., Matinlinna J., Kukk E., Salameh Z., Ounsi H. Innovations in bonding to zirconia based materials: Part II Focusing on chemical interactions *Dent Mater* 2009;2:989-993.
6. Abouselib M. Evaluation of zirconia /resin bond strength and interface quality using a new technique. *J Adhes Dent* 2011;13:255-260.
7. Abu-Eittah M. Assesment of different surface treatments effects on surface roughness of zirconia and its shear strength to human dentin. *Life Science J* 2012;9(4):1792-1803.
8. Akgungor G., Sen G., Aydin M. Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. *J Prosth Dent* 2008;99:388-399.
9. Akin H., Ozkurt Z., Kirmali O., Kazazoglu E., Ozdemir A. Shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic after aluminum oxide sandblasting and various laser treatments. *Photomed Las Surg* 2011;29(12) :797-802.
10. Akin H., Tugut F., Akin G., Guney U., Mutaf B. Effect of Er:YAG laser application on the shear bond strength and microleakage between resin cements and Y-TZP ceramics. *Las Med Sci* 2012;27(2) :333-338.

11. Akyil M., Uzun I., Bayindir F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating and laser irradiation. *Photomed Las Surg* 2010;28(6):801-808.
12. Al-Amleh B., Lyons K., Swai M. Clinical trials in zirconia: a systematic review *J Oral Rehab* 2010;37:641–652.
13. Albers H. *Tooth-Colored Restoratives: Principles and Techniques* 9th edition BC Decker Canada, 2002.
14. Allahkarami M., Hanan J. Mapping the tetragonal to monoclinic phase transformation in zirconia core dental crowns *Dent Mater* 2011;27:1279-1284.
15. Amaral M., Belli R., Cesar P., Valandro L., Petschelt A., Lohbauer U. The potential of novel primers and adhesives to bond to zirconia. *J Dent* 2014;42:90-98.
16. Amaral R., Ozcan M., Valandro L., Balducci I., Bottino M. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic dry and aged conditions. *J Biomed Res PartB App Biomat* 2008;85B:1-9.
17. Amaral R., Ozcan M., Valandro L., Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. *Dent Mater* 2006;22:283-290.
18. Andersson B, Taylor A, Lang BR, Scheller H, Schärer P, Sorensen JA, Tarnow D. Alumina ceramic implant abutments used for single-tooth replacement: a prospective 1- to 3-year multicenter study *International J Prosthodont* 2001;14(5):432-438.
19. Andersson B., Glauser R., Maglione M., Taylor A. Ceramic implant abutments for short-span FPDs: a prospective 5-year multicenter study. *Int J Prosthodont* 2003;16(6):640-646.
20. Anusavice K. *Phillips' science of dental materials* 10th edition Saunders Company p.576-578.
21. Anusavice K. *Phillips' science of dental materials*. 12th edition Philadelphia: Saunders;2003.p.655-719.

22. Armstrong S. et al adhesion to tooth structure: A critical review of 'micro' bond strength test methods Dent Mater 2010;26:e50-e62.
23. Assif D., Azoulay S., Gorfil C. The degree of zinc phosphate cement coverage of complete crown preparations and its effect on crown retention J Prosth Dent 1992;68:275-278.
24. Atsu S., Kilicarslan M., Kucukesmen H., Aka P. Effect of zirconium oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. J of Prosth Dent 2006;95:430-436.
25. Att W, Komine F, Gerds T, Strub JR Marginal adaptation of three different zirconium dioxide three unit fixed dental prostheses J Prosth Dent 2009;101:239-247.
26. Attar N., Tam L., McComb D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. J Prosth Dent 2003;89:127-34.
27. Attathom T. "Effect of ethanol-wet bonding to caries affected dentin." thesis, University of Iowa, 2009.<http://ir.uiowa.edu/etd/278>.
28. Attia A., Lehmann F., Kern M. Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. Dent Mater 2010;27(3):207-13.
29. Attia A., Kern M. Long term resin bonding to zirconia with a universal primer. J Prosth Dent 2011;106:319-327.
30. Ayad M. Effects of tooth preparation burs and luting cement types on the marginal fit of extracoronary restorations J Prosthodont 2009;18:145-151.
31. Ayad M., Johnston W., Rosentiel S. Influence of tooth preparation taper and cement type on recementation strength of complete metal crowns J Prosth Dent 2009;102:354-361.
32. Baba N., Golden G., Goodacre C. Nonmetallic prefabricate dowels: a review of compositions, properties, laboratory, and clinical test results. J of Prosthodont 2009;18:527-536.
33. Badwal S., Drennan J. Grain boundary sensitivity in Y-TZP materials as a function of thermal history J Mater Sci 1989;24:88-96.
34. Bahhav V., Aras M. Zirconia-based fixed partial dentures: a clinical review Quint Int 2011;42:173-182.

35. Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Japan Dent Sci Rev* 2008;44:3-21.
36. Barsch N., Barcikowski S., Baier K. Ultrafast-laser-processed zirconia and its adhesion to dental cement. *J Las Micro/Nanoeng* 2008;2:78-83.
37. Basu D., Gupta M., Basu M., Sarkar B., Ageing of zirconia-toughened alumina ceramics *J Eur Ceram Soc* 1996;16:613-617.
38. Behr M., Proff P., Kolbeck C., Kunze J., Rosentritt M. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 2011;4:2-8.
39. Benardos P., Vosniakos G. Predicting roughness in machining *Int J Mach Tools & Man* 2003;43:833–844.
40. Bergman B., Lundquist P., Sjögren U., Sundquist G. Restorative and endodontic results after treatment with cast posts and cores *J Prosth Dent* 1989;61(1):10-5.
41. Beuer F., Edelhoff D., Gernet W., Sorensen J. Three-year clinical prospective evaluation of zirconia-based posterior fixed dental prostheses *Clin Oral Invest* 2009;13:445-451
42. Bindl A., Mormann W. Marginal and internal fit of all-ceramic CAD/CAM crown-copings on chamfer preparations *J Oral Rehab* 2005;32:441-447.
43. Binnig G., Quate C., Gerber C. Atomic Force Microscope 1986 *Phys Rev Lett* 56: 930-933.
44. Bittner N., Hill T., Randi A. Evaluation of a one-piece milled zirconia post and core with different post and core systems: an in vitro study *J Prosth Dent* 2010;103:369-379.
45. Blatz M., Sadan A., Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosth Dent* 2003;89:268-274.
46. Blatz M., Sadan A., Martin J., Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high purity zirconium-oxide ceramic after long –term storage and thermal cycling. *J Prosth Dent* 2004;91:356-362.

47. Blatz M., Phark J., Ozer F., Mante F., Saleh., Bergler M., Sadan A. In vitro comparative bond strength of contemporary self-adhesive resin cements to zirconium oxide ceramic with and without air-particle abrasion. Clin Oral Invest 2010;14(2):187-192.
48. Borges G., Spohr A., de Goes M., Sobrinho L., Chan D. Effect of etching and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics. J Prosthet Dent 2003;89:479-88.
49. Bottino M., Valandro L., Scotti R., Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. Int J Prosthodont 2005;18:60-65.
50. Boulouz M., Boulouz, A. Giani, A., Boyer A. Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering. Thin Solid Films 1998;32:85–92.
51. Bowen R, Hilal N Atomic Force Microscopy 2009 Elsevier p.1418-1425.
52. Bowley J., Kieser J. Axial-wall inclination and vertical height interactions in molar full crown preparations J Dent 2007;35: 117-123.
53. Bowley J., Lai W. Surface improvement with grooves and boxes in mandibular molar crown preparations J Prosthet Dent 2007;98:436-444.
54. Breeding L., Dixon D., Caughman W. The curing potential of light-activated composite resin luting agents J Prosthet Dent 1991;65(4):512-518.
55. Bulut K. 3-d dimensional optical profilometry using a four-core optical fiber MSc 2004 Sabanci University
56. Burke F. The effect of variations in bonding procedure on fracture resistance of dentin-bonded all-ceramic crowns. Quint Int 1995;26(4):293-300.
57. Caeg C, Leinfelder KF, Lacefield WR, Bell W. Effectiveness of a method used in bonding resins to metal. J Prosthet Dent 1990;64(1):37-41.
58. Calvacanti A. Foxton R., Watson T., Oliveira M., Giannini M., Marchi G. Evaluation of the surface roughness and morphologic features of Y-TZP ceramics after different surface treatments. Photomed Las Surg 2009;27(3):473-479.
59. Calvacanti A., Foxton R., Watson T., Oliveira M., Giannini M., Marchi G. Y-TZP ceramics: Key concepts for clinical application. Oper Dent 2009;34-3:344-351.

60. Calvacanti et al Evaluation of the surface roughness and morphologic features of Y-TZP ceramics after different surface treatments Photomed Las Surgery 2009;27(3):473-479.
61. Capa N., Ozkurt Z., Canpolat C., Kazazoglu Shear bond strength of luting agents to fixed prosthodontic restorative core materials Austr Dent J 2009;54:334-340.
62. Carpick R., Salmeron M. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy Chem Rev 1997; 97,:1163-1194.
63. Carracho J., Razoog M. Removable partial denture abutments restored with all-ceramic surveyed crowns Quint Int 2006;37:283-288
64. Carter B, Norton G. Ceramic Materials Science and Engineering 2007 Springer
65. Casucci A., Osorio E., Osorio R. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks J Dent 2009;27:891-897.
66. Casucci A., Monticelli F., Goracci C., Mazzitelli C., Cantoro A., Papacchini F., Ferrari M. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic resin cement microtensile bond strength. Dent Mater 2011;27:1024-1030.
67. Cehreli M., Kokat A., Akca K. CAD/CAM Zirconia Vs. slip-cast glass-infiltrated alumina/zirconia all-ceramic crowns: 2-year results of a randomized controlled clinical trial J Appl Oral Sci 2009;17(1):49-55
68. Chai J., Chu F., Chow T., Liang B. Chemical solubility and FS of Zirconia based ceramics. Int J Prosthodont 2007;20:587-595
69. Chaiyabutr Y., McGowan S., Phillips K., Kois J., Giordano R. The effect of HF surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. J Prosthet Dent 2008;100:194-202.
70. Chan D. et al Effect of preparation convergence on retention and seating discrepancy of complete veneer crowns J Oral Rehab 2004;31:1007-1013.
71. Chan K., Shillingburg H.,Duncanson M Auxiliary retention for complete crowns provided by cement keys J Prosthet Dent 1981;45:152.
72. Chen C. ,Chen G. ,Xie H., Dai W., Zhang F. Nanosilica coating for bonding improvements to zirconia. Int J Nanomed 2013;8;4053-4062.

73. Chen C., Kleverlaan C., Feilzer A. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. *Dent Mater* 2012;28:e127-e134.
74. Chevalier J. Low-temperature aging of Y-TZP Ceramics *J Am Ceram Soc* 1999; 82(8):2150-54.
75. Chevalier J. What future of zirconia as a biomaterial? *Biomater* 2006;27: 535–543
76. Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis *Biomater* 2004;25(24):5539–45
77. Chintapalli R., Marro F., Pique E., Anglada M. Phase transformation and subsurface damage in 3Y-TZP after sandblasting. *Dent Mater* 2013;29(5):566-572.
78. Chiodelli G., Magistris A., Scagliotti M., Parmigiani F. Electrical properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia films *J Mater Sci* 1988;23:1159-1163
79. Christel P., Meunier A., Heller M., Torre J., Peile C. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-parially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res* 1989;23:45-61
80. Chung CW, Yiu CK, King NM, Hiraishi N, Tay FR Effect of saliva contamination on bond strength of resin luting cements to dentin *J Dent* 2009;37:923-931.
81. Clarke I, Manaka M, Green DD et al Current status of zirconia used in total hip implants *J Bone Joint Surg* 2003;85:73-84.
82. Claussen N, Ruhle M, Heuer AH, editors. *Advances in ceramics, vol. 12. Science and Technology of Zirconia II*. Columbus (OH, USA): The American Ceramic Society 1984:325-51.
83. Colluzzi D. Fundamentals of dental lasers: science and instruments. *Dent Clin North Am* 2004;48:1017-1059.
84. Colluzzi D. Lasers in dentistry-wonderful instruments or expensive toys? *Int Congress Series* 2003;1248:83-90.
85. Conrad H., Seong W., Pesun I. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review *J Prosthet Dent* 2007;98:389-404

86. Craig R.G. Restorative Dental materials 7th edition Mosby Company ;St Louis, Toronto, Princeton 1986.
87. Creugers N., Kayser A, Van't Hoff M A meta-analysis of durability data on conventional fixed bridges. *Comm Dent Oral Epidemiol* 1994;22:448-452
88. Crispin B., Okamoto S., Globe H. Effect of porcelain crown substructures on visually perceivable Value J *Prosthet Dent* 1991;66:209-212
89. Curtis R., Wright A., Fleming G. The influence of surface modification techniques on the performance of a YTZP dental ceramic. *J Dent* 2006;34:195-206.
90. D' Amario M. ,Campidoglio M., Morresi A., Luciani L., Marchetti E., Baldi M., Effect of thermocycling on the bond strength between dual-cured resin cements and zirconium-oxide ceramics. *J Oral Sci* 2010;52(3):425-430.
91. Da Silva EM, Miragaya L, Sabrosa CE, Maia LC. Stability of the bond between two resin cements and an yttria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water. *J Prosthet Dent* 2014;112(3):568-75.
92. Da Silveira B. et al Micro-tensile bond strength between a resin cement and an aluminous ceramic treated with Nd:YAG laser,Rocatec system, or Aluminum Oxide sandblasting *Photomed Las Surg* 2005;23(6):543-548.
93. Davidsson C., Mjor I. Advances in Glass-Ionomer cements Quintessence books 1999 ch.1
94. De Castro H., Corazza P., Paes-Junior T., Della Bona A. Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to dentin. *Dent Mater* 2012;28:1191-1197.
95. De Munck et al Fracture toughness versus micro-tensile bond strength testing of adhesive-dentin interfaces *Dent Mater* 2013; 29: 635-644.
96. De Souza G., Thompson V., Braga R. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements *J Prosthet Dent* 2011;105:296-303.
97. De Souza G, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *J Prosthet Dent* 2014;22:1-8.

98. De Souza GM, Silva NR, Paulillo LA, De Goes MF, Rekow ED, Thompson VP. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments J Biomed Mater Res 2010;93B:318-323.
99. Delgado-Ruiz R. et al Femtosecond laser microstructuring of dental zirconia implants. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 2011;96(1):91-100.
100. Della Bona A., Van Noort R. Shear vs tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic J Dent Res 1995;74(9):1591-1596.
101. Della Bonna A., Anusavice K., Hood J. Effect of ceramic surface treatment on tensile bond strength to a resin cement. Int J Prosthodont 2002;15:248-253.
102. Della Bonna A., Borba M., Benetti P., Cecchetti D. Effect of surface treatment on the bond strength of a zirconia-reinforced ceramic to composite resin. Braz Oral Res 2007;21(1):10-15.
103. Demir N., Subasi G., Ozturk N. Surface roughness and morphologic changes of zirconia following different surface treatments. Photomed Las Surg 2012;30(6):339-344.
104. Denry I., Kelly R., State of the art of zirconia for dental applications Dent Mater 2008;24:299-307.
105. Derand P., Derand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont 2000;13:131-135.
106. Derand T., Molin M., Kvam K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. Dent Mater 2005;21:1158-1162.
107. Derand T., Molin M., Kvam K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces Dent Mater 2005;21:1158-1162.
108. Deville S., Chevalier J. Martensitic Relief Observation by Atomic Force Microscopy in Yttria-Stabilized Zirconia J Am Ceram Soc 2003;86(12): 2225–2227.
109. Deville S., Gremillard L., Chevallier J., Fantozzi G. A Critical Comparison of Methods for the Determination of the Aging Sensitivity in Biomedical Grade Yttria-Stabilized Zirconia. J Biomed Mater Res Part B. 2005; (72):239-245.

110. Diaz-Arnold A., Vargas M., Haselton D. Current status of luting agents for fixed prosthodontics J Prosthet Dent 1999;81:135-141.
111. Donovan T. Factors essentials for successful all-ceramic restorations J Amer Dent Assoc 2008;139(9 suppl):14S-18S.
112. Donovan T., Cho G. Contemporary evaluation of dental cements Comprend Contin Educ Dent 1999;20(3):197-219.
113. Duarte S, Phark JH, Tada T, Sadan A. Resin Bonded fixed partial dentures with a new modified zirconia surface: a clinical report J Prosthet Dent 2009;102:68-73.
114. Ebert J, Ozkol E, Zeichner A et al Direct Inkjet Printing of Dental Prostheses Made of Zirconia J Dent Res 2009;99(7):673-676.
115. Edelhoff D., Ozcan M. To what extent does the longevity of fixed partial dental prostheses depend on the function of the cement? Clin Oral Impl Res 2007;18(3):193-204.
116. Edelhoff D., Sorensen J. Tooth structure removal associated with various preparation designs for posterior teeth . J Prosthet Dent 2002;22:241-9
117. Eglimez F., Ergun G., Cekic I., Vallitu P., Ozcan M., Lassila L. Effect of surface modification on the bond strength between zirconia and resin cement. J Prosthodont 2013;22:529-536.
118. Eliades T., Zinellis S., Eliades G. In vitro versus in vivo aging of dental biomaterials. BIOThema 2004;16-21.
119. Encyclopedia Britannica Online Zirconium (Zr) Web. 18 Sep. 2011
120. Erdem A, Akar GC, Erdem A, Kose T. Effects of different surface treatments on bond strength between resin cements and zirconia ceramics. Oper Dent 2014;39(3):E118-27.
121. Ernst C., Aksoy E., Stender E., Willerhausen B. Influence of different luting concepts on long term retentive strength of zirconia crowns. Am J Dent 2009;22(2):122-128.

122. Ersu B., Yuzugullu B., Yazici A., Canay S. Surface roughness and bond strengths of glass-infiltrated alumina-ceramics prepared using various surface treatments. *J Dent* 2009;37:848-856.
123. Esfahani H., Nemati A., Salahi E. The effects of composition and sintering conditions on ZTA composites *Adv Mat Res* 2010;93-94:695-698
124. Espelid I., Tveit A., Tornes K., Ivheim H. Clinical behavior of glass ionomer restorations in primary teeth. *J Dent* 1999;27:437–442.
esthetic restorations *J Can Dent Assoc.* 2009;75(5):379-384.
125. Evans A. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics *J. Am Ceram Soc* 1990;73[2]:187–206
126. Evans A., Cannon R., Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations *Acta Metall.*, 1986;34[5]:761–800
127. Evans A., Heuer A. Review-transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields. *J Am Ceram Soc* 1980; 63(5-6):241-8
128. Everson P., Addison A., Palin W., Burke T. Improved bonding of zirconia substructures to rein using a “glaze-on” technique *J Dent* 2012;40:347-351.
129. Fardal O., Linden G. Long-term outcomes for cross arch stabilizing bridges in periodontal maintenance patients – a retrospective study *J Clin Periodontol* 2010;37:299–304.
130. Feilzer A., Kakaboura A., de Gee A., Davidson C. The influence of water sorption on the development of setting shrinkage stress in traditional and resin-modified glass ionomer cements. *Dent Mater* 1995;11:186-90.
131. Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. *Assembly Autom* 2003;23:382-90.
132. Forss H. Release of fluoride and other elements from light cured glass ionomers in neutral and acidic conditions. *J Dent Res* 1993;72:1257–62.
133. Foxton R., Cavalcanti A., Nakajima M., Pilecki P., Sheriff M. Melo L., Watson T. Durability of resin cement bond to aluminum oxide and zirconia

- ceramics after air abrasion and laser treatment. *J Prosthodontics* 2011;20:84-92.
134. Fraga R., Luca-Fraga L., Pimenta L. Physical properties of resinous cements: an in vitro study. *J Oral Rehab* 2000;27(12):1064-1067.
 135. Fusayama, T. Two layers of carious dentin; diagnosis and treatment. *Oper Dent* 1979;4(2):63-70.
 136. Gadelmawla E. et al Roughness parameters *J Mater Process Technol* 2002;123: 133-145.
 137. Garcia R., Ussui V., de Lima N., Muccillo E., Lazar D. Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure *J Alloys and Compounds* 2009;486(1-2):747-753
 138. Garvie R., Hannink R., Pascoe R. Ceramic steel? *Nature (London)* 1975; 258:703-704.
 139. Gavelis J. et al The effect of various finish line preparations *J Prosth Dent* 1981;45:138-145.
 140. Gerdole DA, Mortier E, Jacquot B, Panighi MM. Water sorption and water solubility of current luting cements: An in vitro study. *Quintessence Int.* 2008;39(3):107-14.
 141. Glauser R, Sailer I, Wohlwend A, Studer S, Schibli M, Schärer P. Experimental zirconia abutments for implant supported single tooth restorations in esthetically demanding regions: 4-year results of a prospective clinical study *Int J Prosthodont* 2004;17:285-290.
 142. Gomes A., Oyagüe R., Lynch C., Montero J., Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent* 2013;41(1):31-41.
 143. Gomes A., Montero J. Zirconia implant abutments: a review *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 2011;16:e50-55.
 144. Goodacre C., Campagni W., Aquilino S. Tooth preparations for complete crowns: an art form based on scientific principles *J Prosthet Dent* 2001;85:363-376.

145. Grasselli B., Bulkin B. Analytical Raman Spectroscopy Eds. New York: Wiley,1991
146. Green D. A technique for introducing surface compression into zirconia ceramics. J Am Ceram Soc 1983;66:178-179.
147. Green D., Hannink R., Swain M., Transformation Toughening of Ceramics . CRC Press, Boca Raton. FL, 1989:98-103.
148. Grenade C., Mainjot A., Vanheudsen A. Fit of single tooth zirconia copings: comparison between various manufacturing processes J Prosthet Dent 2011;105:249-255.
149. Griffin J., Suh B., Chen L. Surface treatments for zirconia bonding: a clinical perspective. Can J Restor Dent Prosthodont 2010:23-29.
150. Guazzato M., Albakry M., Swain M., Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of YTZP dental ceramic. J Dent 2005;33:9-18.
151. Guazzato M., Albakry M., Swain M., Ironside J. Mechanical properties of In-Ceram alumina and In-ceram Zirconia Int J Prostodont 2002;15:339-346.
152. Gupta T., Bechtold J., Kuznicki R., Cadoff L., Rossing B. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia J Mater Sci 1977;12(12):2421–2426.
153. Gupta T., Lange F., Bechtold J. Effect of stress induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase J Mater Sci 1978;13:1464-1470.
154. Guyer S.E. Multiple preparations for fixed prosthodontics J Prosthet Dent 1970;23:529-553.
155. Hammerle C. et al Long-term analysis of biologic and technical aspects of fixed partial dentures with cantilevers. Int J Prosthodont. 2000;13(5):409-15.
156. Hannink R., Howard C., Kisi E., Swain M.. Relationship between fracture toughness and phase assemblage in Mg-PSZ. J Am Ceram Soc 1994;77:571-579.

157. Hannink R., Kelly P., Muddle B., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 2000;83(3):461-487.
158. Hansen O., Boisen A. Noise in piezoresistive atomic force Microscopy *Nanotechnology* 1999; 1051–1060.
159. Hegde V., Katavkar R. A new dimension to conservative dentistry: Air abrasion. *J Conserv Dent* 2010;13(1): 4–8.
160. Heikkinen T., Lasiilla L., Matinlinna J., Vallitu P. Effect of operating air pressure on tribochemical silica-coating. *Acta Odontol Scan* 2007;65: 241-248.
161. Heikkinen T., Matinlinna J., Vallitu P., Lassila L. Long term water storage deteriorates bonding of composite resin to alumina and zirconia. *Open Dent J* 2013;7:123-125.
162. Hembree J., Andrews J. Microleakage of several class V anterior restorative materials: a laboratory study. *J Am Dent Assoc* 1978;97:179-83.
163. Heuer A. Transformation toughening in ZrO_2 -containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 1987;70(10):689–698.
164. Heuer A., Claussen N., Kriven W., Ruehle M. Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic materials. *J Am Ceram Soc* 1982;65(12):642-650.
165. Hill E. Dental cements for definitive luting: a review and practical clinical considerations *Dent Clin N Am* 2007;51:643-658.
166. Hill E., Lott J. A clinically focused discussion of luting materials *Australian Dent J* 2011;56:67-76.
167. Hirabayashi S., Yoshida E., Hayakawa T. SEM analysis of microstructure of adhesive interface between resin cement and dentin treated with self-etching primer *Dent Mater J* 2011;30(4):528-536.
168. Hirata T., Asari E., Kitajima M. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO_2 Polymorphs Doped with Y_2O_3 or CeO_2 *J of Solid State Chemistry* 1994;11-(2):201-207.
169. Holst S, Blatz MB, Hegenbarth E, Wichmann M, Eitner S Prosthodontic considerations for predictable single-implant esthetics in the anterior maxilla. *J Oral Maxillofac Surg.* 2005;63:89-96.

170. Howard L., Smith S. Long range constant force profiling for measurement of engineering surfaces Rev. Sci. Instrum. 63 (10) 1992:4289-4295.
171. Hübel S., Mejàre I. Conventional versus resin-modified glass-ionomer cement for Class II restorations in primary molars. A 3-year clinical study. Inter J Paediatric Dent 2003;13:2–8.
172. Hummel S., Pace L., Marker V. A comparison of two silicoating techniques. J Prosthodont 1994;3(2):108-113.
173. Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia J Dent 2013;41(2):170-179.
174. Inokoshi M. et al Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia J Dent 2012;170-179.
175. ISO TR 11405. Guidance on Testing on Adhesion on Tooth Structure. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization; 2003.
176. Janda R., Wulf M., Tiller H. A new adhesive technology for all-ceramics Dent Mater 2003;19:567-573.
177. Jasinski P., Petrovsky V., Toshio S., Petrovsky T., Anderson H. Electrical properties of YSZ films prepared by net shape technology J Electrochem Soc 2005;152(2):A454-A458.
178. Jefferies S. et al Prospective observation of a new bioactive luting cement:2-year follow-up J Prosthodont 2012;21:33-41.
179. Jevnikar P., Krnel K., Kocjan A., Funduk N., Kosmac T. The effect of nano-structured alumina coating on resin-bond strength to zirconia ceramics. Dent Mater 2010;26:688-696.
180. Johansson A., Omar B., Carlsson G. Bruxism and prosthetic treatment: A critical review J Prosthodont Res 2011;55:127–136.
181. Johnson G., Hazelton L., Bales D., Lepe X., The effect of a resin-based sealer on crown retention for three types of cement J Prosthet Dent 2004;91:428-435.

182. Jorgensen K. The relationship between retention and convergence angle in cemented veneer crowns *Acta Odontol Scand* 1956;13:35.
183. Jung R., Holderegger C., Sailer I., Khraisat A., Suter A, Hämmerle C. The effect of all-ceramic and porcelain-fused-to-metal restorations on marginal peri-implant soft tissue color: a randomized controlled clinical trial. *Int J Perio Restor Dent*. 2008;28(4):357-365.
184. Kakaboura A. Aging of Glass-Ionomer Cements section III chapter 6 *Dental Materials in Vivo Quintessence Books* .
185. Kamposiora P., Papavasiliou G., Bayne S., Felton D. Stress concentration in all-ceramic posterior fixed partial dentures *Quint Int* 1996;27:701-706.
186. Karakaya S, Unlu N, Say EC, Ozer F, Soyman M, Tagami J Bond strengths of three different dentin adhesive systems to sclerotic dentin *Dent Mat J* 2008;27:471-479.
187. Karakoca S., Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. 2009 *J Biomedl Mater Res Part B: Applied Biomaterials* 91B: 930-937.
188. Kato H., Matsumura H., Tanaka T., Atsuta M. Bond strength and durability of porcelain bonding systems. *J Prosthet Dent* 1996;75:163-168.
189. Kaufman E. Coehlo A., Colin E. Factors influencing the retention of cemented gold castings *J Prosthet Dent* 1961 11;487.
190. Keith O., Kusy R., Whitley J. Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1994;106(6):605-614.
191. Kelly J., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater* 2008;24:289-298.
192. Kelly J., Nishimura I., Campbell S. Ceramics in dentistry :Historical roots and current perspectives *J Prostht Dent* 1996;75:18-32.

193. Kern M. Clinical long-term survival of two-retainer and single-retainer all-ceramic resin-bonded fixed partial dentures. *Quint Int* 2005;36(2):141-147.
194. Kern M., Barloi A., Yang B. Surface Conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res* 2009;88:817-822.
195. Kern M. Bonding to oxide ceramics-Laboratory testing versus clinical outcome. *Dent Mater* 2015;31(1):8-14.
196. Kern M., Wegner S. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 1998;14:64-71.
197. Kim BK, Bae HE, Shim JS, Lee KW. The influence of ceramic surface treatments on the tensile bond strength of composite resin to all-ceramic coping materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 2005;94:357-62.
198. Kim H., Lim H., Park Y., Vang M Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. *J Prosthet Dent* 2011;105:315-322.
199. Kim M., Kim Y., Kim K., Kwon T. Shear bond strengths of various luting cements to zirconia ceramic: surface chemical aspects. *J Dent* 2011;39:795-803.
200. King A., Yavorsky P., Stress Relief Mechanisms in Magnesia- and Yttria-Stabilized Zirconia *J Amer Ceram Soc* 1968;51[I]:38-42.
201. Kitayama S, Nikaido T, Maruoka R, Zhu L, Ikeda M, Watanabe A, Foxton RM, Miura H, Tagami J. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. *Dent Mater J* 2009;28(4):446-453.
202. Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, Sadr A, Tagami J. et al Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. *Dent Mater* 2010;26:426-432.
203. Klosa K., Warnecke H., Kern M. Effectiveness of protecting a zirconia bonding surface against contamination using a newly developed protective lacquer. *Dent Mater* 2014;30:785-92.

204. Komine F., Blatz M., Matsumura H. Current status of zirconia-based fixed restorations J Oral Sci 2010;52(4):531-539.
205. Komine F., Tomic M., Gerds T., Strub J. Influence of different adhesive resin cements on the fracture strength of aluminum oxide ceramic posterior crowns. J Prosthet Dent 2004;92:359-364.
206. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater 1999;15:426–433.
207. Koutayas S., Vagkopoulou T., Pelekanos S., Koidis P., Strub J. Zirconia in Dentistry Part 2: Evidence-based clinical breakthrough. Eur J Esthet Dent 2009;4: 348-380.
208. Koutayas SO, Kern M. All-ceramic posts and cores: the state of the art. Quint Int 1999;30(6):383-392.
209. Kumbuloglu O., Lassila L., User A., Vallittu P. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. Oper Dent 2006;31-2:248-255.
210. Kweon K., Hakansson K. Selective zirconium dioxide-based enrichment of phosphorylated peptides for mass spectrometric analysis; Proc. 54th ASMS Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics (Seattle) 2006.
211. Kwong S, Cheung GS, Kei LH, Itthagarun A, Smales RJ, Tay FR, Pashley DH Microtensile bond strengths to sclerotic dentin using a self-etching and a total etching technique Dent Mater 2002;18:359-369.
212. Lange F., Dunlop G., Davis B. Degradation during aging of transformation toughened $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ materials at 250°C J Am Ceram Soc 1986;69(3):237-240.
213. Larsson C, Holm L, Lövgren N, Kokubo Y, Vult von Steyern P. Fracture strength of four unit YTZP FPD cores designed with varying connector diameter. An in vitro study J Oral Rehab 2007;34:702-709.
214. Leach C. Sintering of magnesium partially-stabilized zirconia behavior of an impurity silicate phase. Mater Sci Technol 1987;3:321-324.

215. Li Z., White S. Mechanical properties of dental luting cements. *J Prosthet Dent* 1999;81:597-609.
216. Lin M, Sy-Muñoz J, Muñoz CA, Goodacre CJ, Naylor WP The effect of tooth preparation form on the fit of Procera copings *Int J Prosthodont* 1998;11:580-590.
217. Lindquist T, Connolly J In vitro microleakage of luting cements and crown foundation material. *J Prosthet Dent* 2001;85(3):292-298.
218. Lindgren J., Smeds J., Sjogren G. Effect of surface treatments and aging in water on bond strength to zirconia. *Oper Dent* 2008;33-6:675-681.
219. Liu D, Matinlinna JP, Tsoi JK, Pow EH, Miyazaki T, Shibata Y, Kan CW. A new modified laser pretreatment for porcelain zirconia bonding. *Dent Mater* 2013;29(5):559-565.
220. Liu Y, Tjäderhane L, Breschi L, Mazzoni A, Li N, Mao J, Pashley DH, Tay FR Limitations in bonding to dentin and experimental strategies to prevent bond degradation *J Dent Res* 2011;90(8):953-968.
221. Liu D, Pow EH, Tsoi JK, Matinlinna JP. Evaluation of four surface coating treatments for resin to zirconia bonding. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014;32:300-309.
222. Lohbauer U, Zipperle M, Rischka K, Petschelt A, Müller FA. Hydroxylation of dental zirconia surfaces: Characterization and bonding potential. *J Biomed Mater Res Part B*: 2008;87:461-467.
223. López E., Escibano V., Panizza M., Carnasciali M., Busca G. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders *J Mater Chem*, 2001;11:1891-1897.
224. Lorente M. Scherrer SS, Richard J, Demellayer R, Amez-Droz M, Wiskott HW. et al Surface roughness and EDS characterization of a Y-TZP dental ceramic treated with the CoJet Sand. *Dent Mater* 2010;26:1035-1042.
225. Lorey R., Myers G. The retentive qualities of bridge retainers *J Am Dent Assoc* 1968;76:568-572.
226. Lucarroti P., Burke F. Analysis of an administrative database of indirect restorations over 11 years *J Dent* 2009;37:4-11.

227. Lung C., Botelho M., Heinonen M., Matinlinna J. Resin zirconia bonding promotion with novel coupling agents. *Dent Mater* 2012;28:863-872.
228. Lung C., Kukk E., Matinlinna J. The effect of silica-coating by sol-gel process on resin-zirconia bonding. *Dent Mater J* 2013;32(1):165-172.
229. Lunghi V., Sergo V., Low temperature degradation-aging-of zirconia: A critical review of relevant aspects in dentistry *Dent Mater* 2010;26:807-820.
230. Luthy H., Loeffel O., Hammerle C. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic *Dent Mater* 2006;22:195-200.
231. Maccauro G., Bianchino, G., Sangiorgi, S., Magnani, G., Marotta, D., Manicone, P., Raffaelli L., Iommetti, P., Stewart, A., Cittadini, A., Sgambato, A. Development of a new zirconia-toughened alumina: promising mechanical properties and absence of in vitro carcinogenicity. *Int J Immunopathol Pharmacol*. 2009;22(3):773-779.
232. Maeda FA, Bello-Silva MS, Eduardo Cd, Miranda Junior WG, Cesar PF. Association of different primers and resin cements for adhesive bonding to zirconia ceramics. *J Adh Dent* 2014;16(3):261-265.
233. Magnani G., Brillante A. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites *J Eur Ceram Soc* 2005;25:3383-3392.
234. Magne P., Paranhos M., Burnett L. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dent Mater* 2010;26:345-352.
235. Mahiat Y. La Zircone: cette meconnue Strategie Prothetique 2006; 6(1):55-65.
236. Mak Y, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH Micro tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite *Dent Mater* 2002;18:609-621.
237. Manicone P, Rossi Iommetti P, Raffaelli L, Paolantonio M, Rossi G, Berardi D, Perfetti G Biological considerations on the use of zirconia for dental *Int J Immunopathol Pharmacol* 2007;20:9-12.
238. Manicone P., Iommetti P., Raffaelli L. An overview of Zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent* 2007;35:819-826.

239. Manso AP, Silva NR, Bonfante EA, Pegoraro TA, Dias RA, Carvalho RM. et al Cements and adhesives for all-ceramic restorations. *Dent Clin North Am.* 2011;55(2):311-32.
240. Matinlinna J., Choi A., Tsoi J. Bonding promotion of resin composite to silica-coated zirconia implant surface using a novel silane system *Clin Oral Impl Res* 2012;1-7.
241. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes *Dent Mater* 2006;22:824-831.
242. Maxwell A., Blank L., Pelleu G Effect of crown preparation height on the retention and resistance of gold castings. *Gen Dent* 1990;38:200-202.
243. McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater* 1986; 2: 139-142.
244. McDonald W., Campbell P., Fisher J., Wennerberg A. Variation in surface texture measurements *J Biomed Mater Res* 2002; 70: 262-269.
245. McLaren E., Hyo L. CAD/CAM update: technologies and materials and clinical perspectives *Inside Dent* 2006:98-103.
246. McLaren E., White S. Glass-infiltrated Zirconia/Alumina-based ceramic for crowns and FPDs: Clinical and laboratory guidelines *Quint Dent Techn* 2000;23:63-76.
247. McLaren EA. All-ceramic alternatives to conventional metal-ceramic restorations. *Compend Contin Educ Dent* 1998;19:307-25.
248. McLean J., Kedge M. High strength ceramics *Quint Int* 1987;18:97-106.
249. Mehl C., Ludwig K., Steiner M., Kern M. Fracture strength of prefabricated all-ceramic inlay-retained fixed dental prostheses *Dent Mater* 2010;26:67-75.
250. Meine K, Kloss K, Schneider T, Spaltmann D The influence of surface roughness on the adhesion force *Surf Interface Anal* 2004;36:694-697.

251. Menani LR, Farhat IA, Tioosi R, Ribeiro RF, Guastaldi AC. Effect of surface treatment on the bond strength between yttria partially stabilized zirconia ceramics and resin cement. *J Prosthet Dent* 2014;112(2):357-364.
252. Messing GL, Hirano S, Gauckler L. Ceramic processing science. *J Am Ceram Soc* 2006;89(6):1769–1770.
253. Meyenberg K., Lüthy H, Schärer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth *J Esthet Dent*. 1995;7(2):73-80.
254. Meyer E. Atomic Force Microscopy Progress in Surface Science 1992; 41: 3-49.
255. Minamizato T. Slip-cast zirconia dental roots with tunnels drilled by laser process. *J Prosthet Dent* 1990;63(6):677-684.
256. Mirmohammadi H, Aboushelib MN, Salameh Z, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Innovations in bonding to zirconia ceramics: Part III Phosphate monomer resin cements. *Dent Mater* 2010;26(8):786-792.
257. Misch C. The effect of bruxism on treatment planning for dental implants. *Dent Today* 2002;21(9):76-81.
258. Miyazaki T., Hotta Y. CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations *Austr Dent Journal* 2011;56:97-106.
259. Moermann WH, Brandestini M. State of the art of CAD/CAM restorations: 20 years of CEREC, London, Quintessence Publishing Co. 1-8.
260. Monaco C. ,Tucci A., Esposito L ,Scotti R. Microstructural changes produced by abrading YTZP in presintered and sintered conditions. *J Dent* 2013;41:121-126.
261. Montross C. Comparison of bulk properties of Mg-PSZ with temperature- time contour diagrams. *J Am Ceram Soc* 1993;76(8):1993-1997.
262. Moon JE, Kim SH, Lee JB, Ha SR, Choi YS The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent Mater* 2011;27:651-663.

263. Morabadabi A., Roudsari S., Yekta B., Rahbar N. Effects of surface treatment on bond strength between dental resin agent and zirconia ceramic. *Mater Sci Engineer* 2014;C34:311-317.
264. Mosharraf R, Rismanchian M, Savabi O, Ashtiani AH.et al Influence of surface modification techniques on shear bond strength between different zirconia cores and veneering ceramics. *J Adv Prosthodont* 2011;3;221-228.
265. Nadabalung D., Powers J., Conelly M. Comparison of bond strengths of three denture base resins to treated Ni-Cr-Be alloy. *J Prosthet Dent* 1998;80:354-361.
266. Nakamura K, Kanno T, Milleding P, Ortengren U. Zirconia as a dental implant abutment material: a systematic review *Int J Prosthodont* 2010;23(4):299-309.
267. Nakayama D, Koizumi H, Komine F, Blatz MB, Tanoue N, Matsumura H. Adhesive bonding of zirconia with single-liquid acidic primers and a tri-n—butylborane initiated acrylic resin. *J Adh Dent* 2010;12:305-310.
268. Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of dental hard tissues. Chicago: Quintessence;1998.
269. Nawrocki J., Dunlap C., Carr P., Blackwell J. New Materials for Biotechnology: Chromatographic Stationary Phases Based on Zirconia *Biotechnol. Prog* 1994;10:561 -573.
270. Nicholson J., Croll T. Glass-ionomer cements in restorative dentistry. *Quint Int.* 1997; 28: 705–714.
271. Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, Nagaoka N, Yoshida Y, Suzuki K. Ultrasonic cleaning of silica-coated zirconia influences bond strength between zirconia and resin luting material. *Dent Mater J* 2008;27(6):842-848.
272. Noda M, Okuda Y, Tsuruki J, Minesaki Y, Takenouchi Y, Ban S. Surface damage of zirconia by Nd:YAG dental laser irradiation. *Dent Mater J* 2010;29(5):536-541.
273. Nodlander J., Weir D., Stoffer W., Ochi S. The taper of clinical preparations for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 1988; 60:148-151.

274. Northdurft F., Motter P., Pospiech P. Effect of surface treatment on the initial bond strength of different luting cements to zirconium oxide ceramic. Clin Oral Inves 2009;13:229–235.
275. Northdurft F., Pospiech P. Clinical evaluation of pulpless teeth restored with conventionally cemented zirconia posts: A pilot study J Prosthet Dent 2006;95:311-314.
276. Ntala P., Chen X., Niggli J., Cattell M. Development and testing of multi-phase glazes for adhesive bonding to zirconia substrates. J Dent 2010;38:773-781.
277. O'Brien W. Dental materials and their selection 3rd edition. Chicago(IL): Quint ;2002 p. 133-155.
278. O'Connor D., Sexton B., Smart R. Surface analysis methods in materials science Springer 1992
279. Oba Y, Koizumi H, Nakayama D, Ishii T, Akazawa N, Matsumura H. Effect of silane and phosphate primers on the adhesive performance of a tri-n-butylborane initiated luting agent bonded to zirconia. Dent Mater J 2014;33(2):226-232.
280. Oderich E, Boff LL, Cardoso AC, Magne P. Fatigue resistance and failure mode of adhesively restored custom implant zirconia abutments Clin Oral Imp Res 2011: 1–9.
281. Ohkuma K., Kazama M., Ogura H. The grinding efficiency by diamond points developed for yttria partially stabilized zirconia. Dent Mater J 2011;30(4):511-516.
282. Ohlmann B., Rammelsberg P. Schmitter M., Schwarz S., Gabbert O. All-ceramic inlay-retained fixed partial dentures: Preliminary results from a clinical study. J Dent 2008;36:692-696.
283. Olio G. The influence of surface roughness on the retentive ability of two dental luting cements J Oral Rehab 1978;5:377.
284. Ortorp A. , Kihl M., Carlsson G. A 3-year retrospective and clinical follow up study of zirconia single crowns performed in a private practice. J Dent 2009;37:731-736.

285. Ortorp A. , Kihl M., Carlsson G. A 5-year retrospective study of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. *J Dent* 2012;40:527-530.
286. Osman S., Cabe J., Walls A. Bonding of adhesive resin luting agents to metal and amalgam *Eur J Prosthodont Restor Dent*. 2008;16(4):171-6.
287. Osorio R, Castillo-de Oyagüe R, Monticelli F, Osorio E, Toledano M. Resistance to bond degradation between dual-cure resin cements and pre-treated sintered CAD-CAM dental ceramics. *Med Or Patol Or Cir Bucal* 2012;17(1):669-677.
288. Owen C., Retention and resistance in preparations for extracoronary restorations *J Prosthet Dent* 1986;56(2):148-153.
289. Oyage R. Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic *Dent Mater* 2009; 25(2):172-179.
290. Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dent Mater* 2009;25:392-399.
291. Ozcan M., Kerkdijk S., Valandro L. Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. *Clin Oral Invest* 2008;12:279-282.
292. Ozcan M., Nijhuis H., Valandro L. Effect of various conditioning methods on the adhesion of dual cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J* 2008;27(1):99-104.
293. Ozcan M., Vallittu P. Effect of surface conditioning methods on bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003;19:725-731.
294. Ozden A., Akaltan F., Can G. Effect of surface treatments of porcelain on the shear bond strength of applied dual-cured cement *J Prosthet Dent*. 1994;72(1):85-8.
295. Ozkurt Z., Kazazoglu E. Clinical success of zirconia in dental applications *J Prosthodont* 2010;19:64-68.

296. Palacios R., Johnson G., Phillips K., Raigrodski A. Retention of zirconium oxide ceramic crowns with three types of cement. *J Prosthet Dent* 2006;96:104-114.
297. Papanagiotou H ,Morgano S. ,Giordano R.,Pober R. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics *J Prosthet Dent* 2006;96:154-164.
298. Papia E., Larsson C., Toit M., Von Steyern P. Bonding between oxide and adhesive cement systems: A systematic review. *J Biomed Mater Res Part B* 2014;102B: 395-413.
299. Paranhos M., Burnett L., Magne P. Effect of Nd:YAG and CO₂ laser treatment on the resin bond to zirconia ceramic. *Quint Int* 2011;42:79-89.
300. Pashley D. Tay FR, Breschi L, Tjäderhane L, Carvalho RM, Carrilho M, Tezvergil-Mutluay A. State of the art etch-and-rinse adhesives *Dent Mater* 2011;27: 1-16.
301. Pelagalli J, Gimbel CB, Hansen RT, Swett A, Winn DW Investigation study of the use of Er:YAG laser versus dental drill fore caries removal and cavity preparation-phase. *J Clin Las Med Surg* 15;109-116.
302. Pellechia R., Kang K., Hirayama H. Fixed partial denture supported by all-ceramic copings: a clinical report *J Prosthet Dent* 2004;92:220-223.
303. Pereira S, Fulgêncio R, Nunes TG, Toledano M, Osorio R, Carvalho RM Effect of curing protocol on the polymerization of dual-cured cements *Dent Mater* 2010;26:710-718.
304. Perry C., Liu D. Phase characterization of partially stabilized zirconia by raman spectroscopy *J Am Ceram Soc* 1985;68(8): 184-187.
305. Pessoa R., Cerqueira M., Nasar R., Yoshida I. Synthesis of stabilized zirconia without dopants *Cerâmica* 2008;54:253-258.
306. Peterson J., McDonell M. Zirconium: Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas. Argonne National Laboratory 2007:64-65.

307. Petry R., Schmitt M., Popp A. Raman spectroscopy- a prospective tool in the life sciences *Chemphyschem.*, 2003; 4(1):14-30.
308. Pfeiffer W., Hollstein T. Characterization and assessment of machined ceramic surfaces. *Interceram* 1997;46:98-102.
309. Phark J., Duarte S., Blatz M. Sadan A. An in vitro evaluation of the long term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent* 2009;101:29-38.
310. Phark J., Duarte S., Kahn H., Blatz M., Sadan A. Influence of contamination and cleaning on bond strength to modified zirconia. *Dent Mater* 2009;25(12):1541-1550.
311. Piascik J., Swift E., Braswell K., Soner B. Surface fluorination of zirconia: Adhesive bond strength comparison to commercial primers. *Dent Mater* 2012;28(6):604-608.
312. Piascik JR, Swift EJ, Thompson JY, Grego S, Stoner BR. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dent Mater* 2009;25:1116-1121.
313. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial *Biomater* 1999; 20:1-25.
314. Piemjai M. Effect of seating force, margin design, and cement on marginal seal and retention of complete metal crowns. *Int J Prosthodont.* 2001;14(5):412-416.
315. Pittayachawan P. Comparative study of physical properties of zirconia based dental ceramics *Phd London* 2008
316. Pjetursson B. Tan K, Lang NP, Brägger U, Egger M, Zwahlen M. A systematic review of the survival and complication rates of fixed partial dentures (FPDs) after an observation period of at least 5 years IV Cantilever or extension FPDs *Clin Oral Impl Res* 2004;15:667-676.
317. Poon C., Bhusan B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler *Wear* 1995(190):76-88.

318. Preston J. Rational approach to tooth preparation for ceramo-metal restorations *Dent Clin N Am* 1977;21(4):683-698.
319. Probster L., Dichl J. Slip-casting ceramics for crown and bridge restorations *Quint Int* 1992;23:25-31.
320. Qeblawi DM, Muñoz CA, Brewer JD, Monaco E The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. *J Prosthet Dent* 2010;103:210-220.
321. Quaas A., Yang B., Kern M. Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. *Dent Mater* 2007;23:506-512.
322. Quinn J., Quinn G. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials *Dent Mater* 2010;26:135–147.
323. Qualtrough AJ, Mannocci F. Tooth-colored post systems: a review. *Oper Dent* 2003;28(1):86-91.
324. Quinn G., Studart A., Hebert C., VerHoef J., Arola D. Fatigue of zirconia and dental bridge geometry: design implications *Dent Mater* 2010;26:1133-1136.
325. Ramos G, Pereira G, Amaral M, Valandro L, Bottino A Effect of grinding and heat treatment on the mechanical behavior of zirconia ceramic *Br Oral Res* 2016 <http://dx.doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2016.vol30.0012>
326. Reich S, Petschelt A, Lobhauer U. The effect of finish line preparation and thickness on the failure load and fractography of ZrO₂ copings *J Prosthet Dent* 2008;99:369-376.
327. Reisbick M., Shillingburg H. Effect of preparation geometry on retention and resistance of cast gold restorations *Calif Dent Assoc* 1975;3:51.
328. Rigney M., Funkenbusch E., Carr P. Physical and chemical characterization of microporous zirconia *J Chromat* 1990;499:291-304.
329. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of the current literature. *J Prosthet Dent* 1998; 80(3):280-301.

330. Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary fixed prosthodontics. 2nd ed. St Louis: Mosby: 1995. p. 151-153.
331. Rosentritt M. Influence of cement type on the marginal adaptation of all-ceramic MOD inlays Dent Mater 2004;20:463-469.
332. Rosentritt M Kolbeck C, Ries S, Gross M, Behr M, Handel G. Zirconia resin-bonded fixed partial dentures in the anterior maxilla Quint Int 2008;39:313-319.
333. Roudsari R., Satterwaite J. The influence of auxiliary features on the resistance form of short molars prepared for complete cast crowns J Prosthet Dent 2011;106:305-309.
334. Roulet J., Söderholm K., Longmate J. Effects of treatment and storage conditions on ceramic/composite bond strength. J Dent Res. 1995 ;74(1):381-387.
335. Ruiz L., Readey M. Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP J Am Ceram Soc 1996;79(9) :2331–2340.
336. Sadan A., Blatz M., Lang B. Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations: part 1 Int J Per Rest Dent 2005;25:213-219.
337. Sailer I., Gottner J., Kanel S., Hammerle C. Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior FPDs. A 3-year follow up Int J Prosthodont 2009;22:553-560.
338. Sailer I, Bonani T, Brodbeck U, Hämmerle CH. Retrospective clinical study of single-retainer cantilever anterior and posterior glass-ceramic resin-bonded fixed dental prostheses at a mean follow-up of 6 years. Int J Prosthodont. 2013;26(5):443-450.
339. Salomoni A, Tucci A, Esposito L, Stamenkovic I. Forming and sintering of multiphase bioceramics. J Mater Sci Mater Med 1994;5:651-653.
340. Sano B. et al Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength — Evaluation of a micro-tensile bond test Dent Mater 1994; 10(4):236-240.

341. Santos G., Santos M., Rizkalla A. Adhesive cementation of etchable ceramic J Can Dent Assoc. 2009;75(5):379-384.
342. Sarr M. Kane AW, Vreven J, Mine A, Van Landuyt KL, Peumans M, Lambrechts P, Van Meerbeek B, De Munck J. Microtensile Bond Strength and Interfacial Characterization Oper Dent 2010;35(1):94-104.
343. Sasse M. , Eschbach S., Kern M. Randomized clinical trial on single retainer all-ceramic resin bonded fixed partial dentures: Influence of bonding system after up to 55 months. J Dent 2012;40:783-786.
344. Sasse M., Kern M. CAD/CAM single retainer zirconia-ceramic resin-bonded fixed partial dental prostheses: clinical outcome after 5 years International Journal Comput Dent 2013;16:109-118.
345. Sato T., Ohtaki S., Endo T., Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in controlled humidity conditions Adv. in Ceram, 1988, 24, 501–508.
346. Scarano A., Piattelli M., Caputi S., Favero G., Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study. J Periodontol. 2004;75(2):292-296.
347. Scherrer SS, Cattani-Lorente M, Vittecoq E, de Mestral F, Griggs JA, Wiskott HW. Fatigue behavior in water of Y-TZP zirconia ceramics after abrasion with 30µm silica-coated alumina particles. Dent Mater 2010;27(2):e28-42.
348. Schiltz-Taing M., Wang Y., Suh B., Brown D., Chen L. Effect of tubular orientation on the dentin bond strength of acidic self-etch adhesives. Oper Dent 2011;36(1):86-91.
349. Schmitt J. Holst S, Wichmann M, Reich S, Gollner M, Hamel J Zirconia posterior fixed partial dentures: A prospective clinical 3-year follow up Int J Prosthodont 2009;22:597-603.
350. Schwartz RS, Robbins JW. Post placement and restoration of endodontically treated teeth: a literature review. J Endod 2004;30:289–301.

351. Schweiger M, Holand W, Frank M, Drescher H, Rheinberger V. IPS Empress II: A new pressable high-strength glass ceramic for esthetic all-ceramic restorations. *Quint Dent Technol* 1999;22:143-151.
352. Scurria M., Bader J., Shugars D. Meta-analysis of fixed partial denture survival: prostheses and abutments *J Prosthet Dent* 1998;79:459-464.
353. Sen D., Poyrazoglu E., Tuncelli B., Goller G. Shear bond strength of resin luting cement to glass-infiltrated porous aluminum oxide cores. *J Prosthet Dent* 2000;83:210-215.
354. Shanin R., Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. *Dent Mater* 2010; 26: 922-928.
355. Sheets J., Wilcox C., Wilwerding T. Cement selection for cement-retained crown technique with dental implants. *J Prosthodont.* 2008;17(2):92-96.
356. Shen T, Tien T, Chen I: Cubic- to -tetragonal (t') transformation in zirconia coating systems. *J Am Ceram Soc* 1992; 75: 1505-1616.
357. Shimizu H., Kawaguchi T., Takahashi K., Takahshi Y Evaluation of bonding behavior of silver-tin-zinc-indium alloy to adhesive luting cements *Eur J Prosthodont Rest Dent* 2010;18(4):185-188.
358. Shin YJ., Shin Y., Yi J., Kim J., Lee I, Cho B., Son H., Seo D. Evaluation of the Shear Bond Strength of Resin Cement to Y-TZP Ceramic After Different Surface Treatments. *Scanning* 2014;9999:1-8.
359. Sindu S. Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomer restorations *Dent Mater* 2010;26:7-12.
360. Skinner E., Phillips R. The science of dental materials W.B. Saunders Co p.p. 1969;23-27,468-73,39.
361. Skoog D., Holler J., Nieman T. 1998 Principles of Instrumental analysis 5th edition Saunders College Publishing p.535
362. Skovgaard M., Almdal K., Van Lelieveld A. stabilization of metastable tetragonal zirconia nanocrystallites by surface modification. *J Mater Sci* 2011;46:1824-1829.

363. Smith D. Dental cements: current status and future prospects Dent. Clin North Am. 1983;27:763-769.
364. Smith RL, Villanueva C, Rothrock JK, Garcia-Godoy CE, Stoner BR, Piascik JR, Thompson JY. Long-term microtensile bond strength of surface modified zirconia. Dent Mater 2011;27:779-785.
365. Snyder M., Lang B., Razzoog M. The efficacy of luting all-ceramic crowns with resin-modified glass ionomer cement. J Am Dent Assoc. 2003;134(5):609-612.
366. Soderholm K., Gerardeli S., Shen C. What do microtensile bond strength values of adhesives mean? J Adhes Dent 2012;14: 307-314.
367. Soderholm K., Mondragon E., Garcea I. Use of zinc phosphate cement as a luting agent for Denzir copings:an in vitro study BMC Oral Health 2003;3:1-11.
368. Soderholm K., Shang S. Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica. J Dent Res 1993;72(6):1050-1054.
369. Son Y., Han C., Kim S. Influence of internal gap width and cement type on the retentive force of zirconia copings in pullout testing. J Dent 2012;40:866-872.
370. Sorensen JA, Knode H, Torres TJ. In-Ceram all-ceramic bridge technology. Quint Dent Tech 1992;15:41-46.
371. Spingate S.,Winchester L. An evaluation of zirconium oxide brackets: a preliminary laboratory and clinical report Br J of Orthod 1991;18(199):203-209.
372. Spohr AM, Borges GA, Júnior LH, Mota EG, Oshima HM. Surface modification of In-Ceram Zirconia ceramic by Nd:YAG laser, Rocatec system, or aluminum oxide sandblasting and its bond strength to a resin cement Photomed Las Surg 2008;26(3):203-208.
373. Squier R., Agar J., Duncan J., Taylor T. Retentiveness of dental cements used with metallic implant components. Int J Oral Maxillofac Impl. 2001;16(6):793-798.

374. Stangel I., Nathanson D., Hsu C. Shear strength of the composite bond to etched porcelain J Dent Res 1987;66(9):1460-1465.
375. Stevens R. Engineering Properties of Zirconia 1986 Magnesium Elektron Ltd
376. Stewart G., Jain P., Hodges J. Shear bond strength of resin cements to both ceramic and dentin. J Prosthet Dent. 2002;88(3):277-284.
377. Stout K., Blunt L. Three-dimensional Surface topography(2nd edition) 2000 Penton Press ISBN 978-1-85718-026-8.
378. Streacker A., Geissberger M. The milled ceramic post and core: a functional and esthetic alternative J Prosthet Dent 2007;98:486-487.
379. Strub JR, Rekow D, Witkowski S. Computer-aided design and fabrication of dental restorations: Current systems and future possibilities. JADA 2006;137:1289-1296.
380. Stübinger S, Homann F, Etter C, Miskiewicz M, Wieland M, Sader R. Effect of Er:YAG, CO₂ and diode laser irradiation on surface properties of zirconia endosseous dental implants Las Surg Med 2008;40:223-228.
381. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. Biomater 2007;28(17):2695-2705.
382. Suárez MJ, Lozano JF, Paz Salido M, Martínez F Three-year clinical evaluation of In-Ceram Zirconia posterior FPDs Inter J Prosthodont 2004;17(1):35-38.
383. Subasi M., Inan O. Evaluation of the topographical surface roughness of zirconia after different surface treatments Las Med Sci 2012;27(4):735-742.
384. Sudsangiam S., Van Noort R. Do dentin bond strength serve a useful purpose? J Adh Dent 1999; 1: 57-67.
385. Suh B., Feng L., Pashley D., Tay F. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically cured or dual-cured composites J Adh Dent 2003;5(4):267-282.

386. Sundh A, Sjoegren G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater* 2006;22:778–784.
387. Sundh A., Molin M., Sjogren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing *Dent Mater* 2005;21: 476–482.
388. Swab J. Low temperature degradation of Y-TZP materials *J Mater Sci* 1991;26:6706-6714.
389. Tabares JM, Anglada M Quantitative Analysis of Monoclinic Phase in 3Y-TZP by Raman Spectroscopy *J Am Ceram Soc* 2010;93(6):1790-1795.
390. Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A, Kuriyama S, Hotta Y, Tamaki Y, Miyazaki T. Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resin-based luting cements *Dent Mater J* 2010;29:1-7.
391. Tanaka R, Fujishima A, Shibata Y, Manabe A, Miyazaki T. Cooperation of phosphate monomer and silica modification on zirconia *J Dent Res* 2008;87:666-670.
392. Tanoue N., Koishi Y.,Atsuta M.,Matsumura H. Properties of-dual curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehab* 2003;30:1015-1021.
393. Tara M., Escbach S., Wolfart S., Kern M. Zirconia ceramic inlay-retained fixed dental prostheses- first results with a new design *J Dent* 2011;39:208-211.
394. Tay F. Kwong SM, Itthagarun A, King NM, Yip HK, Moulding KM, Pashley DH Bonding of self-etching primer to non-carious cervical sclerotic dentin: interfacial ultrastructure and microtensile bond strength evaluation *J Adh Dent* 2000;2:9-28.
395. Theunissen G., Bouma J.,Winnbst A Mechanical properties of ultra fine grained zirconia ceramics *J Mater Sci* 1992;27:4429-4438.

396. Thomson J., Stoner B., Piascik J., Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 2011;27:71-82.
397. Tinschert J, Schulze KA, Natt G, Latzke P, Heussen N, Spiekermann H Clinical behavior of zirconia-based fixed partial dentures made of DC-Zirkon: 3 years results *Int J Prosthodont* 2008;21:217-222.
398. Tjan A., Dunn J., Grant B Marginal leakage of cast gold crowns luted with an adhesive resin cement *J Prosthet Dent* 1992;67:11-15.
399. Toksavul S., Toman M., Uyulgan B., Schmage P., Nergiz I. Effect of luting agents and reconstruction techniques on the fracture resistance of pre-fabricated post systems. *J Oral Rehabil.* 2005 ;32(6):433-440.
400. Tsai Y, Nakajima M, Wang CY, Foxton RM, Lin CP, Tagami J Influence of etching ability of on-step self-etch adhesives on bonding to sound and non-carious cervical sclerotic dentin *Dent Mat J* 2011;30(6):941-947.
401. Tsukakoshi M, Shinya A, Gomi H, Lassila LV, Vallittu PK, Shinya A.Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics *Dent Mater J* 2008;27(2):159-171.
402. Tsuo Y., Yoshida K., Atsuta M. Effects of alumina-blasting and adhesive primers on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics *Dent Mater J* 2006;25(4):669-674.
403. Tuntiprawon M. Effect of tooth surface roughness on marginal seating and retention of complete metal crowns *J Prosthet Dent* 1999;81:142-147.
404. Tyaas M., Burrow M. Adhesive restorative materials: A review *Austr Dent J* 2004;49(3):112-121.
405. Unosson E. et al Antibacterial properties of dental luting agents: potential to hinder the development of secondary caries *Int J of Dent* 2012;1-7.
406. Uo M., Sjogren G., Sundh A., Goto M., Watari F. Effect of surface condition of dental zirconia ceramic (Denzir) on bonding *Dent Mater J* 2006;25(3):626-631.

407. Ural C., Kalyoncuoğlu E., Balkaya V. The effect of different power outputs of carbon dioxide laser on bonding between zirconia ceramic surface and resin cement *Acta Odontol Scand* 2012;70(6):541-546.
408. Ural C., Kulunk T., Kulunk S., Kurt M. The effect of laser treatment on bonding between surface and resin cement *Acta Odontol Scand* 2010;68:354-359.
409. Ushiki T., Hoshi O. Atomic force microscopy for imaging human metaphase chromosomes *Chrom Res* 2008;16: 383–396.
410. Usumez A, Hamdemirci N, Koroglu BY, Simsek I, Parlar O, Sari T. Bond strength of resin cement to zirconia with different surface treatments *Las Med Sci* 2013;28:259-266.
411. Uzum G. An overview of dental CAD/CAM systems. *Medical Biotechnology* 2008;22(1):530-535.
412. Vagkopoulou T., Koutayas S., Koidis P., Strub J. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic *Eur J Esthet Dent* 2009;4(2):2-23.
413. Valandro L. Ozcan M, Amaral R, Vanderlei A, Bottino MA. et al Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile versus shear test *Dent Mater J* 2008; 27(6): 849-855.
414. Valentino TA, Borges GA, Borges LH, Platt JA, Correr-Sobrinho L. Influence of glazed zirconia on dual cure luting agent bond strength *Oper Dent* 2012;37-2:181-187.
415. Valverde G., Coelho P., Janal M., Lorenzoni C., Carvalho R., Thompson V., Weltemann K., Silva N. Surface characterisation and bonding of YTZP following non-thermal plasma treatment *J Dent* 2013;41:51-59.
416. Van Meerbeek B. Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. et al Morphological characterization of the interface between resin and sclerotic dentine. *J Dent* 1994;22:141-146.
417. Van Meerbeek B., Eick D., Robinson S. Epoxy-embedded versus nonembedded TEM examination of the resin-dentin interface *J Biomed Mater Res* 1997;35:191–197.

418. Van Noort R., Noroozi S., Howard I., Cardew G. A critique of bond strength measurements J Dent 1989;17: 61-67.
419. Vermilyea S., Powers J., Craig R. Rotational viscometry a zinc phosphate and zinc polycarboxylate cement J Dent Res 1977;56:762-767.
420. Vorbuger T, Rhee H, Renegar J, Song J, Zheng A Comparison of optical and stylus methods for measurement of surface texture Int J Adv Manuf Technol 2007;33: 110-118.
421. Vorbuger T. Methods for characterizing surface topography 2010 Tutorial in optics OSA Annual meeting chapter 8 p.137-151.
422. Vrochari A., Eliades G., Hellwig E., Wrbas K-T. Curing efficiency of four self-etching , self-adhesive resin cements Dent Mater 2009;25:1104-1108.
423. Vult von Steyern P. All-ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminum oxide- and zirconium dioxide-based ceramic systems. Swed Dent J Suppl 2005;(173):1-69.
424. Walker MP, Spencer P, Eick JD Effect of simulated resin-bonded fixed partial denture clinical conditions on resin cement mechanical properties J Oral Rehab 2003 30; 837–846.
425. Walton J., Gardner F., Agar J. A survey of crown and fixed partialdenture failures: length of survice and reasons for replacement. J Prosthet Dent 1986;56:416-421.
426. Wang C ., Ong S., Xu P., Chen C., Electrical properties of crystalline YSZ films on silicon as alternative gate dielectrics Semicond Sci Technol 2001;16:13-16.
427. Wang C, Niu LN, Wang YJ, Jiao K, Liu Y, Zhou W, Shen LJ, Fang M, Li M, Zhang X, Tay FR, Chen JH. Bonding of Resin Cement to Zirconia with High Pressure Primer Coating PLoS One. 2014;9(7):e101-17.
428. Watanabe I., Nakabayashi N. Measurement methods for adhesion to dentine J Dent 1994;22: 67-72.
429. Wilson A. Resin modified glass ionomer cements. Int J Prosthodont 1990;3:425–429.

430. Witkowski S. CAD-CAM in dental technology Quint Dent Tech 2005;28:169-184.
431. Wolfart M., Lehmann F., Wolfart S., Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods Dent Mater 2007;23:45-50.
432. Wolfart S., Bohlsen F., Wegner S., Kern M. A prospective evaluation up to five years of all ceramic crown and inlay retained FPDs Int J Prosthodont 2005;18:497-505.
433. Wolfart S., Ludwig K., Uphaus A., Kern M. fracture strength of all ceramic posterior inlay retained fixed partial dentures Dent Mater 2007;23:1513-1520.
434. Woolsey G., Matich J. The effect of axial grooves on the resistance form of cast restorations J Am Dent Assoc 1978;97:978-980.
435. Wu J. Surface analysis for the effect of stylus tip curvature on measuring rough profiles Wear 1999;230(2):194-200.
436. Wulfman C., Sadoun M. Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example IRBM 2010;31:257-262.
437. Xible A., Tavaréz R., Araújo C., Bonacela W. Effect of silica coating and silanization on flexural strengths of zirconia posts: An in vitro study J Prosthet Dent 2006;96:224-229.
438. Xie H., Chen C., Dai W, Chen G., Zhang F. In vitro short-term bonding performance of zirconia treated with hot acid etching and primer conditioning Dent Mater J 2013; 32(6): 928–938.
439. Xie ZG, Meng XF, Xu LN, Yoshida K, Luo XP, Gu N. Effect of air abrasion and dye on the surface element ratio and resin bond of zirconia ceramic Biomed Mater 2011;6:1-7.
440. Yang B, Lange-Jansen HC, Scharnberg M, Wolfart S, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding Dent Mater 2008;24:508-513.

441. Yang B., Barloi A., Kern M. Influence of air abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin Dent Mater 2010;26:44-50.
442. Yi YF, Wang C, Wen N, Lin YZ, Tian JM. Structure and properties of colored dental tetragonal zirconia stabilized by yttrium ceramics. Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi. 2009 Oct;27(5):473-478(abstract).
443. Yoshida K., Tanagawa M., Atsuta M. In-vitro solubility of three types of resin and conventional luting cements. J Oral Rehabil. 1998;25(4):285-291.
444. Yoshida K., Tsuo Y., Atsuta M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler J Biomed Mater Res Part B:Appl Biomater 2006;77B:28-33.
445. Yoshimura M., Noma T., Kawabata K. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP J Mater Sci Lett 198;6:465-467.
446. Yun J., Ha S., Lee J., Kim S. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic Dent Mater 2010;26:650-658.
447. Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Van Thompson P, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. Int J Prosthodont 2006;19:442-448.
448. Zhang Y, Sun T, Liu R, Feng X, Chen A Shao L. An in vitro evaluation of the zirconia surface treatment by mesoporous zirconia coating on its bonding to resin cement Bio-Medical Mater Engineer 2014; 24: 2109–2116.
449. Zhao Z., Gou J. Improved fire retardancy of thermoset composites modified with carbon nanofibers Sci. Technol. Adv. Mater. 2009;10:1-6.
450. Zidan O., Ferguson G. The retention of complete crowns prepared with three different tapers and luted with four different cements J Prosthet Dent 2003;89:565-71.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

451. Αναγνωστόπουλος Θ. Χημική δομή και μεσοφασικές δράσεις τεσσάρων σιλανιούχων σκευασμάτων επιδιόρθωσης κεραμικών όψεων Διδακτορική διατριβή Αθήνα 1990.
452. Ανδριτσάκης Δ. Ακίνητη Επανορθωτική Οδοντιατρική Αθήνα 2002 Εκδόσεις Ζαχαρόπουλος.
453. Γαλάνης Ν. Κατεργασιμότητα λιάν υψηλής ακρίβειας βιολογικών εμφυτευμάτων τεχνητού ισχίου Αθήνα 2011 Διδακτορική διατριβή ΕΜΠ.
454. Γεωργιλέ Μ. Βιοϋλικά στα τεχνητά εμφυτεύματα και μετρήσεις ακριβείας των εμφυτευμάτων Διπλωματική εργασία 2007 Αθήνα.
455. Γιαννακουδάκης Δ.Α. Μανουσάκης Γ.Ε. Μαθήματα Γενικής και Ανοργάνου Χημείας, 1970 Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
456. Κατάκη Δ. – Πνευματικάκη Γ. Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία τόμος Α' σελ.51 ΟΕΔΒ 1995.
457. Κυπραίου Σ. Έλεγχος για ανίχνευση μονοκλινούς φάσης επιφανειών ζirkονίας μετά τον εκτροχισμό τους από τρία διαφορετικά συστήματα CAD-CAM με τη χρήση φασματογράφου RAMAN Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία Αθήνα 2010.
458. Μάνεση Σ. - Ζούπα Ε. Μαθήματα Ανόργανης Χημείας 1985 ΟΕΔΒ
459. Μασούρας Κ. Ο ρόλος των συγκολλητικών παραγόντων στη συγκράτηση των συνθέτων ρητινών με την οδοντίνη Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία Αθήνα 2002.
460. Νιάφας Χ. Ολική αρθροπλαστική και κατεργασία υψηλών ταχυτήτων κεραμικών υλικών Διδακτορική Διατριβή 2009 (ΕΜΠ).
461. Πετρόπουλος Π. Ελαστικές Ιδιότητες κεραμικών υλικών υψηλής τεχνολογίας Διδακτορική Διατριβή 2001 Πανεπιστήμιο Πατρών.
462. Πετρόπουλος Π. Η τραχύτητα κατεργασμένων δια κοπής επιφανειών στη θεωρία και πράξη. Αθήνα 1968, 9-36.

463. Σάβα Κ. Συγκριτική μελέτη της αντοχής στην κάμψη σύγχρονων ολοκεραμικών συστημάτων Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία Αθήνα 2008.
464. Σαρακηνός Α., Τζανακάκης Ε., Κούρτης Σ., Καραγιάννης Α. Αποκατάσταση ασθενών με εκτεταμένες οδοντικές αποτριβές Οδοντοστοματολογική Πρόοδος 2007;61(2):233-246.
465. Σκερλετόπουλος Δ. Μελέτη της επιφανειακής αδρότητας σύγχρονων σύνθετων ρητινών μετά από λείανση και στίλβωση Θεσσαλονίκη 2009 ΑΠΘ
466. Ταγματάρχης Α. Χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας οδοντιατρικών κεραμικών επικαλύψεων επί ενισχυμένων ολοκεραμικών υποστρωμάτων Διδακτορική Διατριβή 2003 Αθήνα.
467. Χρυσουλάκης Γ., Παντελής Δ. Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών εκδ. Παπασωτηρίου Αθήνα.