

ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ : ΥΛΙΚΑ ΟΔΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ
ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ
ΜΕΤΑΞΥ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ ΠΟΡΣΕΛΑΝΗΣ ΑΣΤΡΙΩΝ
ΚΑΙ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ Co-Cr
ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ
ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ**

ΜΟΥΧΤΑΡΙΔΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΟΔΟΝΤΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2019

ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ : ΥΛΙΚΑ ΟΔΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ
ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ
ΜΕΤΑΞΥ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ ΠΟΡΣΕΛΑΝΗΣ ΑΣΤΡΙΩΝ
ΚΑΙ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ Co-Cr
ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ
ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ**

ΜΟΥΧΤΑΡΙΔΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΟΔΟΝΤΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2019

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>Σελ.</i>
Αφιερώσεις	5
Πρόλογος	6
Εισαγωγή	9
 ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.Οδοντιατρικά κράματα μεταλλοκεραμικής	12
1.1 Ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική	12
1.2 Ταξινόμηση οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική	13
1.3 Σύνθεση και δομή οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική	14
1.4 Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική	18
1.4.1 <i>Το μέτρο ελαστικότητας</i>	18
1.4.2 <i>Το όριο διαρροής</i>	18
1.4.3 <i>Η αντοχή στον εφελκυσμό</i>	19
1.4.4 <i>Η εκατοστιαία επιμήκυνση</i>	19
1.4.5 <i>Η σκληρότητα</i>	19
1.4.6 <i>Το διάστημα τήξης</i>	20
1.4.7 <i>Ο συντελεστής θερμικής διαστολής</i>	20
1.4.8 <i>Η θερμική αγωγιμότητα</i>	20
1.5 Οι χημικές και βιολογικές ιδιότητες	21
1.5.1 <i>Η διάβρωση</i>	21
1.5.2 <i>Η βιοσυμβατότητα</i>	21
2.Τεχνικές κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων για μεταλλοκεραμικές εργασίες	23
2.1 Τεχνική χύτευσης	23
2.2 Τεχνική τρισδιάστατης κοπής (CAD/CAM)	23
3.Οδοντιατρική πορσελάνη αστρίων για μεταλλοκεραμική	27
3.1 Κεραμικά υλικά	27
3.2 Οδοντιατρική πορσελάνη	27
3.3 Σύσταση και δομή της πορσελάνης αστρίων	28

3.4	Σύνθεση της οδοντιατρικής πορσελάνης	29
3.5	Πυροσυσσωμάτωση	32

4.Μεταλλοκεραμικός δεσμός	35
----------------------------------	----

5.Προδιαγραφή ISO 9693 - 1999	38
--------------------------------------	----

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός και υπόθεση εργασίας	41
Υλικά και εξοπλισμός	41
Μέθοδοι κατασκευής	45
Στατιστική ανάλυση	48
Αποτελέσματα	48
Συζήτηση	64
Συμπεράσματα	70
Περίληψη	71
Summary	74
Βιβλιογραφία	77

*Η εργασία αφιερώνεται
στον σύζυγό μου Χαράλαμπο*

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στη μελέτη και στην ανάλυση του μεταλλοκεραμικού δεσμού που είναι συνυφασμένη με την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων τεχνολογιών στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των ακίνητων οδοντικών προσθετικών εργασιών. Ξεκινώντας με μία σύντομη εισαγωγή όσον αναφορά τον κλασικό τρόπο κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων των μεταλλοκεραμικών εργασιών με χύτευση, με ιστορική ανασκόπηση και αναφορά στα υλικά κατασκευής τους, αναλύονται στην συνέχεια λεπτομερώς οι σύγχρονες αφαιρετικές και προσθετικές τεχνικές τρισδιάστατης κατασκευής των εργασιών αυτών. Όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν ως βάση οδοντιατρικά κράματα Co-Cr σε διαφορετικές μορφές και συνθέσεις, ανάλογα με την τεχνική που εφαρμόστηκε, και ως επικάλυψη γνωστή εμπορική πορσελάνη αστρίων, στοχεύοντας στην πλήρη τεκμηρίωση για την βέλτιστη τεχνική που μπορεί να εφαρμοστεί για την κατασκευή των εργασιών αυτών με όσο το δυνατόν λιγότερες αποτυχίες.

Στο Γενικό Μέρος γίνεται αναφορά στα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας μεταλλοκεραμικής αποκατάστασης. Συγκεκριμένα, αναγράφονται ορισμένα στοιχεία σχετικά με τα κράματα, τις πιθανές προσμείξεις τους και τις ιδιότητές τους. Δίνεται περισσότερη έμφαση στο κράμα Co-Cr, το οποίο αποτελεί σήμερα το κυρίως χρησιμοποιούμενο κράμα για την κατασκευή των εργασιών αυτών. Στην συνέχεια παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την πορσελάνη αστρίων και τις ιδιότητες της, καθώς επίσης γίνεται αναφορά στις ιδιαιτερότητες του μεταλλοκεραμικού συμπλέγματος.

Στο Ειδικό Μέρος ορίζεται ο σκοπός της μελέτης και καταγράφεται η υπόθεση εργασίας. Στην εργασία αυτή, επιχειρείται η διερεύνηση της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού, σε μεταλλικά υποστρώματα Co-Cr, τα οποία έχουν δημιουργηθεί με όλες τις μέχρι σήμερα γνωστές τεχνικές (από την παλαιότερα χρησιμοποιούμενη τεχνική της χύτευσης έως τις πλέον σύγχρονες της κοπής, του ευκατέργαστου μετάλλου και της πυροσυσσωμάτωσης), σύμφωνα με το ISO 9693 - 1999.

Παρατίθενται στη συνέχεια τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων που εφαρμόστηκαν, καθώς και οι

τεχνικές κατασκευής των μεταλλοκεραμικών δοκιμίων. Στα αποτελέσματα της έρευνας καταγράφονται τα συγκριτικά στοιχεία που προέκυψαν από τη δοκιμασία αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ της πορσελάνης και των τεσσάρων υποστρωμάτων.

Ακολουθεί η Συζήτηση και τα Συμπεράσματα από την διεξαγωγή της δοκιμασίας αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού και η περίληψη τόσο στην ελληνική και στην αγγλική γλώσσα, τελειώνοντας με την ελληνική και ξένη βιβλιογραφία.

Στο σημείο αυτό θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους συνετέλεσαν στην διεκπεραίωση της εργασίας αυτής, τόσο κατά τα εργαστηριακά στάδια όσο και κατά την συγγραφή, ξεκινώντας από τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Σπυρόπουλο Κωνσταντίνο-Νικόλαο, του οποίου η προσφορά ήταν καθοριστική ως επιβλέποντα με μεγάλη συνεισφορά τόσο στην κατασκευή και τελειοποίηση των δοκιμίων όσο και στην συγγραφή.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή της Οδοντιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ, Δρ. Παπαδόπουλο Τριαντάφυλλο, για την βοήθειά του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τα πειραματικά στάδια.

Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Οδοντιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ, Δρ. Ζηνέλη Σπυρίδωνα, για την βοήθειά του κατά την προσπάθεια της ορθής απόδοσης της ορολογίας αλλά και για την σημαντική του συνεισφορά κατά τη διόρθωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ τον Διευθυντή του εργαστηρίου Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ, Καθηγητή Δρ. Ηλιάδη Γεώργιο για την διάθεση του εξοπλισμού του εργαστηρίου για την εκτέλεση τμήματος του πειράματος και τον συνεργάτη του εργαστηρίου, κ. Τσακιρίδη Πέτρο για τη βοήθειά του στα διάφορα στάδια του πειράματος.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Μηχανολόγων Μεταλλίων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου διδα. Γκομόζα Εβίτα και από το Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κ. Τσακιρίδη Πέτρο για την συμβολή τους στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και στην καταγραφή μέσω φασματογραφίας σκεδασμού ακτίνων X (EDS) και την Δρ. Marta Muñoz

Hernández του πανεπιστημίου Rey Juan Carlos της Μαδρίτης για την συμβολή της στις μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους Τεχνολόγους Οδοντικής Τεχνολογίας, Χατζημπατζάκη Ανδρέα, Βλαχόπουλο Επαμεινώνδα, Χατζηγεωργίου Σπυρίδωνα και Ιωάννου Στυλιανή για την συμβολή τους στην κατασκευή των δοκιμίων.

Εισαγωγή

Η τοποθέτηση ακίνητων προσθετικών αποκαταστάσεων στα πρόσθια δόντια, επιδιώκει κατά κύριο λόγο την αποκατάσταση της αισθητικής. Φυσικά, και η λειτουργία της μάσησης και της φώνησης πρέπει να εξυπηρετούνται ταυτόχρονα (Martin G. 2015). Για τους λόγους αυτούς οι μεταλλοκεραμικές προσθετικές αποκαταστάσεις αποτελούν την πλειονότητα των προτιμώμενων σήμερα οδοντιατρικών εργασιών.

Η επιτυχία των εργασιών αυτών βασίζεται στην αποτελεσματική σύνδεση δύο ανόμοιων υλικών, δηλαδή μεταλλικών (οδοντιατρικά κράματα) και κεραμικών υλικών (οδοντιατρικές πορσελάνες) (Δημητριάδης Κ. 2015). Ο δεσμός που δημιουργείται ανάμεσα στα δύο αυτά υλικά αποκαλείται μεταλλοκεραμικός δεσμός και εξαρτάται από τη σύσταση του κράματος και από τον συντελεστή θερμικής διαστολής τους (Ανδριτσάκης Δ. 2002).

Κατά το παρελθόν για την κατασκευή των οδοντιατρικών μεταλλοκεραμικών εργασιών χρησιμοποιήθηκαν κυρίως κράματα χρυσού και πλατίνας (Καφούσιας Ν. και συν 1994). Σήμερα για τις κατασκευές αυτές χρησιμοποιούνται, ως επί το πλείστον τα βασικά κράματα (Co-Cr και Ni-Cr). Η μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την κατασκευή των μεταλλικών υποστρωμάτων ήταν η τεχνική της χύτευσης. Σήμερα έχουν εισβάλλει δυναμικά νέες τεχνολογίες για την κατασκευή του μεταλλικού σκελετού, οι οποίες βασίζονται στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου προτύπου και σε εντολή που δίνεται σε κατάλληλες συσκευές, να δομήσουν με αφαιρετικές ή προσθετικές τεχνικές το τελικό αντικείμενο χρησιμοποιώντας το υλικό επιλογής μας. Τέτοιες τεχνολογίες είναι οι αφαιρετικές της κοπής (Milling), της κοπής ευκατέργαστου μετάλλου Sintron (Soft Milling) και των προσθετικών τεχνικών μέσω της πυροσυσσωμάτωσης (Sintering) σκόνης κράματος με ακτίνες Laser (SLS και DMLS). Τα πλεονεκτήματα των νέων τεχνικών φαίνεται να εκτοπίζουν με γρήγορο ρυθμό την τεχνική της χύτευσης στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των προσθετικών εργασιών και όχι μόνο.

Ένα από τα μεγάλα θέματα προς διερεύνηση από την εφαρμογή των νέων τεχνολογιών στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των ακίνητων οδοντιατρικών μεταλλοκεραμικών εργασιών, το οποίο έχει κλινικές προεκτάσεις, είναι ασφαλώς η αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού. Ο προβληματισμός αυτός οδήγησε στην

επιλογή του θέματος της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, με σκοπό την σύγκριση της αντοχής του δεσμού ο οποίος προκύπτει όταν για την κατασκευή του μεταλλικού υποστρώματος χρησιμοποιούν οι προαναφερθείσες τρισδιάστατες τεχνολογίες σε σχέση με την κλασσική τεχνική της χύτευσης, με βάση την σχετική προδιαγραφή ISO 9693.

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Οδοντιατρικά κράματα μεταλλοκεραμικής

1.1. Ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική

Ο επιτυχής συνδυασμός του οδοντιατρικού κράματος και της οδοντιατρικής πορσελάνης για τις ακίνητες μεταλλοκεραμικές προσθετικές αποκαταστάσεις, ώστε το μεταλλοκεραμικό σύστημα να έχει τη δυνατότητα να ανταπεξέλθει στις μασητικές καταπονήσεις, έχει ως προϋπόθεση την ύπαρξη ορισμένων απαραίτητων ιδιοτήτων τις οποίες πρέπει να κατέχουν τα οδοντιατρικά κράματα, έτσι ώστε να ανταποκρίνονται στην λειτουργία αυτή (Graig R. 2012).

Οι ιδιότητες τις οποίες θα πρέπει να έχουν τα οδοντιατρικά κράματα τα οποία χρησιμοποιούνται στην μεταλλοκεραμική είναι οι ακόλουθες:

- 1) *Να είναι βιοσυμβατά.* Είναι σημαντικό τα οδοντιατρικά κράματα που προορίζονται για τη στοματική κοιλότητα, να είναι απόλυτα συμβατά με τους ζώντες ιστούς με τους οποίους έρχονται σε επαφή (Abou T. και συν 2011). Η ιδιότητα αυτή είναι απαραίτητη ιδιαίτερα στο επιβαρυντικό στοματικό περιβάλλον, το οποίο προκαλεί διάφορες μεταβολές, όπως για παράδειγμα τη διάβρωση, λόγω παραγόντων όπως η παρουσία του σάλιου, το είδος της τροφής που καταναλώνουμε, κ.α. (Beer-Lech K. και συν 2015).
- 2) *Να διαθέτουν καλές μηχανικές ιδιότητες.* Είναι αναγκαίο να υπάρχουν οι κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες σε κάθε κράμα μεταλλοκεραμικής, όπως είναι το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα, ο ερπυσμός, ο εφελκυσμός κλπ (Carek A. και συν 2011) έτσι ώστε να υποστηρίζει αποτελεσματικά το μεταλλοκεραμικό σύστημα στα εναλλασσόμενα σε ένταση, συχνότητα και φορά μασητικά φορτία.
- 3) *Να σχηματίζουν ελεγχόμενο στρώμα οξειδίων.* Είναι απαραίτητη η ύπαρξη οξειδίων για την ικανοποιητική χημική σύνδεση του οδοντιατρικού κράματος με την οδοντιατρική πορσελάνη για την κατασκευή των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων. (Ma Q. και συν 2011, Δημητροπούλου Ε. και συν 2004). Το κατάλληλο πάχος του στρώματος των οξειδίων, εξαρτάται σε κάθε κράμα, από ορισμένες παραμέτρους όπως η σύστασή του, η θερμοκρασία οξείδωσης, ο χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία αυτή και η ύπαρξη κενού κατά την όπτηση. (Madani AS. και συν 2011, Papadopoulos T. και συν 2009).

- 4) *Να τήκονται τουλάχιστον 150°C πάνω από το σημείο όπτησης της οδοντιατρικής πορσελάνης.* Η θερμοκρασιακή αυτή διαφορά, είναι αναγκαία για την αποφυγή της στρέβλωσης και της παραμόρφωση των ορίων του μεταλλικού σκελετού κατά τις διαδοχικές οπτήσεις της πορσελάνης (Bezzon OL. και συν 2006).
- 5) *Να διαθέτουν Συντελεστή Θερμικής Διαστολής (ΣΘΔ) συμβατό με αυτόν της πορσελάνης.* Εκτός από τον χημικό δεσμό για την σύνδεση της κεραμικής μάζας με τον μεταλλικό σκελετό, είναι σημαντικός και ο ΣΘΔ των δύο υλικών. Ο ΣΘΔ του μεταλλικού υλικού, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του ΣΘΔ της πορσελάνης κατά $0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Με τον τρόπο αυτόν επιτυγχάνεται η δημιουργία συμπιεστικών τάσεων, οι οποίες ενισχύουν την αντοχή της μεταλλοκεραμικής κατασκευής (Akona T. και συν 2008).
- 6) *Να διαθέτει δυνατότητα συγκόλλησης.* Τα κράματα μεταλλοκεραμικής θα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να συγκολληθούν, είτε πριν από το στάδιο της τοποθέτησης της κεραμικής μάζας, είτε μετά από αυτό (Kul E. και συν 2015).
- 7) *Να κατεργάζονται εύκολα.* Να διαθέτουν κατάλληλη σκληρότητα ώστε να παρέχουν στο εργαστήριο τη δυνατότητα ευκολίας κατά την επεξεργασία τους (ISO 6892 2nd Ed. 1998).
- 8) *Δυνατότητα συνδυασμού και με άλλα κράματα.* Να υπάρχει η δυνατότητα διαφορετικών προσμείξεων και συνδυασμών για διαφορετικές κατασκευές, όπως συμβαίνει στην περίπτωση επιλογής κράματος για μεταλλοκεραμική κατασκευή και στην χρήση διαφορετικού κράματος για μερική οδοντοστοιχία. Οι επιλογές γίνονται με βάση τις ανάγκες και την χρήση για την οποία προορίζεται ένα κράμα, όπως συμβαίνει με την προσθήκη χρυσού ή αργύρου προκειμένου να προσδώσει ολκιμότητα και του νικελίου για αντίσταση στην διάβρωση (Λομβαρδός Γ. 1987).

1.2 Ταξινόμηση οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική

Η ταξινόμηση των οδοντιατρικών κραμάτων σε διάφορες κατηγορίες, σχετίζεται με παράγοντες που αφορούν:

- 1) Τη σύνθεσή τους.
- 2) Τις ιδιότητές τους όπως μηχανικές, φυσικές, χημικές και βιολογικές.
- 3) Τις κλινικές εφαρμογές τους.

Σύμφωνα με την Αμερικανική Οδοντιατρική Ομοσπονδία (A.D.A) η ταξινόμηση των κραμάτων για μεταλλοκεραμική κατατάσσεται σε δύο μεγάλες ομάδες: στα *ευγενή* κράματα και στα κράματα *βασικών* μετάλλων (Πιν. 1). (Graig R. 1997, Alkmina T. και συν 2014).

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των Οδοντιατρικών κραμάτων μεταλλοκεραμικής

<u>Ευγενή</u>	<u>Κράματα βασικών μετάλλων</u>
<u>Au</u>	Ni-Cr-Be
Au-Pt-Pd, Au-Pd-Ag, Au-Pd	Ni-Cr
<u>Pd</u>	Co-Cr
Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Co	Ti &Ti alloys

1.3 Σύνθεση και δομή οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική

Με βάση τις προδιαγραφές της Αμερικάνικης Οδοντιατρικής Ομοσπονδίας (ANSI/ADA) πρέπει να τηρούνται ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά τη σύνθεση των κραμάτων μεταλλοκεραμικής, έτσι ώστε να είναι κατάλληλα για τον ασθενή χωρίς να προκαλούν προβλήματα υγείας, αλλά και να μπορούν να ανταποκριθούν στις μηχανικές καταπονήσεις του έτσι και αλλιώς δύσκολου στοματικού περιβάλλοντος (Mc Ginley EL. και συν 2012).

Έτσι, π.χ. το άθροισμα των στοιχείων Co, Ni, Cr δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 85 % κ.β. ενώ στα κράματα τα οποία περιέχουν χρώμιο, αυτό δεν θα πρέπει να είναι λιγότερο από 20% για να μπορεί να προσδώσει την απαιτούμενη σκληρότητα και αντιδιαβρωτική προστασία στην κατασκευή μας, αλλά δεν θα πρέπει να ξεπερνά και το 30% διότι καθιστά το υλικό εύθρυπτο (Phillips RW. 2003). Ακόμη, τα κράματα για να ανταποκρίνονται με επιτυχία στις κλινικές ανάγκες θα πρέπει να έχουν ελάχιστη τιμή εκατοστιαίας επιμήκυνσης 1,5%, όριο διαρροής 500MPa και μέτρο ελαστικότητας 170GPa (Graig R. 1997). Οι ενδεικτικές τιμές των αναλογιών παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική

Ιδιότητα	Κράματα υψηλής πολυτιμότητας	Κράματα Co-Cr	Κράματα Ni-Cr	cpTi
Βιοσυμβατότητα	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Καλή	Εξαιρετική
Πυκνότητα	14g/cm ³	7.5g/cm ³	8.7g/cm ³	4.5g/cm ³
Μέτρο ελαστικότητας	90GPa	145-220GPa	207GPa	103GPa
Αντίσταση στον ερπυσμό	Από φτωχή έως και εξαιρετική	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Καλή
Ευαισθησία τεχνικής	Ελάχιστη	Σχετικά υψηλή	Σχετικά υψηλή	Εξαιρετικά υψηλή
Αντοχή δεσμού με την πορσελάνη	Εξαιρετικός	Καλός	Καλός έως εξαιρετικός	Καλός
Κόστος κράματος	Υψηλό	Χαμηλό	Χαμηλό	Χαμηλό

Τα κυρίως χρησιμοποιούμενα σήμερα κράματα για την κατασκευή των μεταλλο-κεραμικών εργασιών είναι τα κράματα βασικών μετάλλων με κυρίαρχα τα κράματα Ni-Cr και Co-Cr (Al Jabbari Y.S. και συν 2014, Chao Y.L. και συν 2005). Στην ακίνητη προσθετική επικρατούν σήμερα τα κράματα Ni-Cr, τα οποία όμως παραχωρούν τη θέση τους σταδιακά στα κράματα Co-Cr λόγω της αύξησης του ρυθμού χρήσης των μεθόδων CAD/CAM (Milling, Sintering, Soft Milling), όπου δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν κράματα που περιέχουν νικέλιο (Li J. και συν 2015, Li J. και συν 2016, Alhnan M.A. και συν 2016, Li K. C. και συν 2015).

Ιδιαίτερα όσον αφορά το νικέλιο, η χρήση του επιδιώκεται να μειωθεί λόγω των αλλεργικών αντιδράσεων που έχουν παρατηρηθεί από το στοιχείο αυτό (Bezzon και συν 1998, Williams D. 2008, Youssef και συν 2014, AlkminaT. και συν 2014, Chen W.C. και συν 2014). Λόγω και του γεγονότος ότι στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά κράματα Co-Cr στα επόμενα κεφάλαια θα αναλυθούν τα κράματα Co-Cr που προορίζονται για την κατασκευή ακίνητων μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων.

Το κοβάλτιο (Co)

Η συμμετοχή του Co στην σύνθεση των κραμάτων αυτών κυμαίνεται σε ποσοστό από 33,9 έως 60,2 % κ.β. Επιδρά στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού (Atluri K.R. και συν 2014). Αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό (Bae E.J. και συν 2014, Bae E.J. και συν 2015). Αυξάνει επίσης και τη σκληρότητα του κράματος περισσότερο από ότι το νικέλιο (Dobrzanski L.A. και συν 2011, Graig R.G. 1997).

Το χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο (Cr) κυμαίνεται σε ποσοστό από 21,4 έως 30 % κ.β. Είναι υπεύθυνο για την παθητικοποίηση του κράματος. Δημιουργεί ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα οξειδίων, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η παθητική του συμπεριφορά (Beck K.A. και συν 2012). Η ιδανική περιεκτικότητα των κραμάτων αυτών σε χρώμιο θεωρείται αυτή του 28-29% κ.β (Liu J. και συν 2010, Liu J. και συν 2013, Liu J. και συν 2014). Με το στρώμα αυτό αποφεύγεται η αμαύρωση της επιφανείας των κραμάτων του και επιτυγχάνεται η αντίστασή τους στη διάβρωση (Bezzon O.L. και συν 2006, Dobrzanski L.A. και συν 2011, Molina A. και συν 2013, Tuncdemir A.R. και συν 2013, Graig R.G. 1997, Youssef S. και συν 2014).

Το μολυβδαίνιο (Mo)

Το μολυβδαίνιο (Mo) συμμετέχει στην κραματοποίηση με ποσοστό 12,7% κ.β. Παρέχει ένα είδος ενίσχυσης στο υλικό και για τον λόγο αυτό το κράμα αποκτά μεγαλύτερη αντοχή (Barucca G. και συν 2015). Σημαντική είναι και η συμβολή του

στην αντίσταση του υλικού στη διάβρωση (Youssef S. και συν 2014, Youssef S. και συν 2016, Bezzon O.L. και συν 2006).

Το βολφράμιο (W)

Το βολφράμιο (W) παρέχει παρόμοιες ιδιότητες στο κράμα με αυτές του μολυβδαινίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική επιλογή του υλικού αυτού (Youssef S. και συν 2014, Youssef S. και συν 2016).

Το πυρίτιο (Si)

Το πυρίτιο (Si) προστίθεται σε πολύ μικρές ποσότητες από 1 έως 1,5% κ.β. Αυξάνει τη ρευστότητα και βελτιώνει τη χυτευσιμότητα του κράματος (Graig R.G. 1997, Graig R.G. 2012).

Ο σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος (Fe) προστίθεται ως ιχνοστοιχείο με σκοπό τη δημιουργία επιφανειακών οξειδίων για την ενίσχυση του χημικού δεσμού μεταξύ κράματος και πορσελάνης και συνεπώς του μεταλλοκεραμικού δεσμού (Graig R.G. 1989).

Ο κασσίτερος (Sn)

Ο κασσίτερος (Sn) προστίθεται ως ιχνοστοιχείο με σκοπό τη δημιουργία επιφανειακών οξειδίων για την ενίσχυση του χημικού δεσμού μεταξύ κράματος και πορσελάνης και συνεπώς του μεταλλοκεραμικού δεσμού (Graig R.G. 1993).

Το ινίδιο (In)

Το ινίδιο (In) είναι το κατεξοχήν ιχνοστοιχείο το οποίο προστίθεται στα κράματα μεταλλοκεραμικής για την ενίσχυση του μεταλλοκεραμικού δεσμού (Graig R.G. 1997).

Το γάλλιο (Ga) και το νιόβιο (Nb)

Το γάλλιο (Ga) και το νιόβιο (Nb) προστίθεται ως ιχνοστοιχεία με σκοπό τη δημιουργία επιφανειακών οξειδίων για την δημιουργία ισχυρότερου μεταλλο-κεραμικού δεσμού (Youssef S. και συν 2014, Youssef S. και συν 2016).

Δομή κραμάτων

Σύμφωνα με την προδιαγραφή No.14 της ANSI/ADA το σύνολο των στοιχείων Co, Ni και Cr δεν θα πρέπει να είναι μικρότερο του 85 % κ.β., ενώ το Cr λιγότερο από 20% κ.β. στην σύνθεση του οδοντιατρικού κράματος (Beck K.A. και συν 2012). Η χαμηλότερη τιμή της εκατοστιαίας επιμήκυνσης θα πρέπει να βρίσκεται στο 1,5%, το όριο διαρροής στα 500MPa και μέτρο ελαστικότητας 170GPa (Graig R.G. 1997). Σχετικά με την κρυσταλλική δομή, οι συνηθέστεροι τύποι κρυστάλλωσης των μετάλλων είναι ο χωροκεντρωμένος ή ενδοκεντρωμένος, ο κυβικός εδροκεντρωμένος και ο μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικός (Graig R. 2012).

1.4 Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων για μεταλλοκεραμική

Οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων Co-Cr για μεταλλοκεραμική, (μέτρο ελαστικότητας, όριο διαρροής, αντοχή στον εφελκυσμό, εκατοστιαία επιμήκυνση και σκληρότητα) και η κλινική τους σημασία, περιγράφονται στα επόμενα υποκεφάλαια.

1.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας

Η ιδιότητα αυτή εκφράζει το μέτρο της αντίστασης που παρουσιάζει το υλικό στην παραμόρφωση, δηλαδή την ακαμψία του υλικού (Lee D.H. 2015), και εξαρτάται από τους ατομικούς δεσμούς, και από τον αριθμό των δεσμών στην μονάδα του όγκου. (Ηλιάδης και συν 2006).

Όσο υψηλότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας, τόσο πιο άκαμπτη είναι μία κατασκευή (Kim Hae Ri και συν 2016). Με την ιδιότητα αυτή μπορεί να κατασκευαστεί μεταλλικός σκελετός μικρότερου πάχους, διατηρώντας όμως την σκληρότητά του, λόγω του υψηλού μέτρου ελαστικότητας (Graig R.G. 1997, Zeng L. και συν 2014). Το στοιχείο αυτό συμβάλλει στην καλύτερη δυνατή στήριξη του κεραμικού

υλικού, ενώ παράλληλα περιορίζεται η υπερβολική αφαίρεση της οδοντικής ουσίας (Wu L. και συν 2014).

1.4.2 Το όριο διαρροής

Η ιδιότητα αυτή αποδίδει το τέλος του ελαστικού σταδίου κάμψης (όριο ελαστικότητας) και την εισαγωγή ενός σώματος στην μη αναστρέψιμη κατάσταση της πλαστικής παραμόρφωσης (Ηλιάδης και συν 2006, Graig R. 2012).

Από κλινική άποψη, το μέτρο αυτό παίζει σπουδαίο ρόλο καθώς όσο υψηλότερη η τιμή του, τόσο λιγότερο είναι το ποσοστό της πλαστικής παραμόρφωσης στην μεταλλοκεραμική κατασκευή (Batson E.R. και συν 2014). Η μη αναστολή αυτής της παραμόρφωσης, που θα αδυνατούσε να παρακολουθήσει το κεραμικό υλικό, θα είχε ως αποτέλεσμα την θραύση και αποκόλληση της πορσελάνης και ειδικότερα στις αυχενικές περιοχές της κατασκευής (Youssef και συν 2014, Batisse C. και συν 2014).

1.4.3 Η αντοχή στον εφελκυσμό

Η ιδιότητα αυτή αφορά την αντοχή του μεταλλικού σκελετού των προσθετικών εργασιών όταν αυτές παραμορφώνονται ελαστικά κατά την εφαρμογή των δυνάμεων μάσησης (Andersen Carl Eric και συν 1976, Chen L. και συν 2006).

Σε κατασκευές μεταλλοκεραμικής μεγαλύτερης έκτασης, τα κράματα Co-Cr παρουσιάζουν υψηλή αντοχή κατά τον εφελκυσμό και έτσι αποφεύγεται η ανάπτυξη εφελκυστικών τάσεων στο μεταλλοκεραμικό σύμπλεγμα η οποία μπορεί να οδηγήσει σε θραύση της κεραμικής κάλυψης (Darvell B.W. Materials Science for Dentistry, ninth edition. 2009).

1.4.4 Η εκατοστιαία επιμήκυνση

Η ιδιότητα αυτή σχετίζεται με την ψαθυρότητα ή ολκιμότητα που μπορεί να παρουσιάσει μια αποκατάσταση (Blatz M.B. και συν 2004). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της εκατοστιαίας επιμήκυνσης ενός υλικού, τόσο πιο μεγάλη πλαστική παραμόρφωση μπορεί να υποστεί αυτό (Blackwell E. και συν 2017).

Παρουσιάζει σημαντική κλινική σημασία λόγω της χαμηλής εκατοστιαίας επιμήκυνσης του κράματος (Co-Cr), συμβάλλοντας στην σταθερότητα του μεταλλικού υποστρώματος, έτσι ώστε να αποφευχθεί η οποιασδήποτε μορφής παραμόρ-

φωσης που θα προκαλούσε κάταγμα της πορσελάνης (Youssef και συν 2014, 2016, D'Arcangelo C. και συν 2016).

1.4.5 Η σκληρότητα

Η ιδιότητα αυτή ορίζει την επιφανειακή αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό κατά τη διείσδυση ενός άλλου σκληρότερου σώματος μέσα σε αυτό (Ηλιάδης και συν 2006, John F. και συν 2008, Bowers M. και συν 2016). Μία ένδειξη της σκληρότητας είναι η δυσκολία κατά τη στίλβωσή του καθώς και ο συσχετισμός με το όριο διαρροής του, καθιστώντας έτσι ένα κράμα με υψηλό όριο διαρροής δυσκολότερο να στιλβωθεί από ότι ένα με χαμηλότερο όριο διαρροής (Graig R.G. και συν 2000, Graig 2012, Di Giacomo G.A. και συν 2016).

1.4.6 Το διάστημα τήξης

Η τήξη των μετάλλων ξεκινάει από τα όρια των κόκκων (Bezzon O.L. και συν 2006). Σχετικά με τα κράματα, η τήξη εξαρτάται από το είδος και αυτά μπορούν να παρουσιάσουν πλήρη ή μερική αναμιξιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε σε υγρή είτε σε στερεή φάση, ανάλογα με τα μέταλλα που θα χρησιμοποιηθούν (Atluri K.R. και συν 2014). Η θερμοκρασία τήξης κραμάτων μη ευγενών μετάλλων μεταλλοκεραμικής κυμαίνεται από τους 1400° - 1500° και συγκριτικά με τα κράματα ευγενών μετάλλων εμφανίζουν υψηλότερο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης, μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη, μεγαλύτερη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας και μικρότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας με συνέπεια να εμφανίζουν περισσότερη αντίσταση κατά την ελαστική παραμόρφωση (McLean 2001).

1.4.7 Ο συντελεστής θερμικής διαστολής

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κραμάτων για μεταλλοκεραμικές εργασίες αποτελεί σπουδαίο παράγοντα μίας άρτιας εργασίας η οποία θα διαρκέσει σε βάθος χρόνου καθώς, πέραν του χημικού δεσμού από τον οποίο εξαρτάται μεγάλο μέρος της συγκράτησης, παίζει επίσης σπουδαίο ρόλο (Goiato M.C. και συν 2014). Οι θλιπτικές δυνάμεις που δημιουργούνται κατά την ψύξη και επομένως την συρρίκνωση της κεραμικής μάζας, σε συνδυασμό με τον συντελεστή θερμικής διαστολής του μετάλλου που είναι μεγαλύτερος συντελεί στην συγκράτηση των δύο υλικών της μεταλλοκεραμικής αποκατάστασης, ενώ η διαφορά δεν πρέπει να είναι

μεγαλύτερη από $1-2 \times 10^{-6}$ έτσι ώστε να μην εσωκλείονται τάσεις στην κεραμική μάζα (Graig R. 2012).

1.4.8 Η θερμική αγωγιμότητα

Με τον όρο θερμική αγωγιμότητα εννοούμε την ποσότητα της θερμότητας σε calories, η οποία διαπερνά ένα δοκίμιο υλικού πάχους 1cm που έχει επιφάνεια 1cm^2 σε 1s, όταν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο επιφανειών του δοκιμίου είναι 1°C . Η διάδοση της θερμότητας στο εσωτερικό ενός υλικού εξαρτάται από το πορώδες. Τα κεραμικά υλικά λόγω του υψηλού πορώδους χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (κακοί αγωγοί της θερμότητας), σε αντίθεση με τα μεταλλικά υλικά στα οποία γενικώς η θερμότητα διαδίδεται εύκολα μέσα από τη μάζα τους (καλοί αγωγοί της θερμότητας). (Tinschert και συν 2001, Baker και συν 1993).

1.5 Οι χημικές και βιολογικές ιδιότητες

Οι χημικές και βιολογικές ιδιότητες των κραμάτων Co-Cr για μεταλλοκεραμική, διάβρωση και βιοσυμβατότητα, έχουν ιδιαίτερη κλινική σημασία, επειδή αφορούν την "ανοχή" των προσθετικών εργασιών από τον ασθενή και περιγράφονται στα επόμενα υποκεφάλαια.

1.5.1 Η διάβρωση

Η ιδιότητα αυτή δηλώνει τη φθορά ενός υλικού λόγω μίας χημικής ή ηλεκτροχημικής επίδρασης του περιβάλλοντος (Graig R.G. 1989, Ghiban A. και συν 2012). Το χρώμιο είναι ένα από τα τρία πιο ανθεκτικά μέταλλα στη διάβρωση, μαζί με το αργίλιο και το τιτάνιο. Τα κράματα Co-Cr παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως (Carek και συν 2011, Edelhoff D. 2016, Viennot και συν 2006) όχι μόνο για τις κλασσικές αποκαταστάσεις αλλά και σε περιπτώσεις όπου ο ασθενής παρουσιάζει ξηροστομία ή αυξημένο κίνδυνο αλλεργίας (Olveti και συν 1993, Beck K. 2012).

1.5.2 Η βιοσυμβατότητα

Η ιδιότητα αυτή των οδοντιατρικών κραμάτων, είναι ένα κρίσιμο ζήτημα, διότι τα κράματα αυτά βρίσκονται σε μακροχρόνια στενή επαφή με τους ιστούς του στόματος (McGinley EL. 2012, Helsen J.A. και συν 2010).

Η βιοσυμβατότητα των οδοντιατρικών κραμάτων, κατά κύριο λόγο, σχετίζεται με τη διάβρωσή τους (Wataha J. 2013, Süleyman H. T. και συν 2015). Αν ένα οδοντιατρικό κράμα διαβρώνεται εύκολα, θα απελευθερώσει περισσότερα ιόντα από τα στοιχεία του (κραματικά) στη στοματική κοιλότητα, αυξάνοντας τον ρίσκο για ανεπιθύμητες αντιδράσεις του οργανισμού (Qui J. και συν 2011, Batisse C. και συν 2014, Wataha J. και συν 2013, Xin X. Z. και συν 2014). Αυτές οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις οδηγούν σε δυσάρεστες γεύσεις, ερεθισμούς, αλλεργίες κ.τ.λ. (Craig και συν 2000, Lucchetti M.C. και συν 2015, Zeng L. και συν 2014). Τα κραματικά στοιχεία, όπως Co και Cr δεν έχουν ενοχοποιηθεί για αλλεργικές αντιδράσεις ασθενών και θεωρούνται βιοσυμβατά καθώς η απελευθέρωση τους και ιδιαίτερα του Co είναι πολύ κάτω από τα παραδεκτά όρια (Gerstorfer J.G. και συν 2013).

Τα κράματα Co-Cr, που δεν περιέχουν Ni, είναι απαλλαγμένα από τον κίνδυνο αλλεργικών αντιδράσεων που σχετίζονται με το στοιχείο αυτό (Batson E. R. και συν 2014, Chen και συν 2014, Wataha J. και συν 2013, Wen-Cheng Chen και συν 2014). Επίσης τα κράματα αυτά δεν περιέχουν Be με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τοξικές επιδράσεις, κυρίως από την εισπνοή του Be κατά την εργαστηριακή τους κατεργασία, στον ανθρώπινο οργανισμό (Zeng L. 2014, Atluri K. και συν 2014, Youssef και συν 2014).

2. Τεχνικές κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων για μεταλλοκεραμικές εργασίες

2.1 Τεχνική χύτευσης

Η τεχνική της χύτευσης είχε ήδη εξελιχθεί σημαντικά από τους αρχαίους Έλληνες. Στο αρχαιολογικό μουσείο Αθηνών μπορεί κανείς να παρατηρήσει σε χυτευμένα αλλά μη επεξεργασμένα χυτά, την τοποθέτηση των αγωγών χύτευσης και των αγωγών απαέρωσης, ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιούνται και σήμερα. Η τεχνική αυτή “ξεχάστηκε” για πολλούς αιώνες. Την επανέφερε ο William Taggart, το 1907, με την ονομασία “τεχνική του χαμένου κεριού” (lost wax technique).

Η τεχνική αυτή περιγράφει την δημιουργία χυτού, το οποίο κατασκευάζεται από έγχυση μετάλλου σε πυριάντοχο καλούπι, το οποίο δημιουργείται μετά την εξάχνωση ενός κέρινου πρότυπου (Philips R. 1973, Graig R.G. 1989, Graig R. 1993, William D. και συν 2007, Yilmaz B. και συν 2012).

2.2 Τεχνική τρισδιάστατης κοπής (CAD/CAM)

(CAD= Computer - Aided Design = Σχεδίαση με τη βοήθεια υπολογιστή)

(CAM=Computer - Aided Manufacturing = Κατασκευή με τη βοήθεια υπολογιστή)

Η τεχνική αυτή αφορά την τρισδιάστατη ψηφιακή σχεδίαση ή σάρωση της εργασίας, με ειδικό πρόγραμμα σε υπολογιστή, (Μπιλάλης Μ. και συν 2009, Chia H.N. και συν 2015, Dimitriadis K. και συν 2016) και την κατασκευή της από ειδικές συμβατές συσκευές, κοπής (milling), πυροσυσσωμάτωσης (sintering) και σύντηξης “ευκατέρ-γαστου μετάλλου” (Abou Tara M. και συν 2011, Bilgin M.S. και συν 2016, Gerstorfer J. G. και συν 2012).

Τα συστήματα CAD αποτελούνται από:

Τον σαρωτή.

Ο σαρωτής “αντιγράφει” την επιφάνεια ενός αντικειμένου, με τη βοήθεια δέσμης ορατού φωτός ή δέσμης ακτίνων Laser και την μετατρέπει σε ψηφιακά δεδομένα τα οποία είναι δυνατόν να επεξεργαστούν από τον υπολογιστή (Hamza T.A. και συν 2013, Jef M. & van der Zel 1993, Kocaagaoglu H. και συν 2017).

Το λογισμικό.

Το λογισμικό επεξεργάζεται τα δεδομένα και αναπαράγει ψηφιακά το αντικείμενο. Με τη βοήθεια υπολογισμών βασισμένων στη θεωρία των πεπερασμένων στοιχείων μετατρέπει την εικόνα σε πρόγραμμα STL προκειμένου να χρησιμοποιηθεί από το σύστημα CAM για την παραγωγή των αντικειμένων.

Για τον σχεδιασμό των οδοντιατρικών αποκαταστάσεων, διάφορες εταιρίες έχουν διαθέσει στο εμπόριο λογισμικό κατάλληλο για την κατασκευή όλων σχεδόν των ειδών των οδοντοπροσθετικών εργασιών (στεφάνες, τηλεσκοπικές στεφάνες, ένθετα, ολικές ή μερικές οδοντοστοιχίες κα), το οποίο το εκσυγχρονίζουν διαρκώς (Lin W.S. και συν 2015, Santos G.C. Jr. και συν 2013).

Τα συστήματα CAM αποτελούνται από:

Συσκευές κοπής (milling).

Στις συσκευές κοπής χρησιμοποιείται πλάκα μεταλλικού κράματος για την κατασκευή σκελετού ή πλάκα από κερί ή συνθετικό υλικό για την κατασκευή χυτού προπλάσματος. (Eun-Ha Kim και συν 2016, Sorensen J.A. και συν 2012). Η κατασκευή του μεταλλικού σκελετού ή του προπλάσματος γίνεται με εκτροχισμό με τη βοήθεια κατάλληλων κοπτικών εργαλείων. (Hussaini A.I. και συν 2005, Hsu C. S. και συν 1997). Οι συσκευές κοπής έχουν την δυνατότητα να εκτροχίζουν, κινούμενες σε 3, 4 ή 5 άξονες. (Beuer και συν 2008). (Mantri S. και συν 2010, Miyazaki T. και συν 2011).

Συσκευές σύντηξης (sintering).

Τεχνική επιλεκτικής πυροσυσσωμάτωσης με laser.

Η τεχνική επιλεκτικής πυροσυσσωμάτωσης (SLS = Selective Laser Sintering), μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα υλικά (κεραμικά, πολυμερή και μεταλλικά υλικά), για την κατασκευή τρισδιάστατων αντικειμένων για διάφορες χρήσεις αντικειμένων μεταξύ των οποίων και οι ορθοπεδικές και οι οδοντιατρικές (Chia H.N. και συν 2015, Levy G.N. και συν 2003).

Με την τεχνολογία SLS, η οποία αποτελεί μέρος της γενικότερης τεχνολογίας LM (LM = Layer Manufacturing) κατασκευάζονται τρισδιάστατα αντικείμενα μέσω της συνένωσης στρωμάτων σκόνης, των διαφόρων χρησιμοποιούμενων υλικών (Kul E.

και συν 2015, Muratomi R. και συν 2013, Tamac E. και συν 2014, Koutsoukis T. και συν 2015). Η προσθήκη και συγκόλληση του νέου στρώματος επί του ήδη κατασκευασμένου επιτυγχάνεται με την ενέργεια που προσφέρει, κατευθυνόμενη ακτίνα Laser, μετά από εντολή του σχεδιαστικού προγράμματος του υπολογιστή (Venkatesh K.V. και συν 2013, Tamim H. και συν 2014,). Κάθε νέο προστιθέμενο στρώμα έχει πάχος από 20 έως 150 μm (Kruth J.P. και συν 2003, Kruth J.P. και συν 2005, Koutsoukis T. και συν 2015).

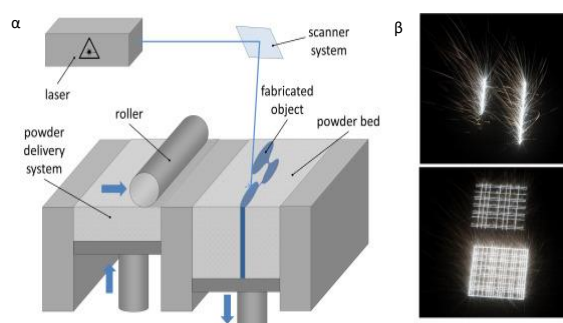
Η ονομασία SLS χρησιμοποιείται κυρίως για μη μεταλλικά υλικά (πολυμερή και κεραμικά υλικά) (Koutsoukis T. και συν 2015).

Η ονομασία DMLS (Direct Metal Laser Sintering) ή SLM (Selective Laser Melting) αναφέρονται σε πυροσυσσώματωση για μεταλλικά υλικά (Khaing A. και συν 2001, van Noort R. 2012, Koutsoukis T. και συν 2015, Krug K.P. και συν 2015).

Η διαδικασία σύντηξης, με κατευθυνόμενη δέσμη Laser, έχει ως εξής:

Σε ειδικό δοχείο της συσκευής, του οποίου το έδαφος έχει την δυνατότητα να κινείται προς τα άνω, κατά ελεγχόμενα βήματα τοποθετείται σκόνη μεταλλικού υλικού με μέγεθος κόκκων (Lawaf S. και συν 2017, Li J.M. και συν 2014). Η υπερυψούμενη σκόνη μετατοπίζεται μέσω ειδικού εμβόλου, επί μεταλλικού πλαισίου, το οποίο αποτελεί την σταθερή βάση, επί της οποίας θα δημιουργηθεί το τρισδιάστατο αντικείμενο (Εικ.1α) (Leitz K. H. και συν 2017).

Η κατευθυνόμενη ακτίνα Laser, συντήκει τους κόκκους της μεταλλικής σκόνης (Εικ.1β), οι οποίοι ευρίσκονται επί της μεταλλικής πλάκας κατά στρώματα έως ότου σχηματιστεί το τρισδιάστατο αντικείμενο (Khaing και συν 2001, Takaichi A. και συν 2013).



Εικόνες 1α,β. Διαδικασία κατασκευής εργασιών με DMLS (Leitz K.H. και συν 2017)

Τεχνική κοπής και πυροσυσσωμάτωσης “ευκατέργαστου μετάλλου” (soft milling).

Για την τεχνική κοπής και σύντηξης “ευκατέργαστου μετάλλου”, χρησιμοποιείται ειδικά κατασκευασμένη πλάκα από το υλικό αυτό, οι μεταλλικοί κόκκοι της οποίας είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους με κερί ή πολυμερές υλικό (Park J.K. και συν 2016, Vojdani M. και συν 2016). Η πλάκα αυτή τοποθετείται σε ειδικό μηχάνημα κοπής, όπου με εκτροχισμό κατασκευάζεται, μέσω των οδηγιών σχεδίασης του υπολογιστή, πρόπλασμα, κατά 10-11% περίπου μεγαλύτερο, από τις πραγματικές διαστάσεις του επιθυμητού αντικείμενου (Εικ.2). (Stawarczyk B. και συν 2014, Kaleli N. και συν 2017, Gerstorfer J.G. και συν 2012).

Η τεχνική κοπής του “ευκατέργαστου μετάλλου”, έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με την τεχνική της κοπής (Milling), με τις εξής διαφορές: α) μετά την ψηφιακή σχεδίαση και την εντολή που αποστέλλεται στο μηχάνημα κοπής, αντί για την κλασική πλάκα μετάλλου, εισάγεται η πλάκα του “ευκατέργαστου μετάλλου” (Kaleli N. και συν 2017). Στην περίπτωση αυτή το υλικό κόβεται με μεγάλη ευκολία από τα κοπτικά του μηχανήματος, β) το πρόπλασμα κατασκευάζεται με τον εκτροχισμό, κατά 30% μεγαλύτερο και γ) κατά τον σχεδιασμό λαμβάνεται πρόνοια για την τοποθέτηση ειδικών δοκών (stabilizer) οι οποίες σκοπό έχουν να αποτρέψουν την παραμόρφωση της κατασκευής, κατά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, η οποία θα ακολουθήσει και η οποία θα επιτευχθεί με την βοήθεια θερμότητας (Stawarczyk B. και συν 2012, Wang H. και συν 2016, Örtorp A. και συν 2011).

Στην συνέχεια, η κατασκευή, τοποθετείται σε ειδικό έγκλειστρο και τοποθετείται σε κλίβανο, όπου με το πρόγραμμα όπτησης, επιτυγχάνεται η εξάχνωση του οργανικού συνδετικού υλικού και η σύντηξη των κόκκων ώστε να παραχθεί η τελικά επιθυμητή κατασκευή (Wood M.C. και συν 2007).



Εικόνα 2. Ειδική πλάκα «ευκατέργαστου μετάλλου» Sintron στην οποία έχει γίνει κοπή πολλών στεφανών και γεφυρών

3. Οδοντιατρική πορσελάνη αστρίων για μεταλλοκεραμική

3.1 Κεραμικά υλικά

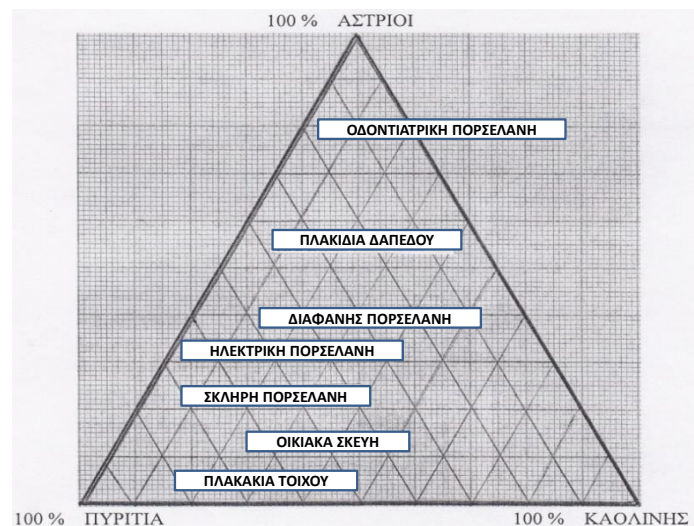
Ακριβής ορισμός για τα κεραμικά υλικά δεν υπάρχει. Ο ορισμός τους επιχειρείται, από τον τρόπο της κατασκευής τους και από τις ιδιότητές τους, ως σώματα στέρεα με διφασική δομή (κρυσταλλική φάση και άμορφη φάση), τα οποία αποτελούνται από ανόργανα οξείδια (μετάλλων και αμετάλλων στοιχείων), τα οποία συντήκονται, μορφοποιούνται και στερεοποιούνται σε υψηλή θερμοκρασία (Gürel Galip 2003, Irfan Ahmad 2012). Είναι ψαθυρά, στερεά σώματα και κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού (Guazzato M. και συν Part 1&2, 2004).

Χημικώς, τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία αποτελούνται από μεταλλικές και μη μεταλλικές ενώσεις, κυρίως από οξείδια μετάλλων αλλά και καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, κ.ά., τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς (ιοντικούς) ή ομοιοπολικούς δεσμούς (Giordano A. 1996, Isgrò G. και συν 2003). Τα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά είναι ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο, όπως για παράδειγμα Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO κ.λπ., ενώ τα ομοιοπολικά, είναι ενώσεις δύο αμετάλλων π.χ SiO_2 και η αποκτώμενη δομή τους είναι είτε κρυσταλλική (τάξη μεγάλης εμβέλειας) με τη δημιουργία αλυσίδων, επιπέδων ή τρισδιάστατων πλεγμάτων, είτε μη κρυσταλλική (άμορφη- τάξη μικρής εμβέλειας) (Παντελής K. 2008).

3.2 Οδοντιατρική πορσελάνη

Οι πορσελάνες είναι τεχνητά προϊόντα, οι πρώτες ύλες των οποίων βρίσκονται στη φύση ως ορυκτά. Αυτές είναι, η πυριτία στις διάφορες αλλοτροπικές της μορφές, η άργιλος, οι διάφοροι άστριοι και ο καολίνης (Isgrò G. και συν 2003). Η διαφορά των οδοντιατρικών πορσελάνων από τις πορσελάνες για βιομηχανικές και οικιακές χρήσεις, έγκειται κυρίως στο ποσοστό των περιεχομένων αστρίων (Mc Lean J. 1983, Kamiya T. και συν 1995). Είναι υλικά με αυστηρά προκαθορισμένη σύσταση και μεγάλη καθαρότητα (Rosenstiel και συν 2006, Yuzugullu B. και συν 2009).

Οι οδοντιατρικές πορσελάνες (πορσελάνες αστρίων) αποτελούν ένα μικρό τμήμα της μεγάλης οικογένειας των κεραμικών υλικών, στην σύνθεση των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελούν οι άστριοι (διαγρ. 3.2.1) (Σπυρόπουλος K. N. 2015).



Εικόνα 3. Διάγραμμα τριαδικής πορσελάνης (triaxial porcelain), στο οποίο εμφανίζεται ο ρόλος τον οποίον διαδραματίζουν οι αναλογίες των καολινίτη /χαλαζία /αστρίων, στις διάφορες εφαρμογές

3.3 Σύσταση και δομή της πορσελάνης αστρίων

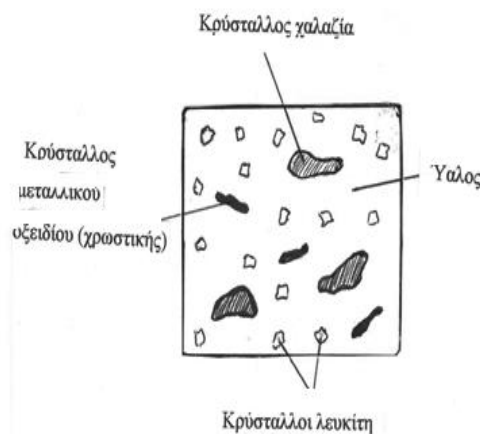
Από πλευράς χημικής σύστασης, οι πορσελάνες είναι μείγματα οξειδίων, με επικρατέστερο το SiO_2 και τα Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , B_2O_3 , CaO , και ορισμένα άλλα, σε μικρότερες ποσότητες (Philips R.W. 1996, Philips R.W. 1997). Τα οξείδια αυτά, συνδυαζόμενα και συνδεόμενα χημικά μεταξύ τους (Εικ.3), σχηματίζουν διάφορες φάσεις*, η διαπλοκή των οποίων δημιουργεί ένα «μωσαϊκό», το οποίο αποτελεί τη χαρακτη-ριστική δομή** των πορσελανών (Εικ.4) (Φανδρίδης και συν 1996).

Οι φάσεις οι οποίες σχηματίζονται κατά την κατασκευή των πορσελανών, εξαρτώνται από τη χημική σύνθεση των αρχικών συστατικών τους (πυριτία, άστριοι και καολίνης), την αναλογία και τη θερμική κατεργασία στην οποία υποβάλλονται (Philips R.W. 1996, Philips R.W. 1997).

Κάθε φάση διαθέτει τις δικές της φυσικές, χημικές, οπτικές κ.λπ. ιδιότητες (Pires-de-Souza Fde C. και συν 2009). Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τις ιδιότητες και την αναλογία των συνιστωσών φάσεων (Pires-de-Souza Fde C. και συν 2009, Özcelik T.B. και συν 2011).

Στις πορσελάνες αστρίων, η υαλώδης φάση αστρίων αποτελεί την μήτρα εντός της οποίας περικλείονται διάφορες κρυσταλλικές ή και άμορφες φάσεις χαλαζία,

χριστοβαλίτη, τριδυμίτη, άμορφης πυριτίας, κρυστάλλων μεταλλικών οξειδίων, κρυστάλλων λευκίτη, νεφελίτη κ.ά.. (Φανδρίδης και συν 1996,)



Εικόνα 4. Σχηματική παράσταση της δομής των οδοντιατρικών πορσελανών

**Φάσεις ονομάζονται οι ομοιογενείς σε χημική σύσταση και δομή, περιοχές των υλικών.*

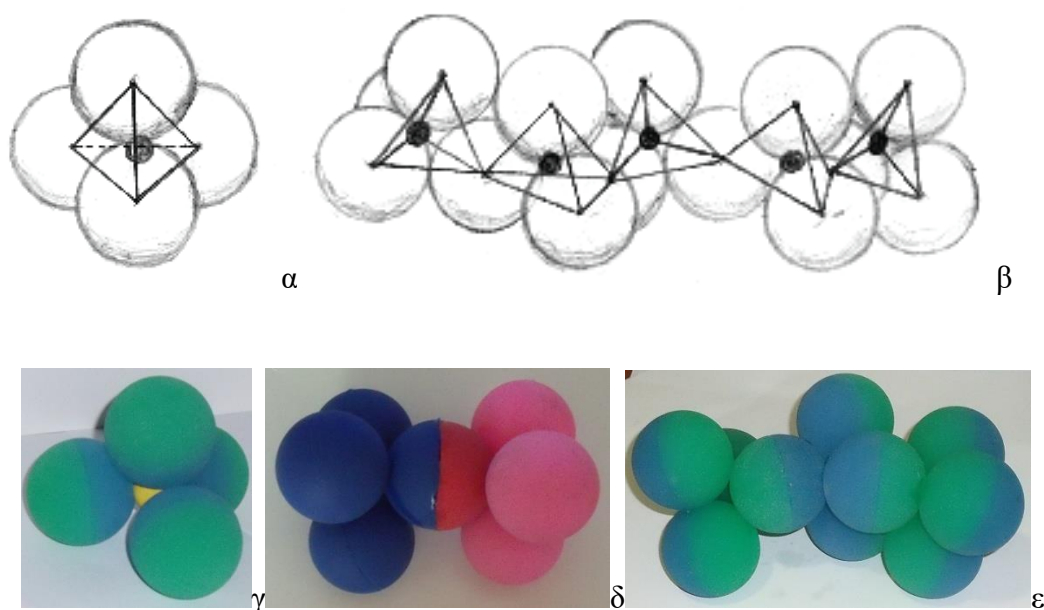
***Ο όρος δομή, εκφράζει την αρχιτεκτονική διάταξη των δομικών μονάδων του υλικού, στον χώρο.*

3.4 Σύνθεση της οδοντιατρικής πορσελάνης

1. Το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 (πυριτία)

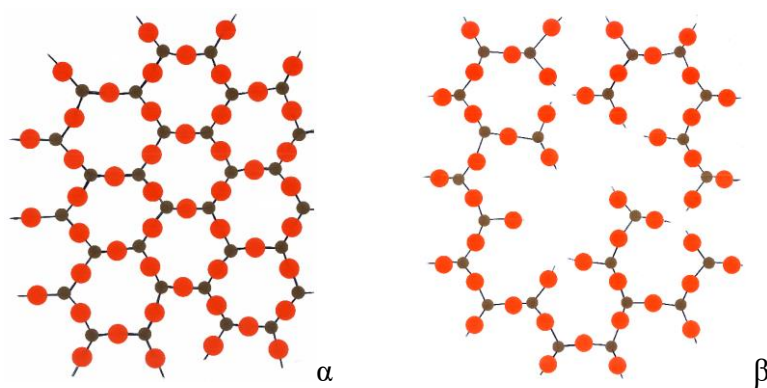
Το κυρίαρχο συστατικό στη χημική σύνθεση της κάθε φάσης των πορσελανών, είναι το διοξείδιο του πυριτίου, SiO_2 (πυριτία) (Serra-Prat J. και συν 2014).

Ο στοιχειώδης κρύσταλλος του SiO_2 , σχηματίζει στο χώρο ένα τετράεδρο, στις τέσσερεις γωνίες του οποίου ευρίσκονται τέσσερα άτομα οξυγόνου, ενώ το κέντρο του κατέχεται από ένα άτομο πυριτίου (Εικ.5α,γ) (Van Vlack 1964, McLean 1979, Phillips R. 1996). Κάθε άτομο οξυγόνου συμμετέχει στη δομή και ενός διπλανού τετράεδρου. Κατ' αυτόν τον τρόπο, τα συνεχόμενα τετράεδρα δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πλέγμα (Εικ.5β,δ,ε) (Σπυρόπουλος Κ. Ν. 2015).



Εικόνες 5α,β,γ,δ,ε. Δισδιάστατη απεικόνιση του τετραέδρου του SiO_2 και της αλυσίδας της πυριτίας, τρισδιάστατη απεικόνιση του τετραέδρου του SiO_2 και της αλυσίδας της πυριτίας. Στις εικόνες αυτές, απεικονίζεται και ο συνδετικός ρόλος του ατόμου του οξυγόνου, μεταξύ δύο τετραέδρων πυριτίας

Η μορφή του πλέγματος χαρακτηρίζει τα στερεά υλικά, ως άμορφα ή κρυσταλλικά (Van der Zel J.M. 1993). Η συνεχής και επαναλαμβανόμενη διάταξη των δομικών μονάδων στο χώρο, η οποία δημιουργεί τάξη (περιοδικότητα) μακράς εμβέλειας, σχηματίζει δομή, η οποία ονομάζεται κρυσταλλική (Εικ. 6α). Αντιθέτως, η διάταξη των δομικών μονάδων χωρίς περιοδικότητα μακράς εμβέλειας, δημιουργεί δομή η οποία ονομάζεται άμορφη (Εικ. 6β) (Tsetsekou A. και συν 2002).



Εικόνα 6α,β. Σχηματική δισδιάστατη απεικόνιση της κρυσταλλικής (α) και της άμορφης (β) δομής της πυριτίας

Η πυριτία, ανάλογα με τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας και την ύπαρξη προσμείξεων, είναι δυνατόν να σχηματίσει άμορφη ή κρυσταλλική δομή (Süleyman Hakan Tuna και συν 2015, Tsetsekou A. και συν 2002). Συναντάται σε τέσσερεις αλλοτροπικές μορφές: τη μη κρυσταλλική πυριτία (υαλώδη ή άμορφη) και τρεις κρυσταλλικές: τον χαλαζία, τον τριδυμίτη και τον χριστοβαλίτη (Külünk T. και συν 2011).

2. Οι άστριοι

Οι άστριοι, αποτελούν το κύριο συστατικό των οδοντιατρικών πορσελάνων. Το ποσοστό τους στις πορσελάνες αυτές ανέρχεται περίπου στο 75% - 85% κ.β (Π. Δημήτριος 2002) .

Χημικά οι άστριοι, είναι πολυπυριτικά άλατα του αργιλίου συνδεδεμένα με νάτριο, κάλιο, ασβέστιο και λίθιο ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ = αλβίτης), ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ = ορθόκλαστο), ($\text{Ca}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ = ανορθίτης), ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ = σποδοειδής) (Tsetsekou A. και συν 2002).

Σε ορυκτά πτωχά σε SiO_2 σχηματίζονται τα αστριοειδή ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ = λευκίτης) και ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ = νεφελίτης). Έχουν χρώμα λευκό, γκρι ή είναι ροδόχροα. Αποτελούν τα περισσότερο εύηκτα υλικά των πορσελάνων και τηκόμενα, δημιουργούν την υαλώδη φάση, η οποία δίνει την διαφάνεια στις οδοντιατρικές πορσελάνες και αποτελεί τη μήτρα μέσα στην οποία ενσωματώνονται τα υπόλοιπα συστατικά (Tsetsekou A. και συν 2002).

Ο νεφελίτης και ο λευκίτης είναι οι πιο σημαντικοί άστριοι για τις οδοντιατρικές πορσελάνες. Το ποσοστό τους καθορίζει την αντοχή τους, τις οπτικές τους ιδιότητες και την τελική θερμοκρασία σπότησέως τους. (Ringer S.P. και συν 2004).

3. Ο καολίνης (ή καολινίτης)

Ο καολίνης αποτελείται από άλατα του πυριτικού οξέος και υδροξείδιο του αργιλίου. Στην καθαρή του μορφή, είναι ένυδρο πυριτικό αργίλιο ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Όταν αναμειχθεί με νερό, μετατρέπει τις πορσελάνες σε εύπλαστες μάζες, διευκολύνοντας την δόμησή τους, χαρακτηρίζεται από υψηλή αδιαφάνεια και έχει θερμοκρασία τήξης, πάνω από 1700 °C (Phillips R. 2002). Τήκεται δύσκολα εξασφαλίζοντας στη δομημένη μάζα της πορσελάνης τη διατήρηση του σχήματός της (Tsetsekou A. και συν 2002). Σε κατάσταση τήξης, αντιδρά με τους κρυστάλλους των αστρίων με πυροχημική αντίδραση. Κατά την ξήρανσή του παρουσιάζει γραμμική συστολή,

3%-5% και κατά την όπτηση συρρικνώνεται σημαντικά, με συχνό αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών (Johnson T. και συν 2006). Κατά την κατασκευή των μεταλλο-κεραμικών εργασιών, η εμφάνιση ρωγμών στο οπτηθέν στρώμα της αδιαφάνειας είναι κάτι το αναμενόμενο, όταν το πάχος της επίστρωσης είναι μεγάλο. Οι δύο αυτοί λόγοι (συρρίκνωση - αδιαφάνεια), κατήργησαν ή μείωσαν δραστικά τη συμμετοχή του καολίνη στις σύγχρονες οδοντιατρικές πορσελάνες, με αποτέλεσμα, όπου συναντάται, να χρησιμοποιείται σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες (<1% κ.β) (Gürel Galip 2003).

3.5 Πυροσυσσωμάτωση (Sintering)

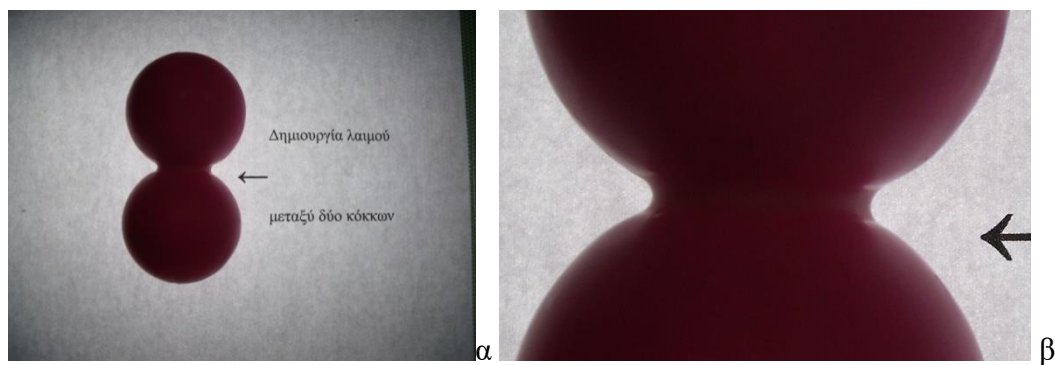
Τα κεραμικά προϊόντα δημιουργούνται από κόκκους του υλικού, οι οποίοι σε κάποια θερμοκρασία (θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης), συνδέονται μεταξύ τους με μία διαδικασία, η οποία ονομάζεται «πυροσυσσωμάτωση». Ο μηχανισμός σύνδεσης των κόκκων οφείλεται σε δύο αιτίες: α) στην μείωση της επιφανειακής ενέργειας των κόκκων, όπου η φύση και η ένταση των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ των σωματιδίων στηρίζεται σε μηχανισμούς μεταφοράς μάζας και β) στην δημιουργία ορισμένων χημικών αντιδράσεων (Komine F. και συν 2010).

Η πυροσυσσωμάτωση των οδοντιατρικών κεραμικών μπορεί να αφορά κόκκους ομοειδών οξειδίων, όπως κόκκους αλουμίνας ή ζirkονίας, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ενισχυμένων κεραμικών πυρήνων ορισμένων ολοκεραμικών συστημάτων, ή κόκκους οξειδίων διαφορετικών στοιχείων, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των πορσελάνων για μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις και δοντιών οδοντοστοιχιών (Kaleli N. και συν 2017).

Η πυροσυσσωμάτωση, διακρίνεται σε "πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης" και "πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης" (Giordano R.A. 1996).

1. Πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης

Κατά την πυροσυσσωμάτωση, μεταξύ των κεραμικών κόκκων της πρώτης ύλης δημιουργούνται γέφυρες υπό μορφή «λαιμών», από «τήγμα» των επιφανειών των κόκκων, το οποίο μετακινείται προς τα σημεία επαφής των (Εικ.7α,β) (John F. και συν 2008).



Εικόνα 7α,β. Δημιουργία λαιμού μεταξύ των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση

Η μετακίνηση της μάζας προς τον «λαιμό» πραγματοποιείται μέσω μηχανισμών επιφανειακής και ενδοκρυσταλλικής διάχυσης, προς τα σημεία επαφής των κόκκων. Η δομική διασύνδεση των επί μέρους συστατικών, επιφέρει μείωση του σχήματος και του μεγέθους των κενών ανάμεσα στους κόκκους (πόρων). Η μείωση του πορώδους και η συρρίκνωση του υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητάς του (Kaleli N και συν 2017). Η πυκνότητα, αυξάνεται με το χρόνο όπτησης ως ένα οριακό σημείο, πέρα από το οποίο η τιμή της διατηρείται σταθερή (Ren X-W. και συν 2016). Το οριακό αυτό σημείο είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας όπτησης, του χρόνου παραμονής στην θερμοκρασία αυτή, την δημιουργία ή όχι κενού αέρος κατά την όπτηση, της εφαρμογής πίεσης και ορισμένων χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης, όπως η κοκκομετρία, η επιφανειακή ενέργεια και ο συντελεστής διάχυσης (Kocaagaoglu H. και συν 2017).

Αιτία της μεταφοράς της μάζας και του σχηματισμού των «λαιμών», αποτελεί η μεγάλη επιφανειακή ενέργεια των κόκκων της πρώτης ύλης (Ma Q. και συν 2011). Όσο λεπτότεροι είναι οι κόκκοι, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελεύθερη επιφάνεια μέσω της οποίας θα πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση (Pires-de-Souza Fde C. και συν 2009). Τα μικρότερα σωματίδια, πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τα μεγαλύτερα, λόγω της μεγαλύτερης επιφανειακής τους ενέργειας και των μικρότερων διαδρομών διάχυσης (D'Arcangelo C. και συν 2016).

Ο τύπος αυτός της πυροσυσσωμάτωσης ονομάζεται «πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης» (Εικ. 8α,β,γ) (Σπυρόπουλος Κ. Ν. 2015).



Εικόνα 8α,β,γ. Πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης. Κόκκοι κεραμικού υλικού (α). Μείωση της επιφάνειας των πόρων (β). Τελική δομή, με μικρούς σφαιρικούς πόρους μεταξύ των κόκκων (γ)

2. Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης

Στις οδοντιατρικές πορσελάνες, ο μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης διαφέρει μερικώς, από αυτόν ο οποίος περιγράφηκε ανωτέρω. Στον τύπο αυτόν της πυροσυσσωμάτωσης, επιδιώκεται η παρουσία μιας ποσότητας τήγματος, το οποίο δρα ως συνδετικό μέσο (Hussaini AI. και συν 2005).

Όταν η πυροσυσσωμάτωση γίνεται παρουσία ιξώδους υγρού, με αναλογία ως 40% στο μείγμα, η διεργασία ονομάζεται «πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης». Η υγρή φάση διατηρείται σε ποσοστό μικρότερο του 40%, για την αποφυγή παραμόρφωσης του κεραμικού, από την επίδραση της βαρύτητας κατά τη διάρκεια της όπτησης (Guazzato M. και συν 2004).

Στη θερμοκρασία όπτησης, η τήξη των αστρίων δημιουργεί υγρό με υψηλό ιξώδες. Η ύπαρξη στερεών σωματιδίων, διατηρεί στη μάζα του τήγματος κενούς χώρους και δημιουργεί περιοχές διαφορετικής πίεσης (Isgrò G. και συν 2003). Το υγρό των αστρίων, ρέει προς τις περιοχές χαμηλής πίεσης, οι οποίες αντιστοιχούν στους πόρους και «ενοποιεί» τα στερεά σωματίδια (Hussaini AI. και συν 2005). Η υαλώδης φάση, κλείνοντας τους πόρους, αυξάνει την πυκνότητα και τη μηχανική αντοχή και διαφοροποιεί την οπτική συμπεριφορά του κεραμικού (Chao Y.L. και συν 2005, D'Arcangelo C. και συν 2016). Η «πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης», είναι διεργασία ταχύτερη από την «πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης». Ο ρυθμός της πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζεται από την κοκκομετρία, την επιφανειακή τάση του στερεού και το ιξώδες της υγρής φάσης (Kamiya Tadao και συν 1995).

4. Μεταλλοκεραμικός δεσμός

Σύμφωνα με τις επικρατούσες έως σήμερα απόψεις, η δημιουργία δεσμού μεταξύ μεταλλικών και κεραμικών υλικών, οφείλεται σε τέσσερις παράγοντες: Σε μηχανική συγκράτηση, η οποία δημιουργείται από τη διείσδυση κεραμικού υλικού σε εσοχές της μηχανικά κατεργασμένης μεταλλικής επιφάνειας, σε δυνάμεις Vander Waals, σε διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής (ΣΘΔ) των δύο υλικών και σε χημικές ενώσεις, οι οποίες δημιουργούνται μεταξύ των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων και των κεραμικών οξειδίων. (Graig 2005).

Στα πρώτα χρόνια εφαρμογής της τεχνικής αυτής, κυριαρχούσε η άποψη ότι αυτό που φέρνει σε πλήρη επαφή τη ρευστή πορσελάνη με το υποκείμενο μέταλλο και επιτρέπει την διαβροχή του μεταλλικού σκελετού, ήταν οι δυνάμεις van der Waals. Σήμερα, κατά την αξιολόγηση των παραγόντων οι οποίοι συμμετέχουν στη διαμόρφωση του μεταλλοκεραμικού δεσμού, οι δυνάμεις van der Waals θεωρείται ότι κατέχουν την τελευταία θέση, με μηδενική σχεδόν συμβολή, ενώ αντίθετα έχει αναδειχθεί η συμμετοχή των θλιπτικών δυνάμεων οι οποίες αναπτύσσονται κατά τη ψύξη του μεταλλοκεραμικού συμπλέγματος και οφείλονται στη μικρή διαφορά των συντελεστών θερμικής συστολής μεταξύ κράματος και πορσελάνης (Phillips R. 2003). Βεβαίως, το μεγαλύτερο ποσοστό στην αντοχή του δεσμού κατέχει η χημική ένωση των δύο συστατικών, συνεπικουρούμενη από τη μικρομηχανική συγκράτηση (Xiang N. και συν 2012).

Μικρομηχανική συγκράτηση

Η δυνατότητα της στενής ή όχι επαφής του ρευστού κεραμικού με την επιφάνεια του στερεού κράματος δηλώνεται ως διαβροχή και εξαρτάται από το ιξώδες του υγρού και την συνάφεια των δύο υλικών. Η ροή του τηγμένου κεραμικού υλικού στην επιφάνεια του μεταλλικού σκελετού, πληρώνει τις υπάρχουσες μικροεσοχές και περιβάλλει τις μικροπροεξοχές. Η διαπλοκή αυτή των επιφανειών των δύο υλικών, μετά την στερεοποίηση του κεραμικού, δημιουργεί την μικρομηχανική συγκράτηση. Η μικρομηχανική συγκράτηση, αυξάνει την αντίσταση της πορσελάνης κυρίως απέναντι στις διατμητικές δυνάμεις (Zerone F. και συν 2007).

Η αδροποίηση της μεταλλικής επιφάνειας με αμμοβολή χαλαζία ή οξειδίων αλουμινίου, με μέγεθος κόκκων ανάλογο του μεγέθους των κόκκων της πορσελάνης, δημιουργεί την κατάλληλη μορφολογία στο υπόστρωμα για την μεγιστοποίηση της

μικρομηχανικής συγκράτησης. Επί πλέον, αυξάνει το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής των δύο υλικών. Υπερβολική όμως τραχύτητα, μπορεί να μειώσει την μικρομηχανική συγκράτηση. Απότομες γωνίες και έντονες εσοχές και προεξοχές της επιφανειακής στοιβάδας του σκελετού, οι οποίες είναι δυνατόν να δημιουργηθούν από εκτροχισμό ή έντονη αμμοβόληση από κόκκους ακατάλληλου μεγέθους, είναι δυνατόν να λειτουργήσουν σαν εμπόδια στην ροή και την διαβροχή και να αποτελέσουν θέσεις εγκλωβισμού φυσαλίδων αέρα και περιοχές δημιουργίας διεπιφανειακών τάσεων. (Phillips R. 1982).

Συγκράτηση μέσω θλιπτικών δυνάμεων

Η μειωμένη αντοχή της πορσελάνης στις εφελκυστικές τάσεις, αποτελεί συχνά την αιτία της αποτυχίας των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων. Η εμφάνιση εφελκυστικών τάσεων στην επιφάνεια σύνδεσης, την οποία δημιουργεί η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ρωγμών ή αποκολλήσεων.

Αντιθέτως, η δημιουργία περιορισμένων θλιπτικών τάσεων στην κεραμική μάζα, ενισχύει την αντοχή του δεσμού. Η επιθυμητή συμπίεστική τάση στο κεραμικό υλικό δημιουργείται όταν ο συντελεστής θερμικής διαστολής του κράματος είναι ελαφρώς μεγαλύτερος από τον συντελεστή θερμικής διαστολής της πορσελάνης. Η διαφορά, δεν πρέπει να υπερβαίνει το $0,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. (Phillips R. 1982).

Ο χημικός δεσμός

Ο χημικός δεσμός των κραμάτων μεταλλοκεραμικής με το κεραμικό υλικό, βασίζεται στην ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων στην επιφάνεια των κραμάτων και τη χημική αντίδραση με στοιχεία του κεραμικού υλικού (Schweitzer M.D. και συν 2005). Τα οξείδια δημιουργούνται στην μεταλλική επιφάνεια είτε μετά από ειδική θερμική επεξεργασία (διαδικασία οξείδωσης) του μεταλλικού σκελετού είτε ταυτόχρονα με την όπτηση του κεραμικού υλικού. (Papadopoulos T & Spiropoulos K. και συν 2009). Η διαδικασία της δημιουργίας του χημικού δεσμού, είναι σε γενικές γραμμές, η ακόλουθη: Όταν η οδοντική πορσελάνη τακεί επάνω στο οξειδωμένο επιφανειακά μεταλλικό υπόστρωμα, ένα ποσοστό οξυγόνου του SiO_2 διαχέεται προς τα οξείδια της επιφάνειας του κράματος (Prakash M.P. και συν 2012). Ταυτόχρονα, ένα μέρος των γεφυρών οξυγόνου του SiO_2 λύεται (Reimann L. και συν 2013). Η διαλυτότητα της πορσελάνης αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας και διαλύει στη μάζα της ένα ποσοστό οξυγόνου των οξειδίων του κράματος καθώς και μεταλλικά κατιόντα. Όταν η στοιβάδα της πορσελάνης, η οποία βρίσκεται σε επαφή με το κράμα κορεσθεί,

επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία των ενεργειών των (χημικών) δεσμών που έλαβαν χώρα και διατηρεί σταθερή την σύνθεσή της (στην συγκεκριμένη θερμοκρασία). Οι επόμενες στοιβάδες της πορσελάνης περιέχουν προοδευτικά μικρότερο ποσοστό διαλυμένων οξειδίων, λόγω δυσκολίας στη διάχυσή τους.

Τα διάφορα οδοντιατρικά κράματα για μεταλλοκεραμική, μετά από όμοια θερμική διαδικασία οξείδωσης, σχηματίζουν στην επιφάνειά τους διαφορετική ποσότητα οξειδίων (Kuhn H. και συν ASM handbook Vol 8). Η ποσότητα αυτή μπορεί να είναι από μηδενική, έως υπερβολική για τη δημιουργία ικανοποιητικού μεταλλοκεραμικού δεσμού (Vaillant-Corroy A.S. και συν 2015). Ο σχηματισμός του κατάλληλου ποσού οξειδίων, επιχειρείται να επιτευχθεί είτε με έλεγχο της διαδικασίας οξείδωσης είτε με την προσθήκη στα κράματα, ορισμένων μεταλλικών στοιχείων σε πολύ μικρές ποσότητες. Αυτές οι κραματικές προσθήκες (ιχνοστοιχεία), προστίθενται με σκοπό άλλοτε την αύξηση και άλλοτε τη μείωση των επιφανειακών οξειδίων των κραμάτων. Τα κράματα από ευγενή μέταλλα, δεν δημιουργούν οξείδια (Vigolo P. και συν 2000). Ο καθαρός χρυσός ή ο καθαρός λευκόχρυσος, δεν δημιουργούν χημικό δεσμό, λόγω ακριβώς του ότι δεν οξειδώνονται (Vigolo P. και συν 2000). Στα κράματα ευγενών μετάλλων, ο χημικός δεσμός δημιουργείται από τα οξείδια των κραματικών προσθηκών (In, Sn, Ga και Fe) και κυρίως του ινδίου και του κασσιτέρου (Vigolo P. και συν 2000).

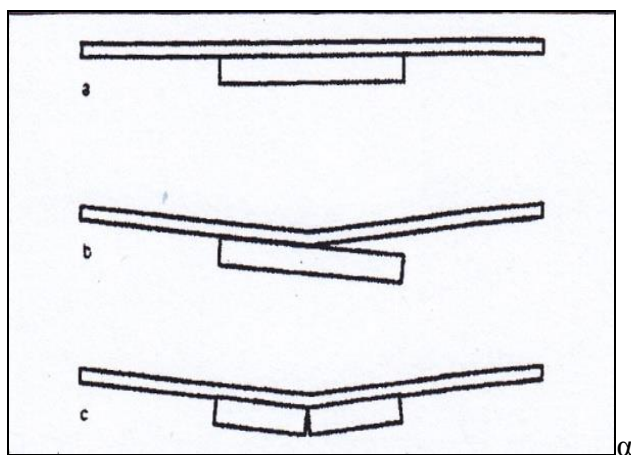
Στα κράματα βασικών μετάλλων, τα οξείδια σχηματίζονται από οξείδωση των ίδιων των συστατικών στοιχείων των κραμάτων, όπως τα Ni, Co και Mn. Στα κράματα αυτά, το ποσοστό των οξειδίων ελέγχεται κυρίως με ρύθμιση της θερμοκρασίας και της παρουσίας οξυγόνου (δημιουργία κενού) κατά το στάδιο της οξείδωσης. Σε ορισμένα κράματα του τύπου αυτού, προστίθενται κραματικές προσθήκες με μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο (Hf, Be, Ta, Mo, Ti, και Al), με σκοπό την δέσμευση ενός ποσοστού οξυγόνου και την παρεμπόδιση της δημιουργίας υπερβολικού πάχους οξειδίων κατά τις διαδικασίες της οξείδωσης ή της όπτησης.

5. Προδιαγραφή ISO 9693 - 1999

Με την προδιαγραφή ISO 9693-1999 (Metal-ceramic dental restorative systems) ελέγχεται η αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού (Εικ. 9), στις οδοντιατρικές μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις με τη μέθοδο κάμψης 3 σημείων. Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή, το μεταλλικό υπόστρωμα θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες διαστάσεις : πάχος $0,5 \pm 0,05 \text{ mm}$, πλάτος $3 \pm 0,1 \text{ mm}$, μήκος $25 \pm 1 \text{ mm}$.

Το κεραμικό τμήμα το οποίο τοποθετείται στο κέντρο της μιας πλευράς του μεταλλικού υποστρώματος, θα πρέπει να έχει διαστάσεις: πάχος $1,1 \pm 0,1 \text{ mm}$, πλάτος $3 \pm 0,1 \text{ mm}$, μήκος $8 \pm 0,1 \text{ mm}$.

Η δύναμη εφαρμόζεται στην αντίθετη πλευρά του μεταλλικού υποστρώματος από εκείνη που τοποθετήθηκε η κεραμική μάζα με σταθερή κίνηση κεφαλής $1,5 \pm 0,5 \text{ mm/min}$ και καταγράφεται σε Nt έως την αστοχία του υλικού (απόσπαση της κεραμικής μάζας) από το ειδικό μηχάνημα καταγραφής μηχανικών ιδιοτήτων.



Εικόνα 9. Διαγραμματική απεικόνιση σταδίων θραύσης μεταλλοκεραμικού δοκιμίου

Με τον υπολογισμό της εφαρμσθείσας δύναμης δια της ενεργής επιφάνειας, προκύπτει η αναπτυσσόμενη δύναμη απόσπασης σε MPa.

Ως ελάχιστη αποδεκτή τιμή, όπως ορίζεται από το ISO 9693-1999, για τις οδοντιατρικές αποκαταστάσεις, είναι η τιμή των 25MPa. Η αντοχή ενός μεταλλοκεραμικό σύστηματος θεωρείται αποδεκτό, αν τουλάχιστον έξι δοκίμια εκπληρώνουν την προϋπόθεση της ελάχιστης αυτής τιμής.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός και υπόθεση εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η αντοχή του δεσμού μεταξύ οδοντιατρικών κραμάτων Co-Cr και μίας οδοντιατρικής πορσελάνης αστρίων, όταν για την κατασκευή των μεταλλικών υποστρωμάτων χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της χύτευσης (Casting), της κοπής (Milling), της κοπής ευκατέργαστου μετάλλου (Soft Milling) και της πυροσυσσωμάτωσης με ακτίνες Laser, σύμφωνα με το ISO 9693.

Ως **μηδενική υπόθεση εργασίας**, εκλαμβάνεται η υπόθεση ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού ανεξάρτητα από την τεχνική κατασκευής που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των μεταλλικών υποστρωμάτων.

Υλικά και αναλυτικές μέθοδοι

Με βάση το ISO 9693 κατασκευάστηκαν 56 μεταλλικά υποστρώματα από 4 οδοντιατρικά κράματα Co-Cr, η σύνθεση των οποίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Χημικές συνθέσεις των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Κράματα Co-Cr	Σύνθεση (wt%)	Αριθμός παραγωγής (LOT/PATCH)	Χώρα προέλευσης
Phase-C3	Cr-28, W-8,5, Si-1,5, Nb-1, Co-60,5, C-0,02	PHC74	France
Magnum Splendidum type 4	Cr-28, W-9, Si-1,5, Nb-1, Co-60, Mn, Fe	10212 10	Italy
Ceramill Sintron	Cr-28, Mo-5, Co-66, Mn, Si, Fe	1602011-160	Austria
Remanium Star CL	Cr-28, W-9, Si-1,5, Co-60,5, Mn, N, Nb, Fe	463369A	Germany

Πίνακας 4. Μηχανικές ιδιότητες κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Ονομασία εταιρείας	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Όριο διαρροής (MPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)	Σκληρότητα (VHN)
Phace C3	229,8	650	790	10	290
Magnum Splendidum Type 4	183	361	456	16	273
Remanium Star	230	635	1030	10	330
Ceramill Sintron	200	450	900	30	270

Σαράντα από αυτά κατασκευάστηκαν για τον έλεγχο του μεταλλοκεραμικού δεσμού και 16 για τον έλεγχο του μέτρου ελαστικότητας των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Τόσο τα υποστρώματα για τον έλεγχο του μεταλλοκεραμικού δεσμού όσο και αυτά για τον έλεγχο του μέτρου ελαστικότητας χωρίστηκαν σε 4 ισόποσες ομάδες ($n=10$ και $n=4$ αντίστοιχα) ανάλογα με τις τεχνικές κατασκευής τους, οι οποίες ήταν 1) η τεχνική της χύτευσης, 2) η τεχνική της κοπής, 3) η τεχνική της κοπής ευκατέργαστου μετάλλου και 4) η τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης με ακτίνες Laser, όπως αναλυτικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Κατάταξη ομάδων των μεταλλικών υποστρώματων

Ομάδες	Μεταλλικά υποστρώματα ελέγχου μεταλλ/κού δεσμού	Μεταλλικά υποστρώματα ελέγχου μέτρου ελαστικότητας
Casting (C)	n = 10	n = 4
Milling (M)	n = 10	n = 4
Soft Milling (SM)	n = 10	n = 4
Laser Sintering (DMLS)	n = 10	n = 4

Όλα τα μεταλλικά υποστρώματα μετά από μακροσκοπική παρατήρηση για την καταγραφή εξωτερικού πορώδους ελέγχθηκαν και ακτινογραφικά για την καταγραφή εσωτερικού πορώδους, χρησιμοποιώντας την συσκευή ακτίνων X Oralix AC, (Gendex, Hatfield, PA, USA), η οποία λειτουργεί στα 65KV και 7,5mA.

Στα μεταλλικά υποστρώματα κάθε ομάδας που προορίζονταν για τον έλεγχο του μεταλλοκεραμικού δεσμού τοποθετήθηκε η οδοντιατρική πορσελάνη αστρίων Noritake EX-3 (Kuraray, Noritake Dental Inc. Japan), όπως ορίζει το ISO 9693 και πραγματοποιήθηκε όπτηση σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Για την καταγραφή του μέτρου ελαστικότητας τα 4 μεταλλικά υποστρώματα κάθε ομάδας υποβλήθηκαν σε έλεγχο με τη δοκιμασία της κάμψης 3 σημείων σε συσκευή μηχανικών δοκιμασιών (Tensometer 10, Monsanto, Akron, Ohio, USA).

Ένα σταθερό φορτίο, με ταχύτητα μετακίνησης κεφαλής 1,5mm/min, εφαρμόστηκε στην αντίθετη μεταλλική επιφάνεια του υποστρώματος από αυτήν στην οποία τοποθετήθηκε η οδοντιατρική πορσελάνη. Η απόσταση ανάμεσα στα σημεία στήριξης ήταν 20 mm. Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο: $E = L^3 \Delta P / 4bh^3 \Delta d$, όπου L είναι η απόσταση ανάμεσα στις δοκούς στήριξης, b είναι το πλάτος του δοκιμίου (3 mm), h είναι το πάχος του δοκιμίου (0,5 mm), ΔP και Δd είναι η διαφορά της τιμής του φορτίου και η μεταβολή της παρεκτόπισης αντίστοιχα, ανάμεσα σε δύο συγκεκριμένα σημεία στην ελαστική περιοχή των καμπυλών στα διαγράμματα τάσης-παρεκτόπισης. Με την ίδια διαδικασία

ελέγχθηκαν και τα δοκίμια για την καταγραφή της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού στην ίδια συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για να καταγραφεί το μέτρο ελαστικότητας των μεταλλικών υποστρωμάτων. Η φόρτιση εφαρμόστηκε στην αντίθετη πλευρά από αυτή στην οποία τοποθετήθηκε η πορσελάνη. Από τα διαγράμματα θραύσης, τα οποία καταγράφηκαν, υπολογίστηκε η αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού χρησιμοποιώντας τον τύπο: $\sigma = 3FL / 2bd^2$ όπου το σ είναι η τάση, F η μέγιστη δύναμη η οποία εφαρμόζεται, L είναι η απόσταση ανάμεσα στα σημεία στήριξης, b το πλάτος και d το πάχος των δοκιμίων.

Οι σκόνες της πορσελάνης και του συνδετικού παράγοντα (bonder), αλλά και αντιπροσωπευτικά μεταλλικά υποστρώματα από κάθε ομάδα, αναλύθηκαν ποιοτικά και ποσοτικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (JEOL 6380LV, Japan), το οποίο λειτουργεί στα 30 kV, εξοπλισμένο με εξαιρετικά λεπτό παράθυρο βηρυλλίου (Sapphire; Edax Intl, Mahwah, NJ), όπου ελήφθησαν εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) σε μεγένθυση 100x και έγινε φασματοσκοπία σκέδασης ηλεκτρονίων EDS (Electron Dispersive Spectroscopy). Για να καταγραφεί ο τύπος θραύσης (mode of failure) των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε, οπτικό στερεοσκοπικό μικροσκόπιο (Eclipse ME 600, Nikon-Kogaku, Tokyo, Japan) με ανακλώμενο φως, σε μεγένθυση 5x.

Επιλεγμένα αντιπροσωπευτικά θραυσμένα δοκίμια ελέγχθηκαν στο SEM μέσω λήψης εικόνων SEI σε μεγένθυση 100x και με σάρωση περιοχής (area mapping) και σημειακή ανάλυση (point detection) προκειμένου να επιβεβαιώσουμε, συγκριτικά με τις αναλύσεις των αντίστοιχων αρχέγονων υλικών, ότι οι περιοχές με χρωματική απόκλιση που καταγράφηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο αντιστοιχούν στην πορσελάνη, τον συνδετικό παράγοντα και το κράμα.

Ο τύπος θραύσης, καθορίστηκε ως συνεκτικού τύπου, όταν το ποσοστό της συνολικής επιφάνειας του κράματος η οποία ήταν καλυμμένη από κεραμικό υλικό υπερέβαινε το 50% (συμπεριλαμβανομένου και του συνδετικού παράγοντα), ενώ συγκολλητικού τύπου, όταν ήταν μικρότερο από 50%.

Για να καθοριστεί η επίδραση της τεχνικής κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων στην κρυσταλλογραφική μικροδομή των κραμάτων Co-Cr τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και της θερμικής επίδρασης κατά την όπτηση της

πορσελάνης και της μηχανικής κατά τη θραύση των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκε η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιώντας τη συσκευή Philips XPert (CuK α = 1.54056 Å) (Almelo, Netherlands). Η συσκευή διέθετε σαρωτή ο οποίος λειτουργεί με ταχύτητα 0,01°/s, από 10° έως 90° εύρος σάρωσης. Κατόπιν διενεργήθηκε παρατήρηση μετά από μεταλλογραφική προετοιμασία των υποστρώματων σε οπτικό μικροσκόπιο. Στα μεταλλικά υποστρώματα, διενεργήθηκε έλεγχος XRD μετά από κάθε ένα από τα παρακάτω στάδια: 1) μεταλλικά υποστρώματα αμέσως μετά την κατασκευή τους, 2) μεταλλικά υποστρώματα μετά από μηχανική κατεργασία (εκτροχισμός) και 3) μεταλλικά υποστρώματα μετά την όπτηση της πορσελάνης και τον επακόλουθο έλεγχο κάμψης 3 σημείων.

Μέθοδοι κατασκευής δοκιμίων

Για τη διαδικασία της χύτευσης κατασκευάστηκαν 15 πλαστικά προπλάσματα, με διαστάσεις λίγο μεγαλύτερες από αυτές τις οποίες ορίζει το ISO 9693 ώστε να είναι δυνατόν να επιτευχθούν οι απαιτούμενες τελικές διαστάσεις στα μεταλλικά υποστρώματα (25±1 mm μήκος, 3±0,1 mm πλάτος και 0,5±0,05 mm πάχος) μετά από επιφανειακή επεξεργασία. Δεκατέσσερα από αυτά τοποθετήθηκαν σε δακτύλιο χύτευσης, επενδύθηκαν με πυρόχωμα φωσφορικού τύπου (Giroinvest Super, Amann Girrbach Koblach, Austria) και χυτεύθηκαν χρησιμοποιώντας οδοντιατρικό κράμα Co-Cr (Phace-C3, Unitech, France).

Η απομάκρυνση του πυροχώματος από τα χυτά, επιτεύχθηκε με αμμοβολή οξειδίων αλουμινίου (Cobra, 99,5 Al₂O₃ και 0,06% SiO₂), μεγέθους 110μm, με πίεση 2 bar.

Το δεκατοπέμπτο πλαστικό πρόπλασμα, σαρώθηκε με συσκευή σάρωσης Ceramill Map 400, (Amann Girrbach, GmbH, Austria), για να δημιουργηθεί ένα ψηφιακό πρότυπο σε αρχείο STL, το οποίο είναι απαραίτητο για τη μεταφορά της εντολής στο λογισμικό των συσκευών κατασκευής (κοπή, κοπή ευκατέργαστου μετάλλου και σύντηξης) για την παραγωγή των μεταλλικών υποστρώματων.

Για τη διαδικασία της κοπής χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα YenaDentD40 (YenaDent Europe, Vierzon, France), με 5 άξονες κοπής χρησιμοποιώντας την πλάκα μετάλλου Magnum Splendidum 4 (Mesa, Brescia, Italy), πάχους 10 mm.

Για την κοπή του ευκατέργαστου μετάλλου χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα Ceramill Motion 2 (Amann Girrbach, Koblach, Austria), 5 αξόνων κοπής (Εικ. 16α,β), χρησιμοποιώντας την πλάκα του ευκατέργαστου κράματος, της ίδιας εταιρίας.

Μετά την κοπή τα μεταλλικά υποστρώματα υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στον κλίβανο Ceramill Argothem 2 (Amann Girrbach, Koblach, Austria) για να επιτευχθεί η πυροσυσσωμάτωση.

Η κατασκευή των μεταλλικών υποστρωμάτων με την τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε στο μηχάνημα MLabCusing (Concept Laser, Ispringen, Germany), μετά την ψηφιακή εντολή από το 3Shape πρόγραμμα και χρησιμοποιώντας τη σκόνη του κράματος Co-Cr Remanium Star CL (Dentaurum, Ispringen, Germany) διαμέτρου κόκκων 10-30 μm .

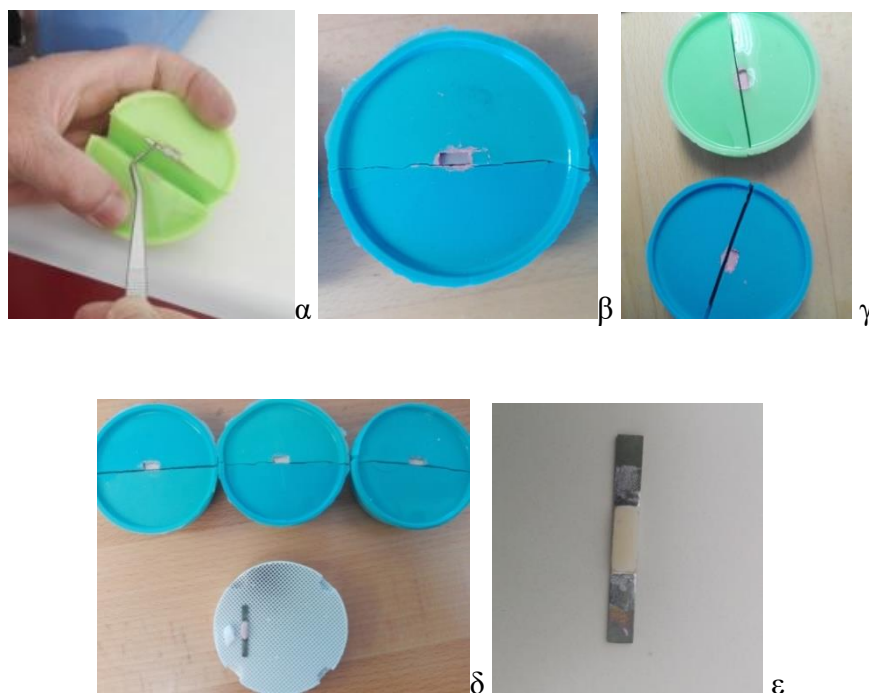
Εν συνεχεία, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν χωρίς να αποσπαστούν από την πλάκα (Εικ. 10) στην οποία επιτελέστηκε η πυροσυσσωμάτωση, σε κοινό κλίβανο για την διαδικασία της αποτατικής ανόπτισης.



Εικόνα 10. Οι κατασκευές σύντηξης και ο κλίβανος αποτατικής ανόπτισης

Το κεραμικό υλικό τοποθετήθηκε κατά στρώματα. Το πρώτο στρώμα ήταν το στρώμα του συνδετικού παράγοντα (Metablend, Unitech, Fresnes, France). Το δεύτερο στρώμα ήταν το στρώμα της αδιαφανούς πορσελάνης, το τρίτο στρώμα ήταν το στρώμα της οδοντίνης πορσελάνης Noritake EX-3 (Kuraray, Noritake Dental Inc. Japan). Μετά την όπτιση του τρίτου στρώματος, τοποθετήθηκε και τέταρτο στρώμα οδοντίνης (συμπληρωματικό στρώμα), για την αντιστάθμιση της συρρίκνωσης και

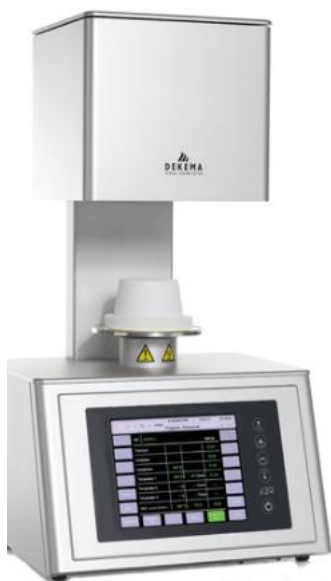
την ακριβέστερη απόδοση των διαστάσεων τις οποίες απαιτεί το ISO 9693. Τα κεραμικά υλικά τοποθετήθηκαν στο κέντρο της μίας πλευράς του μεταλλικού υποστρώματος, χρησιμοποιώντας ειδικά κατασκευασμένο εξατομικευμένο εξοπλισμό ο οποίος αποδίδει τις διαστάσεις σύμφωνα με απόλυτη ακρίβεια ($8\pm0,1\text{mm}$ μήκος, $3\pm0,1\text{mm}$ πλάτος $1,1\pm0,1\text{mm}$ πάχος) (Εικ. 11α,β,γ,δ,ε).



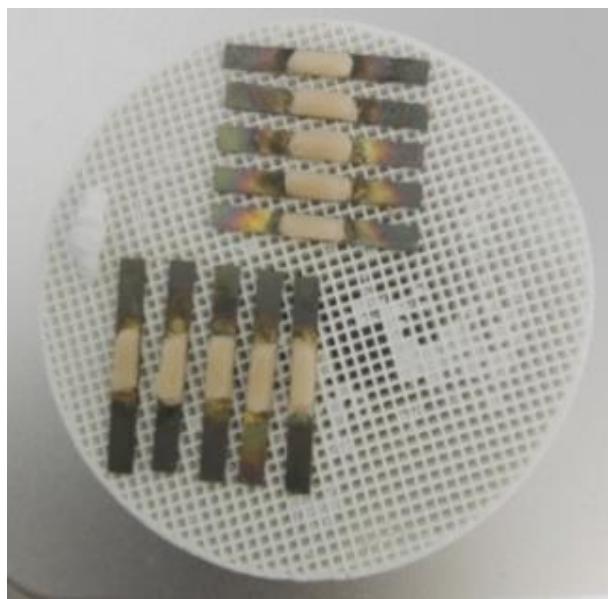
Εικόνες 11α,β,γ,δ,ε. Εξατομικευμένη κατασκευή σιλικόνης ειδική για την επιθέτηση της πορσελάνης σύμφωνα με τις προδιαγραφές του ISO 9693

Στάδιο επιθέτησης της πορσελάνης με την χρήση ειδικής εξατομικευμένης κατασκευής και έτοιμο δοκίμιο έπειτα από την όπτηση

Τα δοκίμια οπτήθηκαν στους $980\pm5^\circ$ με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας $80^\circ\text{C}/\text{min}$ σε κενό αέρος σε κλίβανο Dekema Dental Keramik (Austromat 624, CT,USA) (Εικόνες 12α,β).



α



β

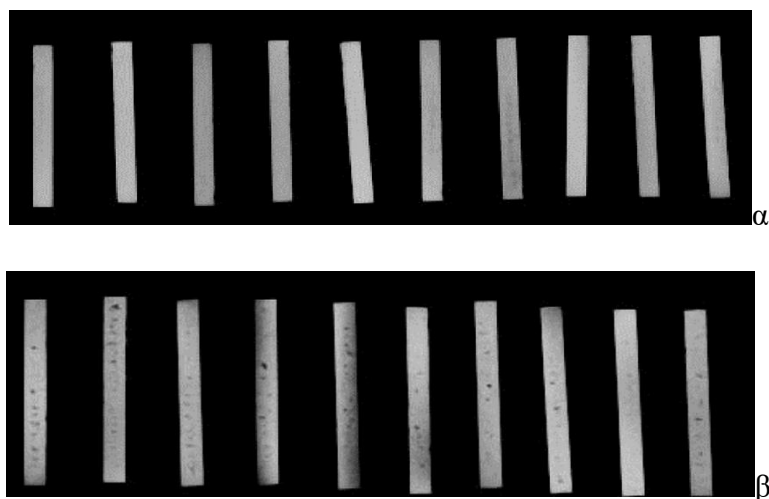
Εικόνες 12α,β. Τα δοκίμια μετά το ψήσιμο του συνδετικού παράγοντα και μετά το ψήσιμο της πορσελάνης

Στατιστική ανάλυση

Υπολογίστηκαν η μέση τιμή και η σταθερή απόκλιση των τιμών από τον έλεγχο του μέτρου ελαστικότητας και των τιμών των δοκιμίων για τον έλεγχο της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού μετά από τη διαδικασία κάμψης των 3 σημείων. Η συσχέτιση της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ των ομάδων αναλύθηκε στατιστικά με one – way ANOVA και Tukey's post – hoc test, όπου η τιμή $P < .05$ θεωρείται στατιστικά σημαντική.

Αποτελέσματα

Η ακτινογραφική εξέταση αποκάλυψε διάσπαρτο μικροπορώδες στα μεταλλικά υποστρώματα που κατασκευάζονται με την τεχνική χύτευσης, ενώ για όλους τους άλλους τύπους των κατασκευών, παρουσιάστηκε μία εικόνα συμπαγούς δομής, χωρίς εσωτερικό πορώδες (Εικ. 13α,β).



Εικόνες 13α,β. Ακτινογραφικός έλεγχος δοκιμίων

Τα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας των κραμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη και της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού των τεσσάρων διαφορετικών τεχνικών που εφαρμοστήκαν για την κατασκευή των μεταλλικών υποστρωμάτων, παρουσιάζονται στους πίνακες 6 και 7.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα μέτρου ελαστικότητας

Ομάδες	Μέτρο ελαστικότητας (E) (GPa)
C	$229.8 \pm 25,4$
M	$216,8 \pm 21,9$
SM	$251,8 \pm 19,9$
DMLS	$228,3 \pm 20,1$

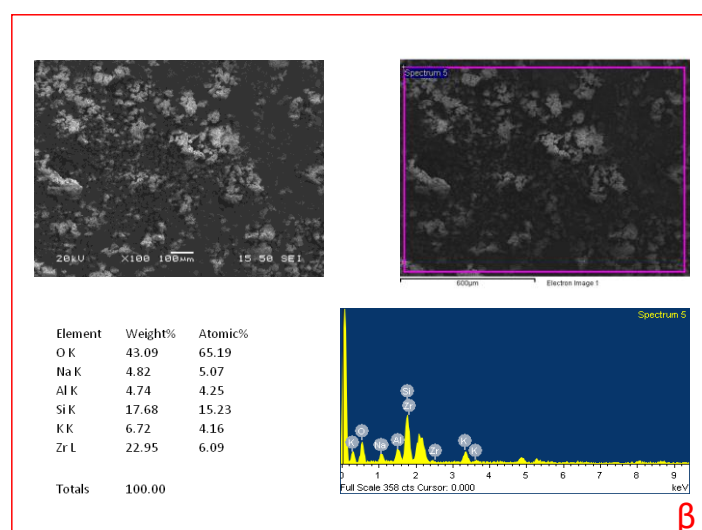
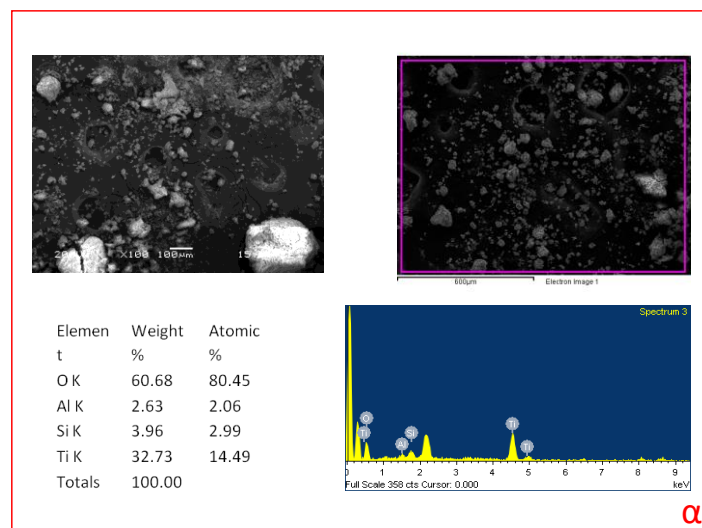
Πίνακας 7. Αποτελέσματα αντοχής μεταλλοκεραμικού δεσμού

Ομάδες	Μεταλ/κός δεσμός (MPa)
C	$44,8 \pm 7,9$
M	$48,4 \pm 4,5$
SM	$44,1 \pm 9,4$
DMLS	$44,5 \pm 8,7$

Δεν καταγράφηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις ομάδες που εξετάστηκαν ($P=0.268$) όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας.

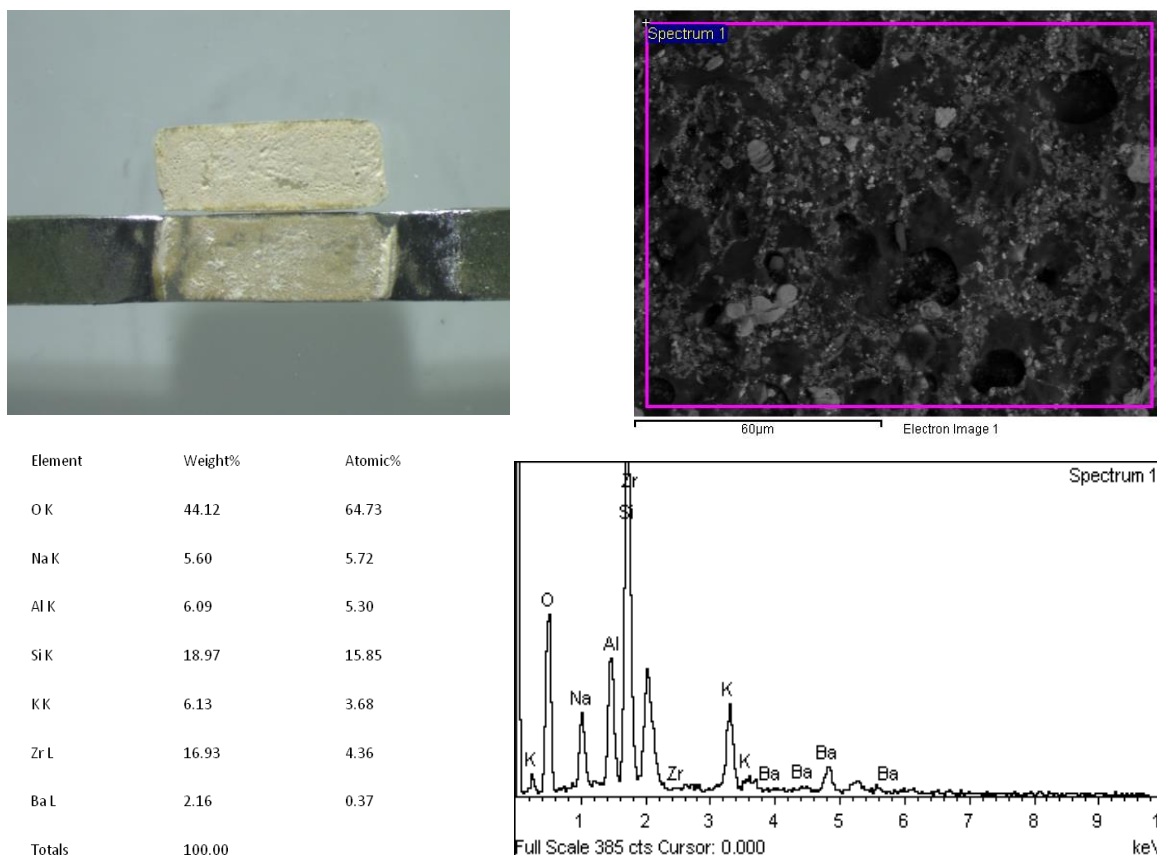
Δεν καταγράφηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις ομάδες, σχετικά με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού ($P<0.173$).

Τα αποτελέσματα του SEM/EDS έδειξαν μία αυξημένη ποσότητα Ti στον συνδετικό παράγοντα (Εικ. 14α), ενώ Zr και Si ήταν τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύθηκαν στην αδιαφανή πορσελάνη (Εικ. 14β).



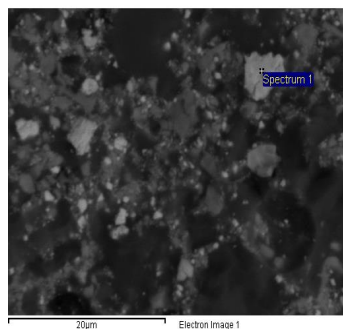
Εικόνα 14α,β. Ανάλυση στοιχείων συνδετικός παράγοντας και αδιαφάνεια

Τα αποτελέσματα της αστοχίας των δοκιμίων, παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. Σε κάθε μία από αυτές τις εικόνες, παρουσιάζεται ένας συνδυασμός από εικόνα SEI συνοδευόμενη από ποσοτική και ποιοτική ανάλυση σάρωση περιοχής EDS των στοιχείων των αντιπροσωπευτικών θραυσμένων δοκιμίων.



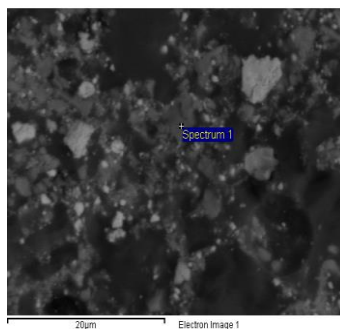
Εικόνα 15. Ανάλυση στοιχείων θραυσμένου δοκιμίου χυτού

Ενώ η ανάλυση στοιχείων διαφορετικής φωτεινότητας περιοχών των θραυσμένων δοκιμίων χύτευσης της κοπής, της σύντηξης και της κοπής ευκατέργαστου μετάλλου στις εικόνες 16, 18, 20 και 22 αντίστοιχα.



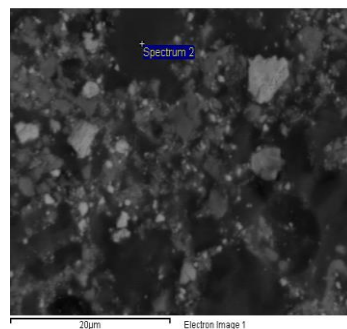
white

Element	Weight%	Atomic%
O K	49.32	69.81
F K	5.59	6.67
Na K	3.70	3.65
Al K	4.17	3.50
Si K	12.13	9.78
KK	4.09	2.37
Zr L	9.20	2.28
Ba L	11.79	1.94
Totals	100.00	



grey

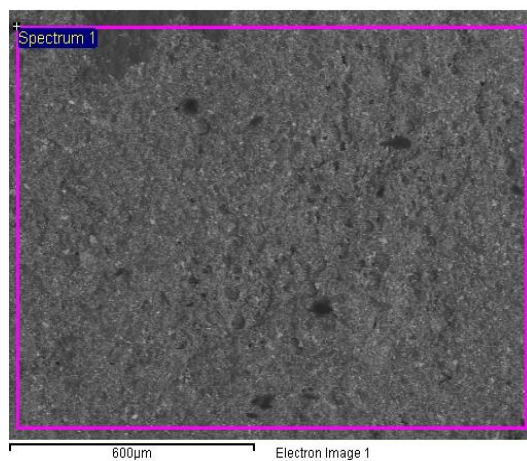
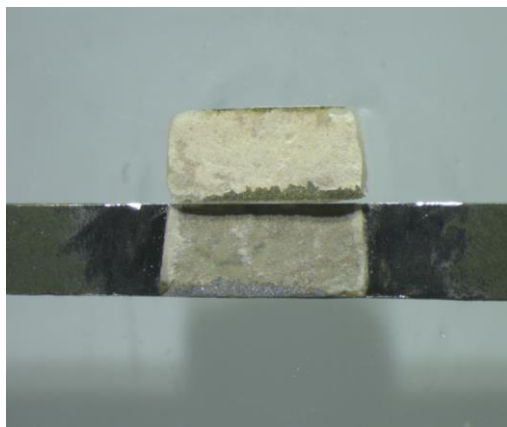
Element	Weight%	Atomic%
O K	40.56	65.31
Al K	10.55	10.08
Si K	8.62	7.91
KK	2.20	1.45
Cr K	7.17	3.55
Fe K	5.13	2.36
Zn K	18.44	7.27
Zr L	7.34	2.07
Totals	100.00	



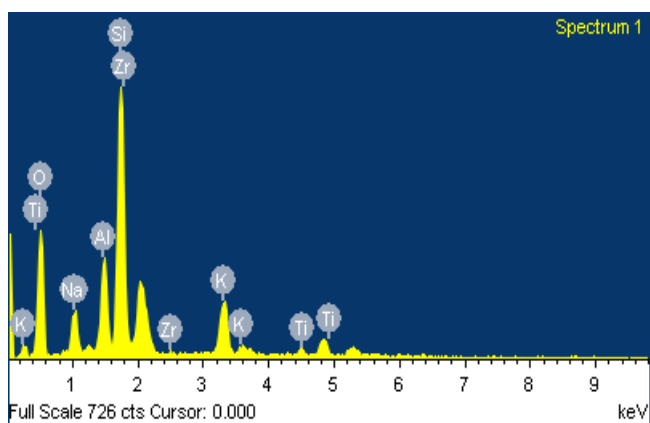
dark

Element	Weight%	Atomic%
O K	46.17	62.70
Na K	7.88	7.44
Al K	9.20	7.41
Si K	22.25	17.22
KK	6.02	3.34
Zr L	6.82	1.62
Ba L	1.67	0.26
Totals	100.00	

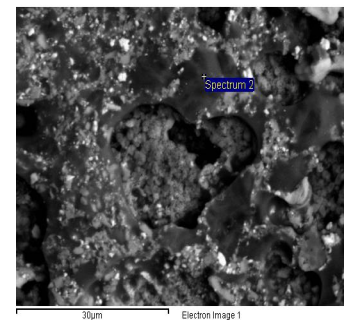
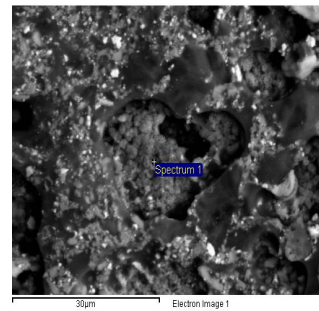
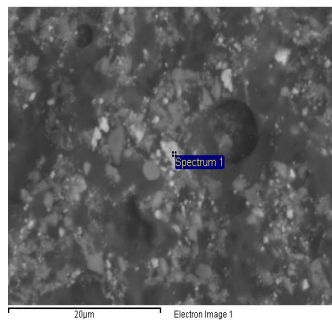
Εικόνα 16. Ανάλυση στοιχείων διαφορετικής φωτεινότητας περιοχών του θραυσμένου δοκιμίου χυτού



Element	Weight%	Atomic%
O K	45.52	65.18
Na K	4.92	4.91
Al K	6.59	5.60
Si K	19.83	16.17
KK	6.24	3.65
Ti K	1.12	0.53
Zr L	15.79	3.96
Totals	100.00	



Εικόνα 17 : Ανάλυση στοιχείων θραυσμένου δοκιμίου κοπής



white

Element	Weight%	Atomic%
O K	47.01	65.78
F K	6.77	7.98
Na K	5.01	4.88
Al K	4.77	3.96
Si K	13.83	11.02
K K	3.66	2.09
Fe K	0.97	0.39
Ni K	0.32	0.12
Cu K	0.23	0.08
Zr L	10.38	2.55
Ba L	7.07	1.15
Totals	100.00	

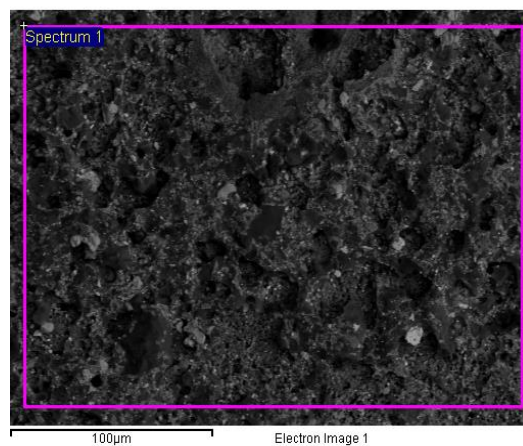
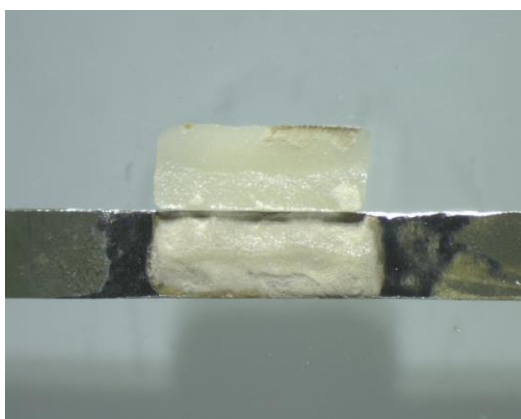
grey

Element	Weight%	Atomic%
O K	43.80	67.61
Na K	2.59	2.78
Al K	3.91	3.58
Si K	7.88	6.93
K K	2.50	1.58
Ti K	24.56	12.66
Fe K	3.29	1.46
Zn K	2.76	1.04
Zr L	8.72	2.36
Totals	100.00	

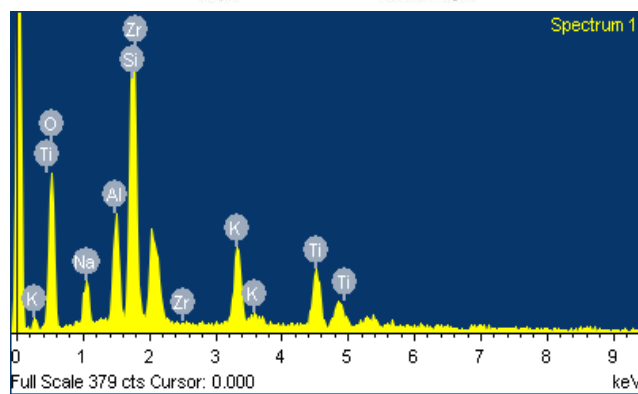
dark

Element	Weight%	Atomic%
O K	49.99	66.12
Na K	2.30	2.11
Mg K	0.36	0.31
Al K	9.24	7.24
Si K	22.18	16.71
K K	11.55	6.25
Ti K	1.10	0.48
Zr L	3.29	0.76
Totals	100.00	

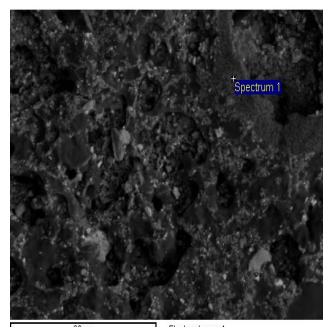
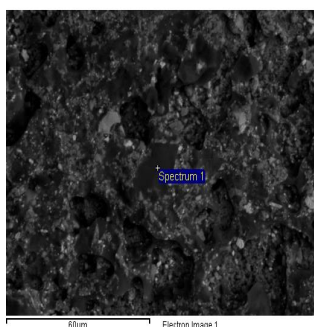
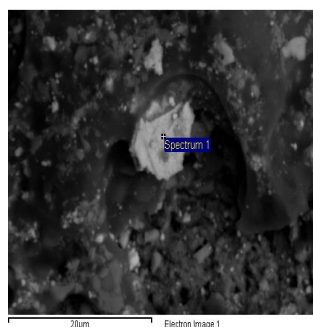
Εικόνα 18. Ανάλυση στοιχείων διαφορετικής φωτεινότητας περιοχών του θραυσμένου δοκιμίου κοπής



Element	Weight%	Atomic%
O K	47.15	67.96
Na K	3.92	3.93
Al K	5.38	4.59
Si K	15.50	12.72
K K	6.00	3.54
Ti K	7.35	3.54
Zr L	14.71	3.72
Totals	100.00	



Εικόνα 19. Ανάλυση στοιχείων θραυσμένου δοκιμίου τεχνικής μαλακού μετάλλου



white

Element	Weight%	Atomic%
O K	64.01	81.78
Na K	4.66	4.14
Al K	2.60	1.97
Si K	8.37	6.09
K K	2.19	1.15
Ti K	4.18	1.79
Ni K	-0.15	-0.05
Cu K	-0.36	-0.12
Zr L	14.49	3.25
Totals	100.00	

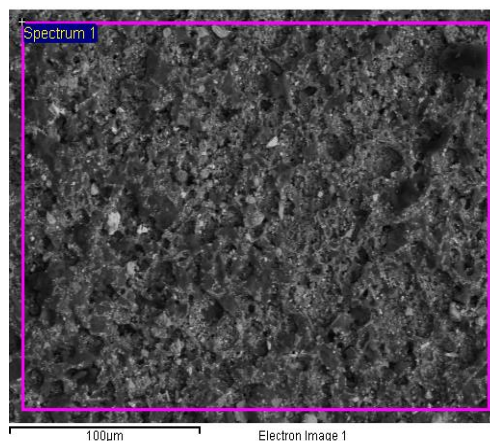
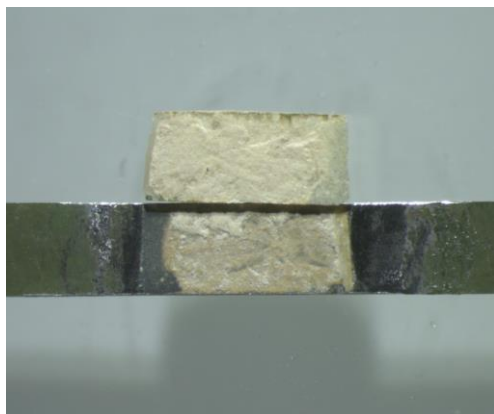
grey

Element	Weight%	Atomic%
O K	46.35	62.15
Na K	7.02	6.55
Al K	10.23	8.13
Si K	22.50	17.18
K K	6.65	3.65
Ca K	0.77	0.41
Ti K	1.87	0.84
Zr L	4.61	1.08
Totals	100.00	

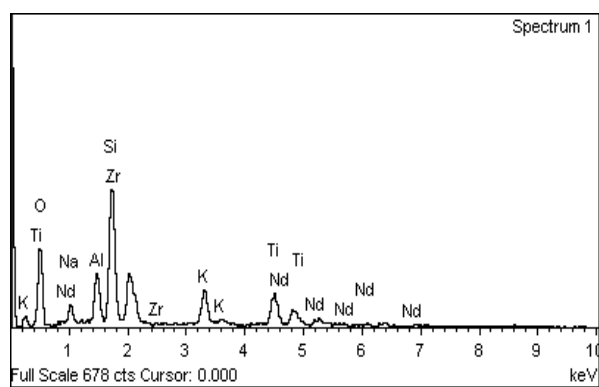
dark

Element	Weight%	Atomic%
O K	49.32	71.85
Na K	3.76	3.81
Al K	3.58	3.09
Si K	6.59	5.47
K K	2.46	1.47
Ti K	24.67	12.00
Zr L	7.20	1.84
Sn L	2.42	0.47
Totals	100.00	

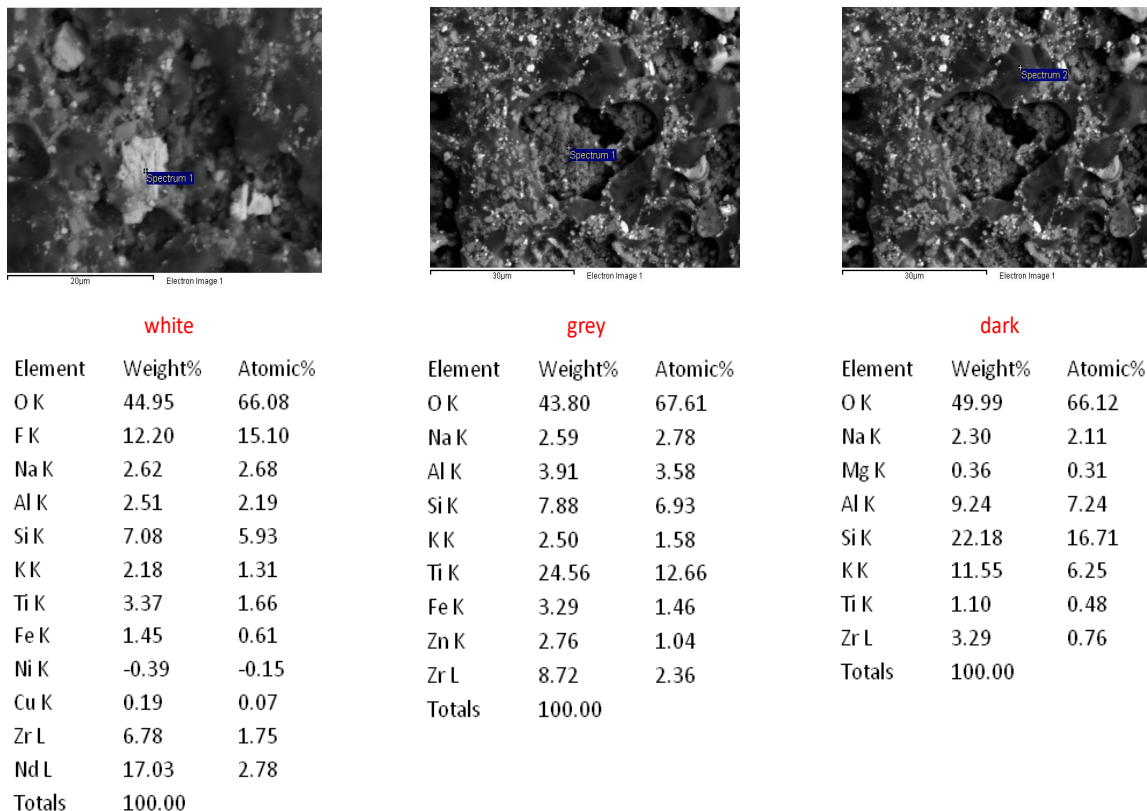
Εικόνα 20. Ανάλυση στοιχείων διαφορετικής φωτεινότητας περιοχών του θραυσμένου δοκιμίου τεχνικής ευκατργαστου μετάλλου



Element	Weight%	Atomic%
O K	46.66	68.66
Na K	3.18	3.26
Al K	5.25	4.58
Si K	14.71	12.33
K K	5.27	3.17
Ti K	7.64	3.76
Zr L	14.89	3.84
Nd L	2.40	0.39
Totals	100.00	



Εικόνα 21. Ανάλυση στοιχείων θραυσμένου δοκιμίου σύντηξης



Εικόνα 22. Ανάλυση στοιχείων διαφορετικής φωτεινότητας περιοχών του θραυσμένου δοκιμίου σύντηξης

Τα αποτελέσματα από την XRD ανάλυση σε αρχικά μεταλλικά υποστρώματα (ακατέργαστα), σε μηχανικά κατεργασμένα και έπειτα από το στάδιο της όπτισης των χρησιμοποιημένων κραμάτων της εργασίας παρουσιάζονται στις εικόνες 23, 24, 25 και 26.

Η X-Ray ανάλυση του κράματος Co-Cr για τα χυτά παρουσιάζεται στην εικόνα 23.

Στα αρχικά μεταλλικά υποστρώματα υπάρχει μία επικρατούσα φάση, η οποία ανήκει στο κυβικό χωροκεντρωμένο μεταλλογραφικό σύστημα του χρωμίου (Cr-bcc). Το κυβικό εδροκεντρωμένο μεταλλογραφικό σύστημα του χρωμίου – κοβαλτίου (Co-Cr-fcc) είναι επίσης παρόν σε μικρές ποσότητες.

Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η επιφάνεια είναι κυρίως πλούσια σε στρώμα χρωμίου. Οι μετρήσεις του μηχανικά επεξεργασμένου μεταλλικού υποστρώματος, δείχνουν κάποια "πολλαπλά και μικρής έντασης σήματα", μαζί με

κορυφές μειωμένης έντασης. Αυτό θα μπορούσε να συσχετιστεί με μία αυξημένη κρυσταλλικότητα, με αυξημένο μέγεθος κόκκων. Οι φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα μηχανικά κατεργασμένα υποστρώματα, είναι ίδιες με αυτές των αρχικών υποστρωμάτων. Ωστόσο, εμφανίζεται και μία νέα ένδειξη, που αντιπροσωπεύει την κυβική εδροκεντρωμένη φάση του Co-Cr-fcc, υποδεικνύοντας ότι η φάση αυτή είναι παρούσα σε υψηλότερα ποσοστά από ότι στα αρχικά υποστρώματα.

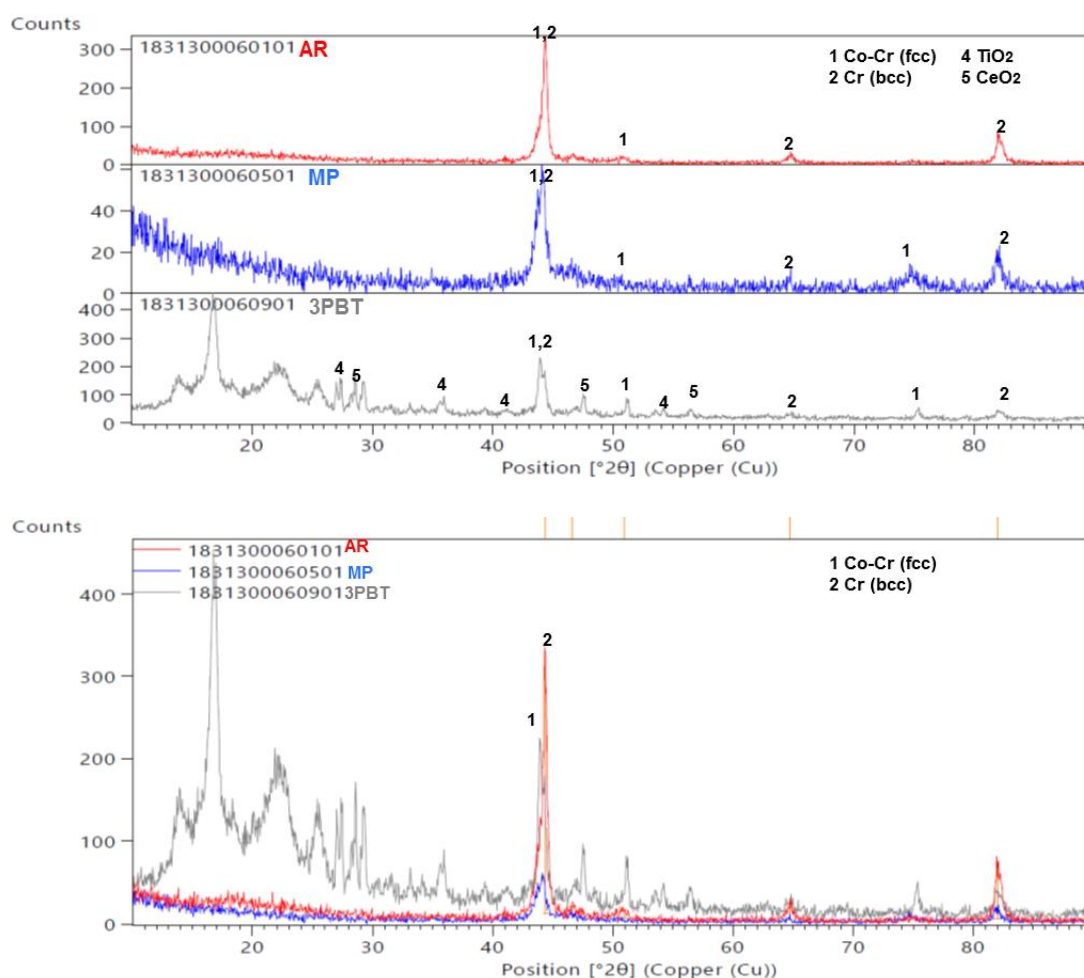
Μετά την κάμψη τριών σημείων, η σχετική παρουσία του Cr-fcc και του Co-Cr-fcc άλλαξε και η φάση Co-Cr-fcc έγινε η κύρια. Εκτός αυτού, στην οπτηθείσα αδιαφάνεια ανιχνεύθηκαν και TiO₂ και CeO₂. Η παρουσία του Co-Cr-fcc δεν μπορεί να παραληφθεί γιατί οι κορυφές της εμφανίζονται στο ίδιο σημείο με τα πρόσθετα της αδιαφανούς πορσελάνης.

Οι αναλύσεις XRD του κράματος Co-Cr, που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνική της κοπής, παρουσιάζονται στην εικόνα 24. Όπως και στην χύτευση, στα αρχικά υποστρώματα υπάρχει επικράτηση της φάσης Cr-bcc, η οποία ταιριάζει με την Co-Cr-fcc και φαίνεται ότι η φάση αυτή είναι επίσης παρούσα σε μικρότερες αναλογίες. Μετά την μηχανική κατεργασία των υποστρωμάτων, παρουσιάζονται και οι δύο φάσεις Co-Cr-fcc και Cr-hcp (μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική φάση), οι οποίες σχετίζονται με το θερμοκρασιακό διάστημα όπτησης της πορσελάνης. Η φάση Cr-bcc, έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Μετά την κάμψη τριών σημείων, το υπόστρωμα παρουσιάζει τις Co-Cr-fcc και Cr-bcc φάσεις καθώς επίσης και TiO₂ και CeO₂ αλλά όχι Co-Cr-hcp φάση.

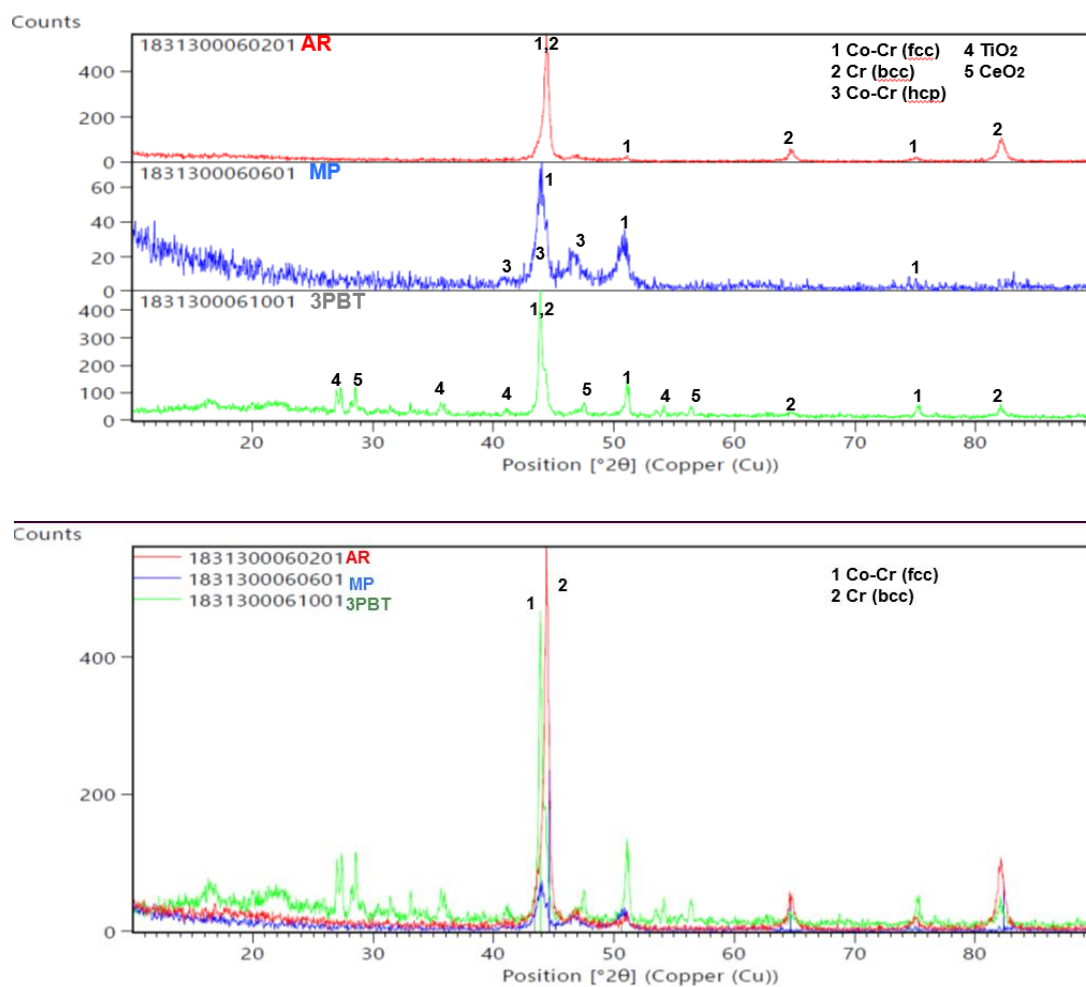
Τα διαγράμματα που καταγράφηκαν από κράματα Co-Cr για την κοπή "ευκατέργαστου μετάλλου", εμπεριέχονται στην εικόνα 25. Η κύρια φάση αντιστοιχεί σε φάση Cr-bcc ενώ μπορεί επίσης να ανιχνευθεί μια ελάχιστη φάση Cr-hcp. Στο μηχανικά επεξεργασμένο, ωστόσο, η φάση Cr-bcc έχει ελάχιστη παρουσία και η κύρια φάση είναι Co-Cr-fcc. Μετά την όπτηση της πορσελάνης και την κάμψη τριών σημείων παρουσιάζεται υψηλότερη παρουσία της φάσης Co-hcp από την Co-fcc, υποδηλώνοντας ότι η επιφανειακή επεξεργασία, βοηθά αυτόν τον μετασχηματισμό να αυξήσει το ποσοστό της φάσης Co-hcp.

Διαγράμματα που καταγράφονται από κράματα Co-Cr για την τεχνική της σύντηξης βρίσκονται στην εικόνα 26. Το αρχικό μεταλλικό υπόστρωμα σύντηξης, παρουσιάζει

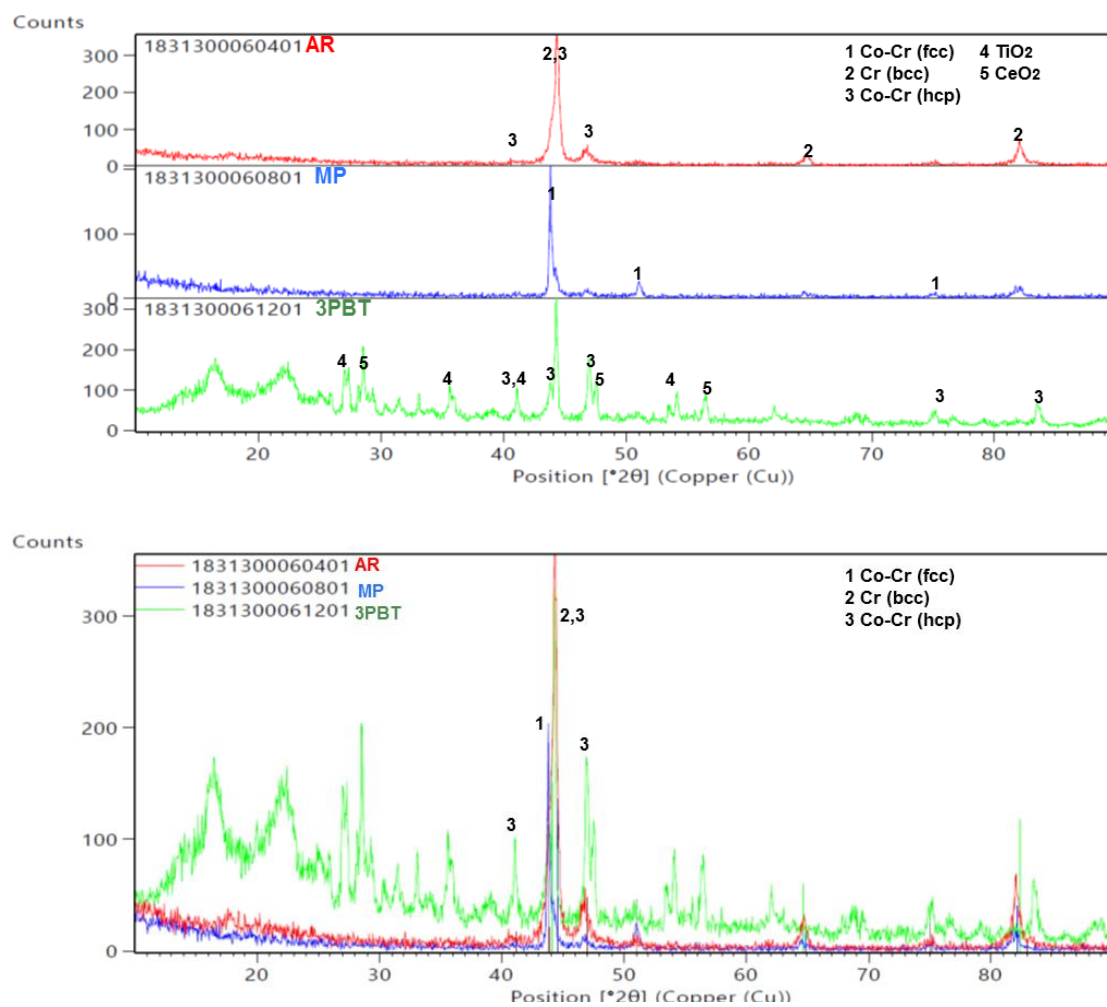
τις ίδιες φάσεις όπως στην χύτευση και στην κοπή, αλλά στην σύντηξη η παρουσία της φάσης Co-Cr-hcp δεν μπορεί να παραβλεφθεί. Το μηχανικώς επεξεργασμένο μεταλλικό υπόστρωμα παρουσιάζει τις ίδιες φάσεις με το αρχικό, αλλά η αναλογία του Co-Cr είναι υψηλότερη. Μετά την όπτηση της πορσελάνης και την κάμψη τριών σημείων δεν παρουσιάζουν περισσότερη φάση Cr-bcc και η Co-Cr-hcp είναι δύσκολο να ανιχνευθεί ενώ η πλειονότητα της φάσης είναι η Co-Cr-fcc. Τα TiO₂ και CeO₂ ανιχνεύονται σαφώς όπως και στα προηγούμενα μετά την όπτηση της πορσελάνης και τη κάμψη τριών σημείων που έχουν αναλυθεί.



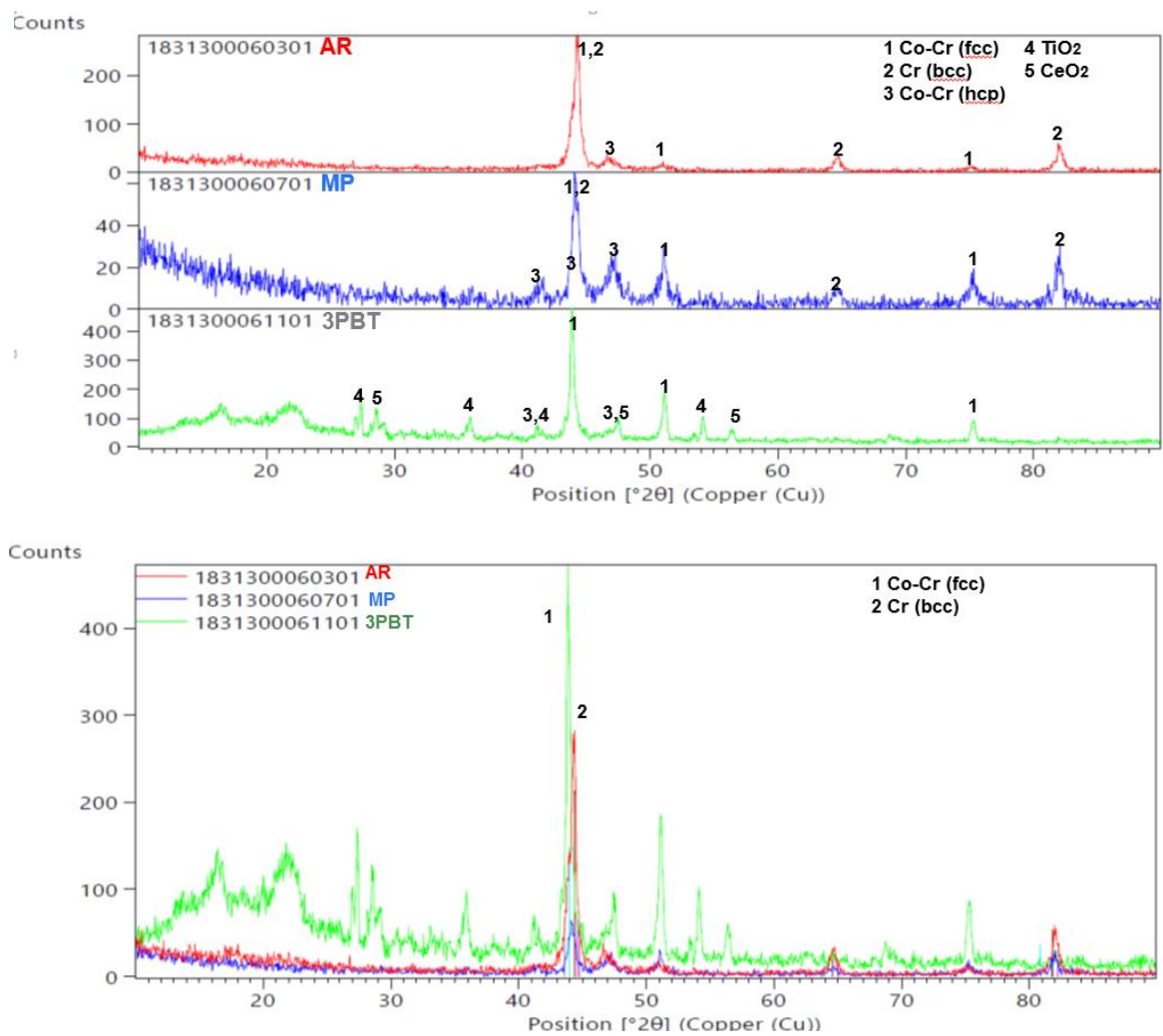
Εικόνα 23. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD δοκιμίων χύτευσης



Εικόνα 24. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD δοκιμίων κοπής



Εικόνα 25. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD δοκιμίων μαλακής κοπής



Εικόνα 26. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD δοκιμίων σύντηξης

Συζήτηση

Κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας διαπιστώθηκε ότι, δεν καταγράφεται στατιστικά σημαντική διαφορά σχετικά με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ των τεσσάρων τεχνικών κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων, ενώ η αστοχία του δεσμού των μεταλλοκεραμικών δοκιμών ήταν συνεκτικού τύπου.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, επιτελέστηκαν πολλές εργαστηριακές δοκιμασίες σχετικά με τον έλεγχο της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού (Akona T. και συν 2008, Hussaini AI. και συν 2005, Kaleli N. και συν 2017). Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης ISO 9693, η μέθοδος κάμψης τριών σημείων, όπου οι τάσεις αναλύονται σε διατμητικές και εφελκυστικές, είναι η πιο διαδεδομένη για την διαπίστωση του μεταλλοκεραμικού δεσμού (McLean 1983, Pröbster και συν 1996, International Organization for Standardization 9693 1999). Η μέθοδος αυτή εμφανίζεται να είναι η κυριότερη σχετικά με τον έλεγχο μίας τέτοιας μελέτης καθώς δείχνει περισσότερα κοινά στοιχεία από άλλες τεχνικές σχετικά με την ανάπτυξη των τάσεων στη διεπιφάνεια του κεραμικού υλικού με το μεταλλικό υπόστρωμα (Ren Xiao-Wei και συν 2016, Schweitzer M.D. και συν 2005, Tamac E. και συν 2014, Wang H. και συν 2016) . Σχετικά με την διαδικασία ελέγχου σε *in vitro* μελέτες για την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού η μέθοδος εφαρμογής κάμψης τριών σημείων προσπαθεί να προσεγγίσει τις πραγματικές συνθήκες κατά τις οποίες εφαρμόζονται (κατά προσέγγιση) τα μασητικά φορτία χωρίς όμως να υπάρχουν εναλλαγές (το φορτίο εφαρμόζεται σταθερά σε συνάρτηση με τον χρόνο) και ο παράγοντας του στοματικού περιβάλλοντος όπως είναι η υγρασία, το pH όσο και οι διαφορετικές θερμοκρασίες και οι διατροφικές ανήθειες οι οποίες διαφέρουν σε κάθε άνθρωπο (Stawarczyk B. και συν 2014, Atluri K.R. και συν 2014, Bae E.J. και συν 2015, Blatz M.B. και συν 2004, Olveti E. και συν 1993). Γενικεύοντας μία διαδικασία δοκιμής της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού *in vitro* θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και η σχετική εφαρμογή μεταβαλλόμενων δυνάμεων και κατευθύνσεων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες από αυτές των εργαστηριακών δοκιμών σε δοκίμια που να προσμοιάζουν γεωμετρικά με τις προσθετικές κατασκευές (International Organization for Standardization 22674 First & Second ed. 2016, International Organization for Standardization 22674 1998). Η πραγματοποίηση εργαστηριακών ελέγχων με την διαδικασία κάμψης τριών σημείων δίνει παρ'όλα αυτά, αποτελέσματα τα οποία

αποτελούν σαφή ένδειξη σχετικά με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού και προοιμιά την συμπεριφορά των κατασκευών κατά τα κλινικά στάδια (Li J.M. και συν 2014, Tamim H. και συν 2014, Viennot S. και συν 2006).

Κατά τη δοκιμασία κάμψης τριών σημείων, στο τμήμα του δοκιμίου στο οποίο εφαρμόζεται η δύναμη συντελείται θλίψη, ενώ στην πλευρά του δοκιμίου όπου έχει επιτεθεί η κεραμική μάζα καθορισμένου πάχους επιτελείται εφελκυσμός και τα άκρα του δοκιμίου βρίσκονται σε κατάσταση διάτμησης (Graig 1989, 1993, 1997, Δημητριάδης Κ. 2015, Ηλιάδης Θ. και συν 2006, Καφούσιας Ν. 1986). Η ενέργεια η οποία δημιουργείται αναπτύσσεται με τη τάση λόγω της σταθερής δύναμης στην επιφάνεια, ως προς ένα μέρος, κατανέμεται για την κάμψη του κεραμικού υλικού, ενώ άλλο μέρος για την κάμψη του μεταλλικού υποστρώματος και το υπόλοιπο μετατρέπεται σε τριβή (Ηλιάδης Θ. Carek A, Babic J.Z, Schauperl Z, Badel T. Mechanical properties of Co-Cr alloys for metal base framework. International Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry. 2011, 2006, Graig και συν 2000, Carek A. και συν 2011).

Συνεπώς, οι αντοχές στη κάμψη του κεραμικού υλικού (θραύση) και του μεταλλικού υποστρώματος (παραμόρφωση) να είναι μεγαλύτερες σχετικά με την αντοχή του δεσμού σύνδεσης. Η αντοχή σύνδεσης των δύο υλικών μεταλλοκεραμικής δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το ελάχιστο αποδεκτό όριο των 25MPa για να χαρακτηριστεί επιτυχές, όπως ορίζει το ISO 9693, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής.

Υπήρξε στατιστικά μη σημαντική διαφορά αποτελεσμάτων σχετικά με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού, στα οποία ευνοούνται ελαφρώς τα αποτελέσματα της ομάδας με το μεταλλικό υπόστρωμα κοπής, ενώ ακολουθούν οι ομάδες με μεθόδους κατασκευής χύτευσης, σύντηξης και μαλακής κοπής, χωρίς να εμφανίζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Η τοποθέτηση της ομάδας των χυτών στην δεύτερη θέση κατάταξης πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη διάσπαρτου πορώδους των μεταλλικών υποστρωμάτων, αυξάνοντας την τιμή της διατμητικής αντοχής του δεσμού.

Έπειτα από έλεγχο σε στερεοσκοπικό μικροσκόπιο προσδιορίστηκε ο συνεκτικός τύπος αστοχίας των δοκιμίων, ενώ με το SEM εντοπίστηκαν όλες οι ενώσεις του μεταλλοκεραμικού δεσμού, επιβεβαιώνοντας την στοχία συνεκτικού τύπου,

εμφανίζοντας παράγοντες κεραμικής μάζας (Si) και στοιχεία από το μεταλλικό υπόστρωμα. Ο ποιοτικός προσδιορισμός κατέδειξε έντονα σημεία συνεκτικού τύπου σε όλη την έκταση της επιφάνειας, αφού κυριαρχούσαν στοιχεία του συγκολλητικού παράγοντα αλλά και κεραμικής μάζας.

Η τεχνική κοπής αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα για αρκετές εφαρμογές χρησιμοποιώντας πλάκες μετάλλου στις οποίες δίνεται εύκολα το επιθυμητό σχήμα της κατασκευής που επιθυμεί ο χειριστής. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν πλάκες Magnum Splendidum με μηχάνημα κοπής της Yenna dent, δίνοντας ικανοποιητικά μεταλλικά υποστρώματα με καλά αποτελέσματα μεταλλοκεραμικού δεσμού στη συνέχεια.

Η τεχνική SLS διαθέτει ένα σύνολο πλεονεκτημάτων (Van Noort 2012, Takaichi και συν 2013, Jabbari και συν 2014, Koutsoukis και συν 2014), έχοντας εφαρμογή σχεδόν σε όλες τις ιατρικές ειδικότητες που χρησιμοποιούνται οι βιοκατασκευές. Ο όρος SLS στη υπάρχουσα βιβλιογραφία όμως έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται κυρίως για μη-μεταλλικά υλικά (πολυμερή και κεραμικά υλικά), ενώ για μεταλλικά υλικά χρησιμοποιείται ο όρος DMLS (Direct Metal Laser Sintering) ή SLM (Selective Laser Melting) ανεξάρτητα από άλλες βιβλιογραφίες (Van Noort 2012, Koutsoukis και συν 2014). Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τα μεταλλικά υποστρώματα της ομάδας ελέγχου χρησιμοποιείται ο όρος DMLS, αφού η κατασκευή τους πραγματοποιήθηκε σε μηχανήματα της εταιρείας Cusing Lab.

Η τεχνική του ευκατέργαστου μετάλλου βασίζεται στην πρωτοπορία τόσο των υλικών της όσο και στα μηχανήματα της Amman Girbach, δίνοντας τη δυνατότητα κατασκευής εργασιών μεγάλης γκάμας αλλά και ικανοποιητικά αποτελέσματα στην προκειμένη περίπτωση, σχετικά με τον μεταλλοκεραμικό δεσμό.

Η αντοχή των προσθετικών αποκαταστάσεων είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες για την εξασφάλιση της μακροβιότητας της κατασκευής στο στοματικό περιβάλλον (μεταβολή θερμοκρασίας, μεταβολή pH, χημικές μεταβολές) και ιδιότερα στις τάσεις που αναπτύσσονται στις οδοντιατρικές αποκαταστάσεις κατά την άσκηση των μασητικών φορτίων. Για τους λόγους αυτούς θα πρέπει να επιλέγονται τα κατάλληλα υλικά και οι τεχνικές έτσι ώστε μπορεί η τελική κατασκευή να ανταπεξέλθει στις ανάγκες για τις οποίες προορίζεται, με καλή πρόγνωση σε βάθος χρόνου.

Αρκετοί ήταν εκείνοι που διερεύνησαν τη δομή, τις μηχανικές ιδιότητες, την επιφανειακή τραχύτητα αλλά και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οδοντιατρικών κραμάτων Co-Cr που παρήχθησαν με διάφορες τεχνικές, όπως οι παρπάνω που προαναφέραμε (Jabbari και συν (2014), Takaichi και συν (2013)) την τεχνική SLM. Πιο συγκεκριμένα οι Jabbari και συν (2014) χρησιμοποίησαν ακτινοβολία ακτίνων-X για το εσωτερικό πορώδες κραμάτων Co-Cr στη μεταλλοκεραμική σε δοκίμια που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χύτευσης, με κοπή CAD/CAM και με την τεχνική SLM, εντοπίζοντας αυξημένο εσωτερικό πορώδες μόνο στα χυτά. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι τα υποστρώματα που κατασκευάστηκαν με την τεχνική SLM έδειξαν στατιστικά μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας συγκριτικά με τις δύο άλλες τεχνικές. Κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας εντοπίστηκε διάσπαρτο μικροπορώδες στα μεταλλικά υποστρώματα των χυτών.

Σύμφωνα με τους Takaichi και συν (2013), σχετικά με τη μικροδομή κράματος Co-29Cr-6Mo και έπειτα από ακτινοβόληση με διαφορετικής έντασης ακτίνες laser παρατηρήθηκε πυκνή πυροσυσσωμάτωση όταν η ενέργεια του laser ήταν μεγαλύτερη από 400 Jmm^{-3} ενώ πορώδεις δομές παρατηρήθηκαν όταν η ενέργεια ήταν χαμηλότερη από 150 Jmm^{-3} . Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν και με τα ευρήματα της παρούσης εργασίας, αφού στα δοκίμια που παρήχθησαν με την τεχνική DMLS δεν βρέθηκε πορώδες. Οι μηχανικές ιδιότητες της αντοχής σε εφελκυσμό και η εκατοστιαία επιμήκυνση της τεχνικής SLM, παρουσίασαν υψηλότερες τιμές από κράμα που προέκυψε με χύτευση.

Οι Akona και συν (2008) συνέκριναν την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού καρμάτων Co-Cr εφαρμόζοντας διατμητικά φορτία. Ο έλεγχος έγινε όταν το μεταλλικό υπόστρωμα προέκυψε από χύτευση και την τεχνική SLS. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αντοχές του μεταλλοκεραμικού δεσμού δεν υπολείπονται όταν το μεταλλικό υπόστρωμα κατασκευάζεται με την τεχνική SLS ($67 \pm 15 \text{ MPa}$) από ότι όταν είναι χυτό ($73 \pm 14 \text{ MPa}$). Την ίδια μέθοδο χρησιμοποίησαν και οι Liu και συν (2014), μεταξύ μεταλλικών υποστρωμάτων κράματος Co-Cr κατασκευασμένων με την τεχνική χύτευσης και την τεχνική SLM καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τεχνικών, επίσης με χαμηλότερες τιμές αντοχής μεταλλοκεραμικού δεσμού στην ομάδα των μεταλλικών υποστρωμάτων κατασκευασμένων με την τεχνική SLM (30.94 ± 5.98

MPa) συγκριτικά με τα μεταλλικά υποστρώματα κατασκευασμένων με την τεχνική χύτευσης (33.11 ± 4.98 MPa).

Στις εργασίες όπου σαν μέθοδος αξιολόγησης του μεταλλοκεραμικού δεσμού χρησιμοποιήθηκε η κάμψη τριών σημείων με βάση την προδιαγραφή του ISO 9693 δεν καταγράφηκε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ δοκιμίων με την τεχνική DMLS/SLM. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά της παρούσης μελέτης σχετικά με την τιμή αντοχής του δεσμού, ενώ με μια ομάδα ερευνητών συμπίπτουν και οι απόλυτες τιμές αστοχίας και οι διαφορές στις απόλυτες τιμές αστοχίας πιθανότητα να οφείλονται στις διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων υλικών (κράματα, πορσελάνη).

Πιο συγκεκριμένα οι Xiang και συν (2012) συνέκριναν την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού, μεταξύ 20 μεταλλικών υποστρωμάτων Co-Cr, 10 από τα οποία κατασκευάστηκαν με την τεχνική χύτευσης ενώ τα υπόλοιπα 10 είχαν κατασκευαστεί με την τεχνική SLM. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι δεν υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά στην αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού, και οι τιμές για την τεχνική χύτευσης ήταν 43 ± 4 MPa ενώ για την τεχνική SLM 44 ± 5 MPa.

Σε άλλη ομάδα ερευνητών, οι Wu και συν (2014), η σύγκριση μεταξύ δυο ομάδων έδειξε τιμές αντοχής για μεταλλικά υποστρώματα κατασκευασμένων με την τεχνική SLM $55,78 \pm 3,02$ MPa και για μεταλλικά υποστρώματα κατασκευασμένων με την τεχνική χύτευσης $54,17 \pm 4,96$ MPa.

Ερευνητές της ομάδας, Bae και συν (2014), συγκρίνοντας την αντοχή μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ υποστρωμάτων κατασκευασμένων με την τεχνική SLS και της χύτευσης, οι τιμές που κατέγραψαν, ήταν υψηλότερες για τα υποστρώματα κατασκευασμένων με την τεχνική SLS (50,60 MPa) σχετικά με αυτές της τεχνικής χύτευσης (46,29 MPa), χωρίς καμία στατιστική σημαντική διαφορά.

Οι Bae και συν (2015), χρησιμοποιώντας πέντε κεραμικές επικαλύψεις διαφορετικών τιμών συντελεστή θερμικής διαστολής, πραγματοποίησαν συγκριτική μελέτη αντοχής μεταλλοκεραμικού δεσμού με μεταλλικά υποστρώματα κατασκευασμένα με την τεχνική SLS, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως δεν παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στην αντοχή δεσμού.

Οι Liu και συν (2013) κατέγραψαν τιμές αντοχής του δεσμού που κυμάνθηκαν για την ομάδα χύτευσης 33.45 ± 2.34 MPa και για την ομάδα SLM 31.62 ± 2.34 MPa.

Οι Xiang και συν (2012) χρησιμοποίησαν SEM και EDS και διαπίστωσαν την ύπαρξη στοιχείων κεραμικής επικάλυψης και στις δύο ομάδες δοκιμίων, με μεγαλύτερα ποσοστά στοιχείων κεραμικής επικάλυψης να παρουσιάζονται στα δοκίμια κατασκευασμένων με την τεχνική SLM.

Οι Akona και συν (2008) με εφαρμογή διατμητικών φορτίων, διαπίστωσαν μικτό τύπο αστοχίας στα δοκίμια κατασκευασμένα με την τεχνική χύτευσης, ενώ στα δοκίμια κατασκευασμένα με την τεχνική SLS τα μισά δοκίμια παρουσίασαν μικτού τύπου αστοχία και τα άλλα μισά συγκολλητικό τύπο αστοχία. Τα αποτελέσματα αυτά δεν συμφωνούν πλήρως με τα ευρήματα της παρούσης εργασίας, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική τεχνική ελέγχου μεταλλοκεραμικού δεσμού.

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που θα μπορούσαν να προκύψουν από την παρούσα εργασία είναι τα παρακάτω:

Τα μεταλλικά υποστρώματα που κατασκευάστηκαν από κράμα Co-Cr με τις τεχνικές της χύτευσης, της κοπής, της κοπής ευκατέργαστου μετάλλου και της σύντηξης παρουσιάστηκαν ως συμπαγή μετά τον ακτινογραφικό έλεγχο, εκτός από την ομάδα των χυτών όπου διακρινόταν διάσπαρτο μικροπορώδες σε λιγοστά σημεία.

Το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμών προέκυψε με παρόμοιες τιμές ανάμεσα στις ομάδες, έπειτα από τις απαιτούμενες μετρήσεις.

Ο μεταλλοκεραμικός δεσμός των δοκιμών ανάμεσα στις εξεταζόμενες ομάδες, έπειτα από την κάμψη τριών σημείων παρουσιάστηκε ικανοποιητικός και ο τύπος αστοχίας χαρακτηρίστηκε ως συνεκτικού τύπου.

Δεν διακρίνονται στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές τεχνικές κατασκευής μεταλλικών υποστρωμάτων σχετικά με τον μεταλλοκεραμικό δεσμό.

Οι αναλύσεις XRD παρουσιάζουν διαφορές στην κρυσταλλικότητα των δοκιμών κατά τα διαφορετικά στάδια δοκιμών στην κάθε ομάδα ξεχωριστά.

Οι σύγχρονες μέθοδοι κατασκευών μεταλλικών υποστρωμάτων δεν κατέδειξαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με την παραδοσιακή τεχνική κατασκευής, με τη μόνη διάκριση να γίνεται στον χρόνο κατασκευής όπου κατά την χύτευση ενδέχεται να είναι η διαδικασία ελάχιστα πιο χρονοβόρα και να απαιτείται η παρουσία του τεχνίτη σχεδόν σε όλα τα στάδια της διαδικασίας.

Περίληψη

Συγκριτική μελέτη της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού, μεταξύ οδοντιατρικής πορσελάνης αστρίων και κραμάτων Co-Cr, με διαφορετικές τεχνικές κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων.

Εισαγωγή

Οι νέες τεχνολογίες, επιδιώκουν να απλοποιήσουν τα εργαστηριακά στάδια επιχειρώντας να προσφέρουν γρήγορη κατασκευή, υψηλή ακρίβεια διαστάσεων, υψηλή ακρίβεια στην εφαρμογή και χαμηλό κόστος. Οι μεταλλοκεραμικές ακίνητες προσθετικές εργασίες παραμένουν ακόμη στις μέρες μας από τις πιο δημοφιλείς προσθετικές εργασίες. Τα πλεονεκτήματα των κατασκευών αυτών είναι η αισθητική και η αντοχή, η οποία, διασφαλίζει την μακροβιότητα αυτών των εργασιών κάτω από της μασητικές δυνάμεις και σχετίζεται άμεσα με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού. Τα μεταλλικά υποστρώματα κατασκευάζονται με την χύτευση των οδοντιατρικών κραμάτων, όμως τα τελευταία χρόνια, οι νέες τεχνολογίες προσέφεραν εναλλακτικές λύσεις χρησιμοποιώντας αφαιρετικές ή προσθετικές τεχνικές (κοπής ή σύντηξης), οι οποίες καθοδηγούνται από προγράμματα ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η εισαγωγή αυτών των τεχνικών στην καθημερινή εργαστηριακή και κλινική πράξη, οδήγησε σε έρευνες σχετικά με την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού. Πολλοί ερευνητές δημοσίευσαν άρθρα, τα οποία αφορούσαν την εφαρμογή αυτών των τεχνικών όπου χρησιμοποιούνται κυρίως κράματα κοβαλτίου χρωμίου και εξετάζονται διάφοροι παράγοντες, οι οποίοι αφορούν τον μεταλλοκεραμικό δεσμό. Έχουν ήδη δημοσιευθεί αποτελέσματα, τα οποία ερευνούν την αντοχή αυτού του δεσμού, εξετάζοντας διάφορες παραμέτρους, όπως αλλαγές στην μικροδομή των χρησιμοποιούμενων κραμάτων κάτω από διαφορετικές θερμικές κατεργασίες, κ. α..

Η χρήση διαφορετικών τεχνικών όπως της κοπής, της σύντηξης και της πυροσυσσωμάτωσης, οδηγούν στην κατασκευή των οδοντιατρικών προσθετικών αποκαταστάσεων με τα ίδια άρτια αποτελέσματα και πλεονεκτήματα της χύτευσης, απλοποιώντας όμως τα ενδιάμεσα στάδια και την τεχνική. Η έλλειψη αρκετής

τεκμηρίωσης για την αποτελεσματικότητα των εφαρμογών αυτών συγκριτικά με την μέθοδο χύτευσης, στην αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού οδήγησε στην διεκπεραίωση αυτής της έρευνας.

Σκοπός

Στην ερευνητική αυτή σκοπός είναι η διερεύνηση της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ οδοντιατρικού κράματος Co-Cr και οδοντιατρικής πορσελάνης αστρίου όταν για την κατασκευή του μεταλλικού υποστρώματος χρησιμοποιούνται οι τεχνικές M, SM και DMLS συγκριτικά με την πατροπαράδοτη τεχνική χύτευσης.

Υλικά και μέθοδοι

Για τον έλεγχο του μεταλλοκεραμικού δεσμού κατασκευάστηκαν 40 μεταλλικά υποστρώματα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζει το ISO 9693, τα οποία χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες: την ομάδα αναφοράς, τα μεταλλικά υποστρώματα της οποίας κατασκευάστηκαν με την τεχνική χύτευσης από κράμα βασικού μετάλλου Co-Cr και τις ομάδες ελέγχου, τα μεταλλικά υποστρώματα των οποίων κατασκευάστηκαν με την τεχνική της Milling, Soft Milling και DMLS από κράμα βασικού μετάλλου Co-Cr. Με βάση την ίδια προδιαγραφή κατασκευάστηκαν από κάθε τεχνική κατασκευής 4 μεταλλικά υποστρώματα, προκειμένου να ελεγχθεί το μέτρο ελαστικότητάς τους. Η κεραμική μάζα που τοποθετήθηκε στα μεταλλικά υποστρώματα σύμφωνα με τις διαστάσεις που ορίζει το ISO 9693, ήταν της Noritake, EX-3. Στη συνέχεια, αφού πραγματοποιήθηκε ακτινογραφικός έλεγχος των μεταλλικών υποστρωμάτων της κάθε ομάδας για τη διαπίστωση του εσωτερικού πορώδους, ακολούθησε η δοκιμασία κάμψης τριών σημείων τόσο για τον έλεγχο του μέτρου ελαστικότητας των μεταλλικών υποστρωμάτων όσο και για τον έλεγχο του μεταλλοκεραμικού δεσμού, με τη βοήθεια συσκευής μηχανικών δοκιμασιών (Tensometer10, Monsanto, Akron, Ohio, USA). Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμασίας κάμψης τριών σημείων, για τον προσδιορισμό του τύπου αστοχίας των μεταλλοκεραμικών δοκιμιών, τα θραυσθέντα δοκίμια ελέγχθησαν σε οπτικό στερεοσκοπικό μικροσκόπιο (Nikon Eclipse ME600, Japan) σε μεγέθυνση x5. Για τον στοιχειακό χαρακτηρισμό του τύπου της αστοχίας του μεταλλοκεραμικού δεσμού έγινε έλεγχος των θραυσθέντων επιφανειών των δοκιμιών στο μέσο και στα άκρα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Στην έννοια του συνεκτικού τύπου αστοχίας

συμπεριλαμβάνεται η παραμονή στις θραυσθείσες επιφάνειες των στοιχείων του συγκολλητικού παράγοντα και της κεραμικής μάζας, ενώ στην έννοια συγκολλητικού τύπου αστοχίας συμπεριλαμβάνεται η παραμονή των στοιχείων του μεταλλικού υποστρώματος. Για την στατιστική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε one – way ANOVA και με Tukey's post – hoc όπου η τιμή $P < .05$ θεωρείται στατιστικά σημαντική.

Αποτελέσματα

Από τον ακτινογραφικό έλεγχο των μεταλλικών υποστρωμάτων τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της χύτευσης παρουσιάζουν εσωτερικό μικροπορώδες. Στα αποτελέσματα από την δοκιμασία κάμψης τριών σημείων για την διαπίστωση της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού δεν καταγράφηκε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσω τιμών των ομάδων. Ο έλεγχος δοκιμίων στο στερεοσκοπικό μικροσκόπιο αλλά και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε ότι όλα τα δοκίμια παρουσίασαν συνεκτικού τύπου αποτυχία.

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, οι τεχνικές κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων καλύπτουν τα κατώτερα επιτρεπτά όρια αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού των 25 MPa που ορίζει το ISO 9693 και δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντική διαφορά αντοχής δεσμού με μεγαλύτερη τιμή για την τεχνική χύτευσης. Ο τύπος αστοχίας για τις τεχνικές ήταν συνεκτικού τύπου.

Summary

Comparative study of the durability of the metal-ceramic bond between the porcelain and the metal substrate feldspar, cobalt alloys - chromium (Co-Cr), generated by four different manufacturing methods.

Mouchatridi Christina

MSc Thesis

National and Kapodistrian University of Athens

Dental School, Department of Biomaterials

Technological Institution of Athens, Department of Dental Technology

Introduction

New technologies aim to simplify the laboratory stages, aiming to offer fast construction, high dimensional accuracy, high precision in application and low cost. The metal-ceramic prosthetic work still remains the most popular prosthetic work these days. The advantages of these structures are aesthetics and durability, which ensures the longevity of these works under the chewing forces and is directly related to the strength of the metallocceral bond. Metallic substrates are manufactured by casting dental alloys, but in recent years, new technologies have provided alternatives using subtraction or prosthetic techniques (cutting or fusion) driven by computer programs. The introduction of these techniques into daily laboratory and clinical practice has led to researches on the strength of the metalloceramic bond. Many researchers published articles on the application of these techniques where mainly cobalt chromium alloys are used and various factors relating to the metalloceramic bond are examined. Results have been published that investigate the strength of this bond by looking at various parameters such as changes in the microstructure of the alloys used under different heat treatments, The use of different techniques such as cutting, sintering and sintering leads to the construction of dental prosthetic restorations with the same good results and advantages of casting, but simplifying the intermediate stages and technique. The lack of sufficient documentation for the

effectiveness of these applications compared to the casting method, the strength of the metalloceramic bond led to the completion of this research.

Purpose

The purpose of this research is to investigate the strength of the metalloceramic bond between Co-Cr dental alloy and dental porcelain, when M, SM and DMLS techniques are used for the construction of the metal substrate as opposed to the traditional casting technique.

Materials and methods

In order to control the metalloceramic bond, 40 metal substrates were constructed, according to the specifications defined by ISO 9693, which were divided into four groups: the reference group, the metal substrates of which were made by the basic metal alloy casting technique Co-Cr and control groups, the metal substrates of which were made by the technique of Milling, Soft Milling and DMLS from a base metal alloy Co-Cr. Based on the same specification, 4 metal substrates were manufactured from each manufacturing technique in order to check their elastic modulus. The ceramic mass placed on the metal substrates according to the dimensions defined by ISO 9693 was Noritake, EX-3. Subsequently, after radiographic testing of the metal substrates of each group for the determination of the internal porosity, the three-point bending test was followed both for controlling the elastic modulus of the metal substrates and for controlling the metalloceramic bond, by means of a mechanical device (Ten-someter10, Monsanto, Akron, Ohio, USA). After the completion of the three-point bend test, to determine the type of failure of the metal-ceramic tests, the fractured specimens were tested in an optical stereomicroscope (Nikon Eclipse ME600, Japan) in magnification x5. For the elemental characterization of the type of metalloceramic bond failure, the fractured surfaces of the specimens were checked at the middle and at the edges in a SEM scanning electron microscope. The concept of cohesive failure type includes the presence on the broken surfaces of the components of the adhesive agent and the ceramic mass, while the concept of adhesive-type failure includes the retention of the metal substrate elements. For statistical processing, one-way ANOVA and Tukey's post-hoc were used where $P < .05$ is considered statistically significant.

Results

From the radiographic control of the metal substrates, the specimens prepared by the casting technique exhibit an internal microporous. The results of the three-point bending test for determining the metalloceramic bond strength did not show a statistically significant difference between the values of the groups. Testing of specimens in stereoscopic microscopy and electron microscopy showed that all specimens had a coherent type of failure.

Conclusions

The results showed that metal substrates construction techniques meet the 25 MPa metalloceramic bond tolerance limits defined in ISO 9693 and do not show a statistically significant difference in bond strength with a higher value for the casting technique. The type of failure for the techniques was of a coherent type.

Βιβλιογραφία

1. Ανδριτσάκης Π. Δημήτριος. Ακίνητη Επανορθωτική Οδοντιατρική. Σπύρος Ζαχαρόπουλος. 2002.
2. Δημητριάδης Κ. Συγκριτική μελέτη αντοχής μεταλλοκεραμικού δεσμού κράματος Co- Cr και πορσελάνης αστριού, με διαφορετικές μεθόδους κατασκευής του μεταλλικού υποστρώματος. Διπλωματική Εργασία 2015.
3. Δημητροπούλου Ε., Γιαννικάκης Σ.: Η επίδραση ορισμένων παραμέτρων στη σκληρότητα χυτών από χρωμιοκοβαλτιούχα κράματα. Στοματολογία 2004; 61:102-111.
4. Ηλιάδης Θ, Ζηνέλης Σ.: Βιολογικά Υλικά-Εισαγωγή στη μηχανική των ιστών. Εκδ. Π.Χ Πασχαλίδης. Αθήνα 2006.
5. Καφούσιας Ν, Μπαλτζάκη Γ, Σταθόπουλος Α. Οδοντιατρικά Βιοϋλικά. Ακίδα Αθήνα 1994.
6. Καφούσιας Ν. Η μεταλλοκεραμική στην Οδοντική Προσθετική. (μετάφραση από το βιβλίο του Dr Karl Eichner 1979.) Datamedica. Αθήνα 1986.
7. Λομβαρδάς Γιάννης. Προσθετική. Φωτρόν. Αθήνα 1987.
8. Παπαδόπουλος Τ, Φανδρίδης Ι.: Δομή και αντοχή των οδοντιατρικών ολοκε-ραμικών συστημάτων. Οδοντοστομ Πρόοδος 1994; 48:328-333.
9. Σπυρόπουλος Κ.Ν.: Εκπαιδευτική Εργαστηριακή Μεταλλοκεραμική. Μ. Μπονισέλ. 2015.
10. Σπυρόπουλος Κ.Ν.: Μελέτη της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού επί χυτών τιτανίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες χύτευσης. Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα 2006.
11. Φανδρίδης Ι και Λαμπαδάκης Δ. Δομή, πρώτες ύλες, κατεργασία και παρασκευή της οδοντιατρικής πορσελάνης, Ελληνικά Στοματολογικά Χρονικά 1996; 40:25-31.
12. Abou Tara M, Eschbach S, Bohlson F, Kern M. Clinical outcome of metal-ceramic crowns fabricated with laser-sintering technology. Int J Prosthodont. 2011; 24(1):46-48.

13. Akova T, Ucar Y, Tukay A, Balkaya M.C, Brantley W.A. Comparison of the bond strength of laser-sintered and cast base metal dental alloys to porcelain. *Dent Mater.* 2008; 24(10):1400-1404.
14. Al Jabbari Y.S, Koutsoukis T, Bampagadaki X, Zinelis S. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co-Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting. *Dent Mater.* 2014; 30(4):e79-88.
15. Alhnan M.A, Okwuosa T.C, Sadia M, Wan K.W, Ahmed W, Arafat B. Emergence of 3D printed dosage forms: Opportunities and challenges. *Pharm Res.* 2016; 33(8): 1817-1832.
16. Alkmina L.B, Araújo A.A, Silvaa P. Microstructural Evidence of Beryllium in Commercial Dental Ni-Cr Alloys. *MatRes.* 2014; 17: 627-631.
17. Andersen Carl Eric, Schramm Else. The bioplast positioned: A new production method. *J ClinOrthod.* 1976; 10(9):692-697.
18. Atluri K.R, Vallabhaneni T.T, Tadi D.P, Vadapalli S.B.: Comparative Evaluation of Metal-ceramic Bond Strengths of Nickel Chromium and Cobalt Chromium Alloys on Repeated Castings: An In vitro Study. *J Int Oral Health* 2014; 6:99-103.
19. Bae E.J, Kim H.Y, Kim W.C, Kim J.H. In vitro evaluation of bond strength between various ceramics and cobalt-chromium alloy fabricated by selective laser sintering. *J AdvProsthodont.* 2015; 7:312-316.
20. Bae E.J, Kim J.H, Kim W.C, Kim H.Y. Bond and fracture strength of metal ceramic restorations formed by selective laser sintering. *J AdvProsthodont.* 2014; 6:266-271.
21. Baker P.S, Clark A.E.: Compositional Influence on the Strength of Dental Porcelain. *Int J Prosthodont* 1993; 6:291-297.
22. Barucca G, Santecchia E, Majni G, Girardin E, Bassoli E, Denti L, Gatto A, Iuliano L, Moskalewicz T, Mengucci P. Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering. *Mater SciEng C Mater Biol Appl.* 2015; 48: 263-269.
23. Batisse C, Bessadet M, Decerle N, Veyrune J.L, Nicolas E. Ceramo-Metal crown or CAD/CAM rehabilitation: patient and practitioner appraisal. *Eur J ProsthodontRestor Dent.* 2014; 22(4):159-165.

24. Batson E.R, Cooper L.F, Duqum I, Mendonca G. Clinical outcomes of three different crown systems with CAD/CAM technology. *J Prosthet Dent*. 2014; 112(4): 770-777.
25. Beck K.A, Sarantopoulos D.M, Kawashima I, Berzins D.W. Elemental release from Co-Cr and Ni-Cr alloys containing palladium. *J Prosthodont*. 2012; 21: 88-93.
26. Beer-Lech K, Surowska B. Research on resistance to corrosive wear of dental Co-Cr-Mo alloy containing post-production scrap. *Eksploatacja i Niezawodnosc Maintenance and Reliability*. 2015; 17: 90–94.
27. Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. *Br Dent J*. 2008; 10:204: 505-511.
28. Bezzon O.L, Barros C, Pagnano V.A, Soriani N.C. Effect of Casting Temperature and Atmosphere on Castability of Ni-Cr Alloys: A Comparative Study with Direct Flame Casting Method. *Mat Res*. 2006; 9:237-241.
29. Bilgin M.S, Erdem A, Dilber E, Ersoy I. Comparison of fracture resistance between cast, CAD/CAM milling, and direct metal laser sintering metal post systems. *J Prosthodont Res*. 2016; 60(1):23-28.
30. Blackwell E, Nesbit M, Petridis H. Survey on the use of CAD/CAM technology by UK and Irish dental technicians. *Br Dent J*. 2017 May 12; 222(9): 689-693.
31. Blatz M.B, Sadan A, Maltezos C, Blatz U, Mercante D, Burgess J.O. In vitro durability of the resin bond to feldspathic ceramics. *Am J Dent*. 2004; 17(3): 169-172.
32. Bowers M, Yoo D, Marin C, Gil L, Shabaka N, Goldstein M, Janal M, Toyar N, Hirata R, Bonfante E, Coehlo P. Surface characterization and in vivo evaluation of laser sintered and machined implants followed by resorbable-blasting media process: A study in sheep. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2016; 21(2): e206-213.
33. Carek A, Babic J.Z, Schauperl Z, Badel T. Mechanical properties of Co-Cr alloys for metal base framework. *International Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry*. 2011; 1:13-19.
34. Chao Y.L, Lui C.H, Li N, Yang X.Y. The design of Co-Cr-Mo alloy combining the framework with porcelain fused to metal restorations and

- determination of the mechanical properties. *Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*. 2005; 23(1):17-20.
35. Chen L, Cai H, Xu GF, Fang CY. Effect of porcelain firing cycle on microstructure and corrosion resistance of 4 metal ceramic alloys. *Zhong Nan Da Xue Xue Bao Yi Xue Ban*. 2006; 31(3): 408-413.
 36. Chen W.C, Teng F.Y, Hung C.C. Characterization of Ni–Cr alloys using different casting techniques and molds. *Materials Science and Engineering: C* 2014; 1:231-238.
 37. Chia H.N, Wu B.M. Recent advantages in 3D printing of biomaterials. *J Biol Eng*. 2015;19-14.
 38. D’Arcangelo C, Vanini L, Rondoni G.D, De Angelis F. Wear properties of dental ceramics and porcelains compared with human enamel. *J Prosthet Dent*. 2016; 115(3):350-355.
 39. Darvell B.W. *Materials Science for Dentistry*, ninth edition. 2009.
 40. Di Giacomo G.A, Cury P.R, da Silva AM, da Silva JV, Ajzen SA. A selective laser sintering prototype guide used to fabricate immediate interim fixed complete arch prostheses in flapless dental implant surgery: Technique description and clinical results. *J Prosthet Dent*. 2016; 116(6):874-879.
 41. Dimitriadis K, Spiropoulos K, Papadopoulos T. The selective laser sintering technique in the production of dental bio-constructions. *Odont. Prog*. 2016; 70 (1):40-48.
 42. Dobrzański L.A, Reimann L. Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2011; 49:193-199.
 43. Edelhoff D, Schrami D, Eichberger M, Stawarczyk B. Comparison of fracture loads of CAD/CAM and conventionally fabricated temporary fixed dental prostheses after different aging regimens. *Int J Comput Dent*. 2016; 19(2):101-112.
 44. Edward W. Odell, *Clinical Problem Solving in Dentistry*, second edition.
 45. Eun-Ha Kim, Du-Hyeong Lee, Sung-Min Kwon, Tae-Yub Kwon. A microcomputed tomography evaluation of the marginal fit of cobalt-chromium alloy copings fabricated by new manufacturing techniques and alloy systems. *J Prosthet Dent*. 2016; 117(3):393-399.

46. Gerstorfer J.G, Noack F, Reichert A, Schille C. As good as cast: Comparison of the mechanical properties of a CoCr sinter alloy with a CoCr casting alloy. *Dental Dialogue*. 2012; 13 (10):14-19.
47. Ghiban A, Moldovan P. Study of corrosion behavior under simulated physio-logical conditions of dental Co-Cr-Mo-Ti alloys. *U.P.B. Sci Bull* 2012; 74: 203-214.
48. Giordano RA. Dental ceramic restorative systems. *Compend Contin Educ Dent* 1996;17:779-782,784-786.
49. Goiato M.C, Alves Pesqueira A.A, Monteiro D.R, Almeida D.A, Santos D.M. Clinical Satisfaction and Quality of Ceramic Fixed Dentures. *Int J Appl Ceram Technol*. 2014; 11:100–105.
50. Graig R.G, Powers J.M, Wataha J.C.: *Dental Materials*. The C.V Mosby Co. St Louis, 2000.
51. Graig R.G.: *Restorative Dental Materials*. The C.V Mosby Co. St Louis.1989.
52. Graig R.G.: *Restorative Dental Materials*. The C.V Mosby Co. St Louis.1993.
53. Graig R.G.: *Restorative Dental Materials*. The C.V Mosby Co. St Louis, 1997.
54. Graig's *Restorative Dental Materials*, thirteenth edition. 2012.
55. Guazzato M, Albakry M, Ringer S.P, Swain M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of all ceramics materials. Part 1. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*. 2004; 20:441-448.
56. Guazzato M, Albakry M, Ringer S.P, Swain M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of all ceramics materials. Part 2. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater*. 2004; 20:449-456.
57. Gürel Galip. *Επιστήμη και τέχνη των όψεων πορσελάνης*. Quintessence Publishing Co 2003.
58. Hamza TA, Ezzat HA, El-Hossary MM, Katamish HA, Shokry TE, Rosenstiel SF. Accuracy of ceramic restorations made with two CAD/CAM systems. *J Prosthet Dent*. 2013; 109(2): 83-87.
59. Helsen J.A, Missirlis Y. *Biomaterials*. Springer 2010.

60. Hussaini AI, Wazzan AK. Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2005; 94(4): 350-356.
61. Hsu CS, Wu YT. The shear bond strength of porcelain and base metal alloys for metal-ceramic crown (VII). *Kaohsiung J Med Sci.* 1997; 13(12):730-737.
62. Irfan Ahmad. *Prosthodontics at a Glance.* 2012.
63. Isgrò G, Pallav P, van der Zel J.M, Feilzer A.J. The influence of the veneering porcelain and different surface treatments on the biaxial flexural strength of a heat-pressed ceramic. *J Prosthet Dent.* 2003; 90:465-473.
64. International Organization for Standardization 9693. Metal-ceramic dental restorative systems. Second Edition 1999-12-15.
65. International Organization for Standardization 22674. Dentistry – Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances. First Edition 2016-11-15.
66. International Organization for Standardization 22674. Dentistry – Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances. Second Edition 2016.
67. International Organization for Standardization 6892. Metallic materials – Tensile testing at ambient temperature. Second Edition 1998-03-01.
68. Jef M. van der Zel. Ceramic-fused-to-metal restorations with a new CAD/CAM system. *Prosthodont.* 1993; 24(11):769-778.
69. John F. McCabe, Angus W.G. Walls, *Applied Dental Materials*, ninth edition. 2008.
70. Johnson T, van Noort R, Stokes CW: Surface analysis of porcelain fused to metal systems. *Dent Mater.* 2006; 22(4):330-337.
71. Kaleli N, Sarac D. Comparison of porcelain bond strength of different metal frameworks prepared by using conventional and recently introduced fabrication methods. *J Prosthet Dent.* 2017 Mar 23.
72. Kaleli N, Sarac D. Influence of porcelain firing and cementation on the marginal adaptation of metal-ceramic restorations prepared by different methods. *J Prosthet Dent.* 2017; 117(5): 656-661.
73. Kamiya Tadao, Inoue M, Inada H. Dental porcelain material preventing yellow coloration and method for producing same. *Noritake Co.* 1995.

74. Khaing M.W, Fuh J.Y.H, Lu L.: Direct Metal Laser Sintering for rapid tooling: processing and characterization of EOS parts. *Journal of Materials Processing Technology* 2001; 113:269-272.
75. Kim Hae Ri, Jang Seong-Ho, Kim Young Kyung, Son Jun Sik, Min Bong Ki, Kim Kyo-Han, Kwon Tae-Yub. Microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by three CAD/CAM-based processing techniques. *MDPI Materials* 2016; 9:1-14.
76. Kocaagaoglu H, Albayrak H, Kilinc HI, Gumus HO. Effect of repeated ceramic firings on the marginal and internal adaptation of metal ceramic restorations fabricated with different CAD/CAM technologies. *J. Prosthet. Dent.* 2017; 3. pii:S0022-3913(17)30054-30059.
77. Komine F, Saito A, Kobayashi K, Koizuka M, Koizumi H, Matsumura H. Effect of cooling rate on shear bond of veneering porcelain to a zirconia ceramic material. *J Oral Sci.* 2010; 52(4):647-652.
78. Dimitriadis K, Spyropoulos K, Papadopoulos Tr. Comparative study of the metal-ceramic bond strength between a feldspathic porcelain and Co-Cr alloys fabricated by different techniques. *J Adv Prosthodont.* 2018; 10(1):25-31.
79. Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, Wazzan K.A, Rifaiy M.A, Jabbari Y. Selective laser melting technique of Co-Cr dental alloys: a review of structure and properties and comparative analysis with other available techniques. *J Prosthodont.* 2015; 24:303-312.
80. Kruth J.P, Mercelis P, Froyen L, Rombouts M. Binding Mechanism in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting. *Rapid Prototyping J.* 2005; 11:26-36.
81. Krug KP, Knauber AW, Nothdurft FP. Fracture behavior of metal-ceramic fixed dental prostheses with frameworks from cast or a newly developed sintered cobalt-chromium alloy. *Clin Oral Investing.* 2015 Mar;19(2): 401-11.
82. Kruth J.P, Wang X, Laoui T, Froyen L. Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation.* 2003; 4:357-367.
83. Kuhn H., Medin D. *ASM handbook: Mechanical testing and evaluation.* Vol 8.
84. Kul E, Aladag LI, Duymus ZY. Comparison of the metal-ceramic bond after recasting and after laser sintering. *J Prosthet Dent.* 2015; 114(1):109-113.

85. Külünk T, Kurt M, Ural Ç, Külünk Ş, Baba S. Effect of different air-abrasion particles on metal-ceramic bond strength. *J Dent Sci.* 2011; 6:140-146.
86. Lawaf S, Nasermostofi S, Afradeh M, Azizi A. Comparison of the bond strength of ceramics to Co-Cr alloys made by casting and selective laser melting. *J AdvProsthodont.* 2017; 9(1):52-56.
87. Lee DH, Lee BJ, Kim SH, Lee KB. Shear bond strength of porcelain to a new millable alloy and a conventional castable alloy. *J Prosthet Dent.* 2015; 113(4): 329-335.
88. Leitz K. H, Singer P, Plankensteiner A, Tabernig B, Kestler H, Sigl L.S. Multi-physical simulation of selective laser melting. *Met Powder Rep.* 2017; 72(5): 331-338.
89. Levy G.N, Schindel R, Kruth J.P. Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing Technologies, State of the Art and Future Perspectives. *Annals of the CIRP.* 2003; 52:589-609.
90. Li J, Chen C, Liao J, Liu L, Ye X, Lin S, Ye J. Bond strengths of porcelain to cobalt-chromium alloys made by casting, milling, and selective laser melting. *J Prosthet Dent.* 2016 Dec 4.
91. Li J.M, Wang W.Q, Ma J.Y. Comparison of the clinical effects of selective laser melting deposition basal crowns and cobalt chromium alloy base crowns. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue.* 2014; 23(3):350-353.
92. Li J, Ye X, Li B, Liao J, Zhuang P, Ye J. Effect of oxidation heat treatment on the bond strength between a ceramic and cast and milled cobalt-chromium alloys. *Eur J Oral Sci.* 2015; 123(4):297-304.
93. Li KC, Prior DJ, Waddell JK, Swain MV. Comparison of the microstructure and phase stability of as-cast, CAD/CAM and powder metallurgy manufactured Co-Cr dental alloys. *Dent Mater.* 2015; 31(12):306-315.
94. Lin WS, Chou JC, Metz MJ, Harris BT, Morton D. Use of intraoral digital scanning for a CAD/CAM –fabricated milled bar and superstructure framework for an implant-supported, removable complete dental prosthesis. *J Prosthet Dent.* 2015; 113(6):509-515.
95. Liu J, Chi S, Xu J, Wang Y, Zhan D. Effect of preparation methods on metal-porcelain bond strength of Co-Cr alloys. *West Chin J Stomatol.* 2014; 32:115-118.

96. Liu J, Liu Y, Sun R, Zhan D.S, Wang Y.Y. Metal-ceramic bond strength of Co-Cr alloy processed by selective laser melting. *Chin J Stomatol.* 2013; 48: 170-172.
97. Liu R, Johnston W.M, Holloway A.J, Brantley W.A, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: a force-to-failure study. *J Prosthet Dent.* 2010; 104(3):165-172.
98. Lucchetti M.C, Fratto G, Valeriani F, De Vittori E, Giampaoli S, Papetti, Romano Spica V, Manzon L. Cobalt-chromium alloys in dentistry: An evaluation of metal ion release. *JProsthet Dent.* 2015; 114(4): 602-608.
99. Madani A.S, Rokni S.R, Mohammadi A, Bahrami M. The effect of recasting on bond strength between porcelain and base-metal alloys. *J Prosthodont.* 2011; 20(3): 190-194.
100. Mc Ginley E.L, Moran G.P, Fleming G.J. Base-metal dental casting alloy biocompatibility assessment using a human-derived three-dimensional oral mucosal model. *ActaBiomater.* 2012; 8:432-438.
101. Mc Lean J. *Dental Ceramics Proceedings of the First International Symposium on Ceramics.* Quintessence Chicago, 1983.
102. Mantri S, Bhasin A. CAD/CAM in Dental Restorations: An overview. *Annals and Essences of Dentistry.* 2010; 2:123-128.
103. Ma Q, Wu F.M. Corrosion property and oxide film of dental casting alloys before and after porcelain firing. *Zhonghua Kou Qiang Yi XueZaZhi.* 2011; 46(3):172-176.
104. Martin Gross. *The Science and Art of Occlusion and Oral Rehabilitation.* 2015.
105. Miyazaki T, Hotta Y. CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations. *Aust Dent J.* 2011; 56.
106. Molina A, Echeverri D, Parra M, Castro IJ, Garzón H, Valencia CH, Olave G. Metallographic characterization of overdentures bars manufactured by over-casting abutments for dental implants. *Rev Fac Odontol Univ Antioq.* 2013; 25:26-43.
107. Muratomi R, Kamada K, Taira Y, Higuchi S, Watanabe I, Sawase T. Comparative study between laser sintering and casting for retention of resin composite veneers to cobalt-chromium alloy. *Dent Mater J.* 2013; 32(6):939-945.

108. Olveti E, Jürgen G.G, Hegedüs C, Nagy G, Keszthelyi G.: Corrosion of NiCr- and CoCr-containing dental alloys in cellulose-based artificial saliva under in vitro conditions. *Fogorv Sz.* 1993; 86:121-125.
109. Örtorp A, Jönsson D, Mouhsen A, VultSteyern P. The fit of cobalt-chromium three-unit fixed dental prostheses fabricated with four different techniques: a comparative in vitro study. *Dent Mater.* 2011; 27(4):356-363.
110. Özçelik T.B, Yilmaz B, Ozcan I, Wee A.G. Color change during the surface preparation stages of metal ceramic alloys. *J Prosthet Dent.* 2011; 106(1):38-47.
111. Papadopoulos T, Spiropoulos K. The effect of a ceramic coating on the cpTi-porcelain bond strength. *Dent Mater.* 2009; 25(2):247-253.
112. Park J.K, Kim H.Y, Kim W.C, Kim J.H. Evaluation of the fit of metal ceramic restorations fabricated with a pre-sintered soft alloy. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(6): 909-915.
113. Phillips' Science of Dental Materials.eleventh edition. 2003.
114. Philips R.W. Science of Dental Materials. W.B. Saunders. Philadelphia. 1997.
115. Philips R.W. Science of Dental Materials. W.B. Saunders. Philadelphia. 1996.
116. Pires-de-Souza Fde C, Casemiro L.A, Garcia L.da F, Cruvinel DR. Color stability of dental ceramics submitted to artificial accelerated aging after repeated firings. *J Prosthet Dent.* 2009; 101(1):13-18.
117. Prakash M. P, Souza C, Kumar Lt C. M, Viswambaran C. M. Effect of firing cycle and surface finishing on the sag resistance of long-span metal ceramic frameworks using base metal alloys-an in vitro study. *MJAFI.* 2012; 68:145-150.
118. Pröbster L, Maiwald U, Weber H. Three-point bending strengths of ceramics fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci* 1996; 104:313-319.
119. Qui J, Yu W-Q, Zhang F-Q, Smales RJ, Zhang Y-L, Lu C-H. Corrosion behavior and surface analysis of a Co-Cr and two Ni-Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing. *Eur J Oral Sci.* 2011; 119:93-101.
120. Reimann L, Dobrzański L.A. Influence of the casting temperature on dental Co-base alloys properties.*J Achiev Mater Manuf Eng.* 2013; 60:5-12.

121. Ren Xiao-Wei, Zeng Li, Wei Zi-Ming, Xi Xian-Zhen, Wei Bin. Effects of multiple firings on metal-ceramic bond strength of Co-Cr alloy fabricated by selective laser melting. *J Prosthet Dent*. 2016;115(1): 109-13.
122. Rosenstiel, Land, Fujimoto. Σύγχρονη ακίνητη προσθετική. Mosby Elsevier. 2006.
123. Sadan A, Blatz M.B, Soignet D. Influence of silanization on early bond strength to sandblasted densely sintered alumina. *Quintessence Int*. 2003; 34(3):172-176.
124. Santos G.C. Jr, Boksmann L.L, Santos M.J. CAD/CAM technology and esthetic dentistry: a case report. *Compend Contin Enduc Dent*. 2013; 34(10): 764-768.
125. Schweitzer M.D, Goldstein G.R, Ricci J.L, Silva N.R, Hittelman E.L. Comparison of bond strength of a pressed ceramic fused to metal versus feldspathic porcelain fused to metal. *J Prosthodont*. 2005; 14(4):239-247.
126. Serra-Prat J, Cano-Batalla J, Cabratosa-Termes J, Figueras-Alvarez O. Adhesion of dental porcelain to cast, milled, and laser-sintered cobalt-chromium alloys: shear bond strength and sensitivity to thermocycling. *J Prosthet Dent*. 2014; 112(3): 600-605.
127. Sorensen J.A. CAD/CAM: Converging technologies, improved milling materials expand dental applications. *CompendContinEduc Dent*. 2012; 33(7): 538-539.
128. Spyropoulos K, Dimitriadis K, Karouzos K, Papadopoulos T. Original dimensional instruments for metal-ceramic specimens according to ISO 9693. *OdontostomatProg*. 2017; 71(1):94-105.
129. Stawarczyk B, Eichberger M, Hoffmann R, Noack F, Schweiger J, Edelhoff D, Beuer F. A novel CAD/CAM base metal compared to conventional CoCrMo alloys: An in-vitro study of the long-term metal-ceramic bond strength. *Oral Health Dent Manag*. 2014; 13(2):446-452.
130. Stawarczyk B, Eichberger M, Schweiger J, Beuer F, Noack F, Hoffmann R, Quickly milled, reliably veneered. *Dental Dialogue*. 2012; 13 (9):6-11.
131. Suleiman SH, Vult von Steyern P. Fracture strength of porcelain fused to metal crowns made of cast, milled or laser-sintered cobalt-chromium. *Acta Odontol Scand*. 2013; 71(5):1280-1289.

132. Süleyman Hakan Tuna, Nuran Özçiçek Pekmez. Corrosion resistance assessment of Co-Cr alloy frameworks fabricated by CAD/CAM milling, laser sintering, and casting methods. *J Prosthet Dent*. 2015; 114(5):725-734.
133. Takaichi A, Suyalatu, Nakamoto T, Joko N, Nomura N, Tsutsumi Y, Migita S, Doi H, Kurosu S, Chiba A, Wakabayashi N, Igarashi Y, Hanawa T. Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6M alloy fabricated by SLM process for dental applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013; 21:67-76.
134. Tamac E, Toksavul S, Toman M. Clinical marginal and internal adaptation of CAD/CAM milling, laser sintering, and cast metal ceramic crowns. *J Prosthet Dent*. 2014; 112(4):909-913.
135. Tamim H, Skjerven H, Ekfeldt A, Ronold H.J. Clinical evaluation of CAD/CAM metal-ceramic posterior crowns fabricated from intraoral digital impressions. *Int J Prosthodont*. 2014; 27(4):331-337.
136. Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, Al-Wazzan K, Al Rifaiy M, Al Jabbari Y. Selective Laser Melting Technique of Co-Cr Dental Alloys. A Review of Structure and Properties and Comparative Analysis with Other Available Techniques. *Int J Prosthodont*. 2015; 24(4):303-312.
137. Tsetsekou A, Papadopoulos T, Adamopoulos O. Microstructure effect on the properties of commercial low-fusing dental porcelain. *J Mater Sci Mater Med*. 2002; 13:407-416.
138. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H.: Fracture Resistance of Lithium Disilicate, Alumina and Zirconia Based Three-Unit Fixed Partial Dentures: A Laboratory Study. *The International Journal of Prosthodontics* 2001; 14:231-238.
139. Tuncdemir A.R, Karahan I, Polat S, Malkoc M.A, Dalkiz M. The effect of repeated porcelain firings on corrosion resistance of different dental alloys. *J Adv Prosthodont*. 2013; 5(1):44-50.
140. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal ceramic bond after multiple castings of base metal alloy. *J Prosthet Dent*. 2009; 102(3):165-171.
141. Vaillant-Corroy A.S, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: Asystematic review. *J Prosthet Dent*. 2015; 114(2): 205-211.

142. Van der Zel JM. Ceramic-fused-to-metal restorations with a new CAD/CAM system. *Quintessence Int.* 1993; 24(11):769-778.
143. Van Noort R. The future of dental devices is digital. *Dent Mater.* 2012; 28:3-12.
144. Van Vlack L. *Elements of material science.* Adisson-Wesby Publishing Co Massachusetts, 1964; pp. 203-233.
145. Venkatesh K.V, Nandini V.V. Direct metal laser sintering: a digitized metal casting technology. *J Indian Prosthodont Soc.* 2013; 13(4):389-392.
146. Viennot S, Dalard F, Malquarti G, Grosgeat B. Combination fixed and removable prostheses using a Co-Cr alloy: a clinical report. *J Prosthet Dent.* 2006; 96:100-103.
147. Vigolo P, Majzoub Z, Cordioli G. Measurement of the dimensions and abutment rotational freedom of gold-machined 3i UCLA-type abutments in the as-received condition, after casting with a noble metal alloy and porcelain firing. *J Prosthet Dent.* 2000; 84(5):548-553.
148. Vojdani M, Torabi K, Atashkar B, Heidari H, Tobar Ardakani M. A Comparison of the marginal and internal Fit of Cobalt-Chromium Copings Fabricated by Two Different CAD/CAM Systems (CAD/Milling, CAD/Ceramill Sintron). *J Dent (Shiraz).* 2016; 17(4):301-308.
149. Wang H, Feng Q, Li N, Xu S. Evaluation of metal-ceramic bond characteristics of three dental Co-Cr alloys prepared with different fabrication techniques. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(6):916-923.
150. Wataha J.C, Drury J.L, and Chung W.O. Nickel alloys in the oral environment. *Expert Rev Med Devices.* 2013; 10:519–539.
151. Wen-Cheng Chen, Fu-Yuan Teng, Chun-Cheng Hung. Characterization of Ni-Cr alloys using different casting techniques and molds. *Materials Science and Engineering C.* 2014; 35:231-238.
152. William D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering.* 2007.
153. Williams D.F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials.* 2008; 29:2941–2953.
154. Wood M.C, Thompson G.A, Agar J.R. A comparison of debonding strengths of four metal-ceramic systems with and without opaque porcelain. *J Prosthet Dent.* 2007; 97(3):141-149.

155. Wu L, Zhu H, Gai X, Wang Y. Evaluation of mechanical properties and porcelain bond strength of cobalt-chromium dental alloy fabricated by selective laser melting. *J Prosthet Dent.* 2014;111: 51-5.
156. Xiang N, Xin XZ, Chen J, Wei B. Metal-ceramic bond strength of Co-Cr alloy fabricated by selective laser melting. *J Dent.* 2012; 40(6):453-457.
157. Xin X. Z, Chen J, Xiang N, Gong Y, Wei B. Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co-Cr dental alloy after porcelain firing. *Dent Mater.* 2014; 30(3):263-270.
158. Yilmaz B, Ozcelik T.B, Johnston W.M, Kurtulmus-Yilmaz S, Company A.M. Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain applied on different dental alloy systems. *J Prosthet Dent.* 2012; 108(6): 362-9.
159. Al Jabbari Y. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont.* 2014; 6: 138-145.
160. Youssef S.Al Jabbari, Barmpagadaki X, Sara M. Al Taweel, Zinelis S. The effect of simulating porcelain firing on the elemental composition, microstructure, and mechanical properties of electroformed gold restorations. *J Dent Sci.* 2016; 11:266-271.
161. Yuzugullu B, Celic C, Erkut S, Ozcelik T.B. The effects of extraoral porcelain polishing sequences on surface roughness and color of feldspathic porcelain. *Int J Prosthodont.* 2009; 22(5):472-475.
162. Zeng L, Xiang N, Wei B. A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing. *J Prosthet Dent.* 2014; 112(5):1217-1224.
163. Zeng L, Zhang Y, Lui Z, Wei B. Effects of repeated firing on the marginal accuracy of Co-Cr copings fabricated by selective laser melting. *J Prosthet Dent.* 2015; 113(2):135-139.
164. Zerone F, Sorrentino R, Traini T, Di Iorio D, Caputi S. Fracture resistance of implant-supported screw-versus cement-retained porcelain fused to metal single crowns: SEM fractographic analysis. *Dent Mater.* 2007; 23(3):296-301.

