ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΟΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΨΗΦΙΑΚΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ (CAD/CAM)

ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

AOHNA 2024

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπουσα: Καμποσιώρα Φωτεινή, Επικ. Καθηγήτρια, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

Μέλη: 1. Ζηνέλης Σπυρίδων, Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ 2. Παπαβασιλείου Γεώργιος, Επικ. Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπουσα: Καμποσιώρα Φωτεινή, Επικ. Καθηγήτρια, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

Μέλη:

- 1. Ζηνέλης Σπυρίδων, Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ
- Παπαβασιλείου Γεώργιος, Επικ. Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ
- 3. Κούρτης Στέφανος, Αναπλ. Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ
- 4. Αρτοπούλου Ιόλη, Επικ. Καθηγήτρια, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ
- 5. Σαραφιανού Ασπασία, Επικ. Καθηγήτρια, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ
- 6. Σιλβέστρος Σπυρίδων, Επικ. Καθηγητής, Οδοντιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Οδοντιατρικής του Ε.Κ.Π.Α., δεν υποδηλώνει ότι αποδέχεται τη γνώμη του συγγραφέα.

Οργανισμός Πανεπιστημίου Αθηνών, άρθρο 202, παρ.2, Ν.5343/1932.

Στην οικογένειά μου

Περιεχόμενα

Πρόλογος5

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: CAD/CAM υλικά για προσθετικές αποκαταστάσεις	.10
Κεφάλαιο 2: Επίδραση τεχνητής γήρανσης στις οπτικές και επιφανειακές	
ιδιότητες CAD/CAM σύνθετων πολυμερών υλικών	.34
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι ελέγχου CAD/CAM υλικών	.42

ειδικό μερός

71
72
155

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η πρόοδος στην ψηφιακή αποτύπωση και στην τεχνολογία υπολογιστικά υποβοηθούμενης σχεδίασης και παραγωγής (CAD/CAM) επέτρεψαν την κατασκευή έμμεσων οδοντικών αποκαταστάσεων όπως ένθετα, επένθετα, όψεις και στεφάνες από προκατασκευασμένα μπλοκ κυρίως από κεραμικά ή πολυμερή υλικά σύνθετης ρητίνης. Ενώ η χρήση κεραμικών για την κατασκευή έμμεσων αποκαταστάσεων CAD/CAM έχει καθιερωθεί λόγω των ανώτερων αισθητικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, τα κεραμικά είναι ψαθυρά υλικά με υψηλή ευαισθησία σε αστοχίες παρουσία επιφανειακών ατελειών. Τα CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης έχουν εισαχθεί πρόσφατα στην κλινική πράξη ως εναλλακτικά υλικά για μεμονωμένες έμμεσες αποκαταστάσεις. Σε σύγκριση με τα κεραμικά, τα σύνθετα πολυμερή υλικά χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα, προσφέροντας ευκολότερη μηχανική κατεργασία και δυνατότητα ενδοστοματικής επιδιόρθωσης, μικρότερη ευαισθησία σε θραύση και αποφλοίωση και χαμηλότερη φθορά των ανταγωνιστών δοντιών. Τα νέα πολυμερή υλικά παράγονται με υψηλή πίεση και υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα να έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις συμβατικές ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις και αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες για την κατασκευή μονήρων προσθετικών αποκαταστάσεων.

Σε αντίθεση με τις συμβατικές σύνθετες ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις, τα σύνθετα πολυμερή CAD/CAM υλικά πολυμερίζονται υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία, γεγονός που οδηγεί σε λιγότερο πορώδες και βελτιωμένο πολυμερισμό με υψηλότερη πυκνότητα και βαθμό μετατροπής μονομερών και επομένως βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών υλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεσή τους, επομένως διαφορές αναμένονται μεταξύ των εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων με διαφορετική σύνθεση μήτρας ρητίνης, τύπο, σχήμα και μέγεθος ενισχυτικών ουσιών. Αν και οι μηχανικές ιδιότητες έχουν διερευνηθεί από περιορισμένο αριθμό πρόσφατων μελετών, υπάρχει ακόμη χώρος για τον πλήρη χαρακτηρισμό αυτών των υλικών. Πέρα από τις μηχανικές ιδιότητες η χρωματική σταθερότητα αλλά και η διατήρηση μιας στιλπνής και λείας επιφάνειας αποτελούν σημαντικά κριτήρια για μακροβιότητα την των αποκαταστάσεων και την ικανοποίηση των ασθενών. Τα αποκαταστατικά υλικά υπόκεινται στις συνεχείς αλλαγές των συνθηκών του στοματικού περιβάλλοντος όπως εναλλαγές θερμοκρασίας και υγρασίας, έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, σε τροφές και ποτά που μπορεί να οδηγήσουν σε δυσχρωμία και μεταβολή των οπτικών και επιφανειακών ιδιοτήτων τους. Αρκετές εργαστηριακές μελέτες διερεύνησαν την αρνητική επίδραση της γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων ρητινών CAD/CAM. Ωστόσο, μέχρι σήμερα υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία για την επίδραση

της γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την τραχύτητα της επιφάνειας αυτών των υλικών. Ως εκ τούτου, σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η συγκριτική μελέτη της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς και των μεταβολών χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας μετά από τεχνικές γήρανσης έξι υλικών σύνθετης ρητίνης και ενός κεραμικού διπυριτικού λιθίου που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προσθετικών αποκαταστάσεων ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM).

Το μεγαλύτερο μέρος της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας και οι διαδικασίες γήρανσης (υδροθερμική ανακύκλωση και φωτογήρανση). Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών με τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της αναλυτικής συσκευής ZUH 0.2 / Z2.5 (Zwick Roell, Ulm, Germany) στην κλινική Ορθοδοντικής και Παιδοδοντίας της Οδοντιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου της Ζυρίχης κατόπιν της σύμφωνης γνώμης του Διευθυντή κ. Θεόδωρου Ηλιάδη.

Η Διατριβή αποτελείται από δύο μέρη, το Γενικό και το Ειδικό. Στο Γενικό μέρος γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των CAD/CAM αποκαταστατικών υλικών που είναι διαθέσιμα σήμερα, περιγραφή των ιδιοτήτων τους και της επίδρασης των διαδικασιών γήρανσης σε αυτές. Επίσης, παρουσιάζονται οι μεθόδοι ελέγχου της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης, των μηχανικών ιδιοτήτων, του χρώματος, της στιλπνότητας και της επιφανειακής τραχύτητας που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Στο Ειδικό μέρος αναπτύσσονται ο σκοπός, τα υλικά, η μεθοδολογία και τα αποτελέσματα της μελέτης, ενώ ακολουθεί η συζήτηση και τα συμπεράσματα, η σχετική βιβλιογραφία και οι περιλήψεις σε Ελληνική και Αγγλική γλώσσα. Από την διατριβή αυτή προέκυψαν 2 δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με σύστημα κριτών, 2 ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια, εκ των οποίων η μία με τίτλο "Color, gloss and surface roughness changes of CAD-CAM composite materials after three aging procedures" βραβεύθηκε με το Best Oral Scientific Presentation Award στο 45ο Συνέδριο του European Prosthodontic Association (ΕΡΑ) που διεξήχθη 22-24 Σεπτεμβρίου 2022 στην Σιένα. Επίσης, η εργασία με τίτλο " Μελέτη της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων πολυμερών υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις CAD/CAM" έλαβε το βραβείο για την καλύτερη προφορική ανακοίνωση στο 41ο Πανελλήνιο Οδοντιατρικό Συνέδριο που διεξήχθη 2-4 Νοεμβρίου 2023 στην Θεσσαλονίκη.

Για την καθοριστική και ουσιαστική συμβολή στην ολοκλήρωση και στην εκπόνηση της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την Επιβλέπουσα Επικ. Καθηγήτρια Προσθετολογίας, κα. Φ. Καμποσιώρα για την τιμή της ανάθεσης του θέματος της διατριβής αυτής, για την καθοδήγηση σε όλα τα

στάδιά της, την εξασφάλιση της απαραίτητης υλικοτεχνικής υποδομής αλλά και την στήριξη σε κάθε επιστημονικό μου βήμα.

Τον Καθηγητή του Εργαστηρίου Βιοϋλικών, κ. Σ. Ζηνέλη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την καθοριστική συμβολή του στον πειραματικό σχεδιασμό, στην εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών, στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων και στη συγγραφή καθώς και για τις πολλές ώρες που μου αφιέρωσε. Χωρίς την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και τις υποδείξεις του η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής θα ήταν αδύνατη.

Τον Επικ. Καθηγητή Προσθετολογίας κ. Γ. Παπαβασιλείου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις γνώσεις, τις συμβουλές, τον χρόνο και την ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Τον Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Βιοϋλικών, κ. Γ. Ηλιάδη για την συμβολή του στον πειραματικό σχεδιασμό και για την διάθεση του απαραίτητου εξοπλισμού του Εργαστηρίου για την εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών.

Τον Διευθυντή της Ορθοδοντικής και Παιδοδοντίας της Οδοντιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου της Ζυρίχης κ. Θ. Ηλιάδη (Professor and Director, Clinic of Orthodontics and Pediatric Dentistry; Director Research & Interim Director, Institute of Oral Biology, Center of Dental Medicine, University of Zurich) για την διάθεση εξοπλισμού για τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT).

Τον Ειδικό Συνεργάτη του Εργαστηρίου Βιοϋλικών, κ. Π. Τσακιρίδη για τη βοήθειά του. Του είμαι ευγνώμων για τις αμέτρητες ώρες πρακτικής ενασχόλησής του μαζί μου ως χειριστής του οπτικού προφιλόμετρου. Η λήψη ενός πολύ μεγάλου όγκου δεδομένων δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την συμβολή του.

Την κα. Μαρία Δημητριάδη από το Εργαστήριο Βιοϋλικών που ήταν πάντα πρόθυμη να βοηθήσει.

Τον κ. Κωνσταντίνο Δημητριάδη για τη βοήθεια στις αναλύσεις SEM-EDX της επιφάνειας των δοκιμίων.

Τον Πρόεδρο κ. Β. Ψαρίδη και την εταιρεία Atlas Digital για την κοπή των δοκιμίων της διατριβής και την ανιδιοτελή προσφορά των υπηρεσιών τους.

Την εταιρεία Coltene Whaledent AG για την διάθεση όλων των μπλοκ των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη καθώς και των λειαντικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν για τη λείανση και στίλβωση των δοκιμίων.

Ολοκληρώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του Εργαστηρίου Προσθετικής, Αναπλ. Καθηγητή κ. Σ. Κούρτη για την άριστη συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να συμμετέχω στην διδασκαλία του αντικειμένου της Προσθετικής στην Κλινική Συνολικής Αντιμετώπισης Ασθενών, καθώς και το σύνολο των μελών ΔΕΠ του Εργαστηρίου της Προσθετικής για την συμβολή τους στην θεωρητική και κλινική μου κατάρτιση κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. CAD/CAM ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

1.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η πρόοδος στην ψηφιακή τεχνολογία και στην τεχνολογία υπολογιστικά υποβοηθούμενης σχεδίασης και κατασκευής (computer-aided-design and computer-aided-manufacturing) CAD/CAM σε συνδυασμό με την εισαγωγή νέων αποκαταστατικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες επέτρεψαν την κατασκευή προσθετικών αποκαταστάσεων όπως ένθετα, επένθετα, όψεις, στεφάνες, ακίνητες προσθετικές αποκαταστάσεις και προσθετικές αποκαταστάσεις επί εμφυτευμάτων με υψηλή ακρίβεια και αισθητική μειώνοντας τον απαιτούμενο χρόνο εργασίας. Το πρωτόκολλο της οδοντιατρικής ψηφιακής ροής εργασίας CAD/CAM (Computer-Aided Design Computer-Aided Manufacturing) περιλαμβάνει την αποτύπωση/σάρωση του φραγμού με ενδοστοματικό σαρωτή, την επεξεργασία των ψηφιακών δεδομένων με ειδικό λογισμικό που επιτρέπει την σχεδίαση των αποκαταστάσεων και την διαδικασία κατασκευής (CAM) με αφαιρετικές (κοπή από προκατασκευασμένο μπλοκ υλικού) ή προσθετικές τεχνικές. Ένα ευρύ φάσμα οδοντιατρικών υλικών CAD-CAM είναι διαθέσιμα σήμερα στην κλινική πράξη. Με βάση το υλικό κατασκευής μπορούν να ταξινομηθούν σε κεραμικά, πολυμερή ή υβριδικά CAD/CAM υλικά (Εικόνα 1). Διαθέσιμες είναι πλέον τόσο προσθετικές (additive manufacturing) όσο και αφαιρετικές (subtractive manufacturing) τεχνικές κατασκευής τόσο σε περιβάλλον ιατρείου (ενδοκλινική chairside χρήση) όσο και σε περιβάλλον οδοντοτεχνικού εργαστηρίου[1, 2]. Κάθε υλικό παρουσιάζει διαφορετική σύνθεση και διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς και κλινικές ενδείξεις που καθιστούν την επιλογή του κατάλληλου για κάθε κλινική περίπτωση υλικού πρόκληση για τον κλινικό οδοντίατρο. Ο στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιάσει συνοπτικά τις ιδιότητες και τις κλινικές εφαρμογές των CAD/CAM υλικών που είναι διαθέσιμα σήμερα στην κλινική πράξη. Οι Πίνακες 1 και 2 παρουσιάζουν τις μηχανικές ιδιότητες, τις κλινικές ενδείξεις και διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα για κάθε υλικό.



Εικόνα 1. Διάγραμμα ταξινόμησης των CAD/CAM υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προσθετικών αποκαταστάσεων.

Πίνακας 1. Κλινικές ενδείξεις και αντιπροσωπευτικά εμπορικά προϊόντα CAD/CAM υλικών προσθετικής

Κατηγορία	Κλινικές ενδείξεις	Εμπορικά προϊόντα	Αναφορές	
Κεραμικά υλικά				
Αστρίου	Όψεις, ένθετα, επένθετα και στεφάνες προσθίων – οπίσθιων δοντιών	Vitablocs Mark II CEREC Blocs Vitablocs Triluxe Vitablocs RealLife	[1]	
Ενισχυμένα με λευκίτη	Όψεις, ένθετα, επένθετα και στεφάνες προσθίων	IPS Empress CAD	[2]	
Διπυριτικού λιθίου	Στεφάνες, όψεις, ένθετα, επένθετα, ακίνητες γέφυρες 3 τεμαχίων, επιεμφυτευματικές στεφάνες, διαβλεννογόνια στηρίγματα	IPS e.max CAD Initial Lisi Block Amber®Mill HASS Cerec Tessera	[1, 3-6]	
Πυριτικού λιθίου ενισχυμένα με ζιρκονία	Στεφάνες, όψεις, ένθετα, επένθετα	Vita Suprinity PC, Celtra Duo	[2, 7, 8]	

3Υ (0,25% ΑΙ2Ο3) Ζιρκονία 3Υ (0,05% ΑΙ2Ο3)	Ανάλογα με τον τύπο ζιρκονίας: στεφάνες, όψεις, ένθετα, επένθετα, ακίνητες προσθετικές αποκαταστάσεις	Cercon, Clinical Zirconia, In- Ceram Classic Zirconia, In- Ceram YZ, inCoris Zl, LAVA Zirconia, Nexxzr S, VITA YZ T, Zenostar MO. Vita YZ HT, Cercon HT, Lava	[9, 10]
Ζιρκονία	μικρής ή μεγάλης έκτασης, επιεμφυτευματικές στεφάνες, διαβλεννογόνια στηρίγματα	Plus, Lava chairside, GC Standard Translucency (ST), GC High Translucency, GC Ultra High Translucency (UHT), Nexx Zr S, Nexx Zr T, DD Bio Z High Strength, Katana HT, E.Max Zr CAD MO	
4Υ Ζιρκονία		Katana Zirconia HT, ceramill zolid HT+, DDcube ONE, Z-CAD One4All, CopraSupreme, IPS e.max ZirCAD MT, Vita YZ ST	
5Υ Ζιρκονία		Aadva NT, Prettau Anterior, DD cube X2, Vita YZ XT, Z-CAD Smile, CopraSmile, Ceramill zolid fx, Cercon xt	
6Υ Ζιρκονία		Katana Zirconia UT	
Μ3Υ Ζιρκονία		Dima Mill Zirconia ML, Nacera Pearl Multi-Shade, Prettau 2 Dispersive	
Μ4Υ Ζιρκονία		Katana Zirconia ML, Z-CAD One4All, Multi DDcube ONE ML, Vita YZ ST Multicolor, Ceramill zolid gen-x, CopraSupreme Symphony, Shofu Block Zr Lucent	
Μ5Υ Ζιρκονία		Katana Zirconia Block STML, Z- CAD Smile Multi, DD cube X2 ML, Ceramill zolid fx multilayer, Cercon xt ML, CopraSmile Symphony, Vita YZ XT Multicolor, Prettau 4 Anterior Dispersive	
Μ6Υ Ζιρκονία		Katana Zirconia UTML, Nacera Pearl Q3 Multi-Shade	

Μ3Υ-5Υ Ζιρκονία		IPS e.max ZirCAD Prime, Prettau 3 Dispersive, Zivino. Lucent	
		Supra	
Μ3Υ-4Υ Ζιρκονία		Sakura Zirconia	
Μ4Υ-5Υ Ζιρκονία		CopraSupreme Hyperion, IPS e.max ZirCAD MT Multi	
Αλουμίνας	Στεφάνες προσθίων και οπίσθιων δοντιών, πρόσθιες γέφυρες τριών τεμαχίων	InCeram Alumina, VITA Zahnfabrik	[2, 11]
	Υβριδ	ικά υλικά	
Κεραμικό δίκτυο διηθημένο με πολυμερή (PICN)	Στεφάνες προσθίων και οπίσθιων δοντιών, όψεις, ένθετα, επένθετα επιεμφυτευματικές στεφάνες	Vita Enamic	[12]
	Πολυμ	ερή υλικά	
Σύνθετες ρητίνες	Στεφάνες, όψεις, ένθετα, επένθετα, ακίνητες γέφυρες 3 τεμαχίων, επιεμφυτευματικές στεφάνες ανάλογα με το κάθε υλικό	Brilliant Crios Cerasmart Grandio Blocs Lava Ultimate LuxaCam Composite Shofu Block HC Tetric CAD	[2] [1]
РММА	Μεταβατικές αποκαταστάσεις	Telio CAD VITA CAD-Temp LuxaCam PMMA ArtBlock Temp	[1, 2, 13]
PEEK	Σκελετός για ακίνητες/κινητές προσθετικές αποκαταστάσεις, επιεμφυτευματικές αποκαταστάσεις και διαβλεννογόνια στηρίγματα	PEEK-Juvora, Coprapeek, BioHPP Pekkton Ivory, Dentokeep Vestakeep, White color	[14, 15]

Κατηγορία	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Σκληρότητα Vickers	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αναφορές
Κεραμικά υλικά				
Αστρίου	97-154	640	45	[1, 2, 16]
Ενισχυμένα με λευκίτη	164	632	62	[17]
Διπυριτικού λιθίου	262-450	540-732	90-110	[3, 5, 6, 18, 19]
Πυριτικού λιθίου	370-420	713	70	[2, 7, 8]
ενισχυμένα με ζιρκονία				
Ζιρκονίας	500-1400	1200-1600	205	[2, 20-22]
Αλουμίνας	500	1866	206	[2, 11]
Υβριδικά υλικά				
Κεραμικό δίκτυο	150-160	255	30	[12]
διηθημένο με πολυμερή				
Πολυμερή υλικά				
Σύνθετες ρητίνες	164-330	65-98	8-18	[1, 2, 23]
PMMA	80-135	20-25	2.8-3.2	[1, 2, 13, 24]
PEEK	165-185	26-29	4	[2, 14, 25]

Πίνακας 2. Μηχανικές ιδιότητες CAD/CAM υλικών προσθετικής

1.2 CAD/CAM κεραμικά αστρίου

Τα κεραμικά αστρίου ήταν τα πρώτα που εισήχθησαν σε συνδυασμό με την τεχνολογία CAD/CAM και περιέχουν υαλώδη φάση (SiO₂ 56-64%) και κρυσταλλικές ενισχυτικές ενώσεις (Al₂O₃ 20-23, Na₂O 6-9, K₂O 6-8, CaO 0,3-0,6, TiO₂ < 0,1%). Το υψηλό ποσοστό υαλώδους φάσης προσφέρει υψηλή διαφάνεια και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες προσφέροντας την δυνατότητα «χαμαιλεοντισμού» που επιτρέπει σε μία αποκατάσταση να μιμείται το χρώμα του φυσικού δοντιού. Παρόλα αυτά, λόγω της υαλώδους φάσης (56-64%) παρουσιάζουν υψηλή ψαθυρότητα και χαμηλή αντοχή θραύσης. Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για ενδοκλινική χρήση σε μορφή μπλοκ ήταν το κεραμικό αστρίου Vita Mark I το 1985. Πλέον, είναι διαθέσιμα ως μονοχρωματικά μπλοκ ή ως πολυχρωματικά μπλοκ με τις εμπορικές ονομασίας Vitablocs Mark II , Vitablocs Triluxe και Vitablocs RealLife (Vita ZahnFabrik, Bad Sackingen, Germany) και CEREC blocks (Dentsply Sirona, Bensheim, Germany) [1, 26].

όψεις, ένθετα, επένθετα και στεφάνες σε πρόσθιες και οπίσθιες περιοχές [1]. Πρόσφατη μέτα-ανάλυση έδειξε ποσοστό επιβίωσης 92%-95% για κεραμικά ένθετα και επένθετα αστρίου στα 5 έτη και 91% στα 10 έτη [27]. Δεν έχει αναφερθεί σημαντική διαφορά στα ποσοστά επιβίωσης σε σχέση με τον αριθμό των οδοντικών επιφανειών που έχουν αποκατασταθεί [28].

1.3 CAD/CAM κεραμικά ενισχυμένα με λευκίτη

Τα κεραμικά υλικά ενισχυμένα με λευκίτη περιέχουν υαλώδη μήτρα (SiO₂ 56-64%) και ομοιογενώς διανεμημένους κρυστάλλους λευκίτη KAlSi₂O₆ (35-40%) που προσφέρουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα κεραμικά αστρίου, παρουσιάζοντας αντοχή στην κάμψη έως 160 MPa [2, 17, 29]. Ομοίως με τα κεραμικά αστρίου, τα κεραμικά ενισχυμένα με λευκίτη παρουσιάζουν υψηλή διαφάνεια και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα για συγκολλούμενες αποκαταστάσεις στην πρόσθια περιοχή όπως στεφάνες και όψεις αλλά και ένθετα και επένθετα [2]. Όσον αφορά την κλινική τους συμπεριφορά, τα κεραμικά ένθετα και επένθετα ενισχυμένα με λευκίτη παρουσιάζουν ποσοστό επιβίωσης των 96,7% μετά από 9 έτη παρακολούθησης [30]. Αντιπροσωπευτικό εμπορικό προϊόν είναι IPS Empress CAD, IPS Classic, and Ivoclar Vivadent [2].

1.4 CAD/CAM κεραμικά διπυριτικού λιθίου

Τις τελευταίες δεκαετίες ο τομέας των οδοντιατρικών κεραμικών εξελίχθηκε γρήγορα, τόσο στις ιδιότητες των υλικών όσο και τεχνικές κατασκευής. Ανάμεσα σε αυτές τις προόδους είναι η εισαγωγή των υαλοκεραμικών με εξαιρετική αισθητική και μηχανικές ιδιότητες. Ένα τέτοιο υλικό το οποίο είναι διαθέσιμο σε κύβους (block) για την κατασκευή CAD/CAM προσθετικών αποκαταστάσεων είναι το διπυριτικό λίθιο IPS e.max CAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Τα κεραμικά από διπυριτικό λίθιο (2SiO2-Li2O) εισήχθησαν στην οδοντιατρική το 1988 ως θερμοσυμπιεζόμενα υλικά κατασκευής πυρήνα με την εμπορική ονομασία IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent) το οποίο περιείχε 70% κρυστάλλους διπυριτικού λιθίου [31, 32]. Η διαδικασία της θερμοσυμπίεσης οδήγησε σε ένα υλικό με λιγότερες ατέλειες και πιο ομοιόμορφη κατανομή κρυστάλλων [33]. Η αναδιαμόρφωση και τελειοποίηση της διαδικασίας παραγωγής του Empress 2, οδήγησε στην παραγωγή μίας νέας σειράς κεραμικών το 2005 με την επωνυμία IPS e.max Press [34]. Με την έλευση της ψηφιακής οδοντιατρικής και την πρόοδο της τεχνολογίας υπολογιστικά υποβοηθούμενης σχεδίασης και κατασκευής εισήχθη το 2006 στην αγορά ένα νέο υαλοκεραμικό υλικό διπυριτικού λιθίου το IPS e.Max CAD (Ivoclar Vivadent) κατάλληλο για ενδοκλινική (chairside) χρήση CAD/CAM [33, 35].



Εικόνα 2. Από αριστερά προς τα δεξιά: μπλοκ υάλου, μερικώς κρυσταλλοποιημένη «μπλε κατάσταση» (μεταπυριτικό λίθιο) και πλήρως κρυσταλλοποιημένο μπλοκ διπυριτικού λιθίου (Πηγή Scientific Documentation IPS e.max[®] CAD-on. 4. Technical Data & Materials Science Investigations. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein, October 2011[33]).

Το υλικό διατίθεται σε μία μερικώς κρυσταλλοποιημένη πιο μαλακή μορφή, «μπλε κατάσταση» (blue state), που αποτελείται κυρίως από μεταπυριτικό λίθιο (Li₂SiO₃), που επιτρέπει την εύκολη μηχανική κατεργασία του υλικού μειώνοντας την φθορά των κοπτικών μέσων (Εικόνα 2) [33, 35]. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία κοπής υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία και υάλωση σε ένα βήμα, σχηματίζοντας την τελική αποκατάσταση[33, 35, 36].

Η σύσταση του υλικού περιλαμβάνει χαλαζία (SiO₂), οξείδιο του λιθίου (Li₂O), οξείδιο του φωσφόρου (P₂O₅), αλουμίνα (Al₂O₃), οξείδιο του καλίου (K₂O), οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO₂), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και άλλα οξείδια χρωστικών που σχηματίζουν υάλους. Το υλικό παράγεται με μια τεχνολογία υάλου μέσω μιας διαδικασίας συμπιεστικής χύτευσης (pressure-casting procedure) [33]. Τα μπλοκ CAD IPS e.max αρχικά χυτεύονται σε ένα κομμάτι ως διαφανή block υάλου. Ακολουθεί μια ελεγχόμενη διαδικασία ετερογενούς πυρηνοποίησης και κρυσταλλοποίησης. Στο πρώτο στάδιο σχηματίζονται κρύσταλλοι μεταπυριτικού λιθίου. Τα μερικώς κρυσταλλοποιημένα μπλοκ χρησιμοποιούνται για μηχανική κατεργασία και αποτελούνται από 40% κρύσταλλους μεταπυριτικού λιθίου (Li₂SiO₃), μεγέθους 0,2-1,0 μm σχήματος αιμοπεταλίου, τοποθετημένους σε υαλώδη φάση μαζί με πυρήνες διπυριτικού λιθίου[33] (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Μερικώς κρυσταλλοποιημένο IPS e.max CAD μετά από απομάκρυνση υαλώδους φάσης με υδροφθορικό οξύ (Πηγή Scientific Documentation IPS e.max[®] CAD-on. 4. Technical Data & Materials Science Investigations. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein, October 2011[33])

Μετά την κοπή της αποκατάστασης και την λείανση και στίλβωση, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο κρυσταλλοποίησης όπου σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών πραγματοποιείται όπτηση σε φούρνο πορσελάνης σε ειδικό πρόγραμμα (14 min at 840 C) με σκοπό την πυρηνοποίηση και κρυσταλλοποίηση που βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού[33, 35]. Με από αυτή την θερμική επεξεργασία το μεταπυριτικό λίθιο διαλύεται πλήρως και διπυριτικό λίθιο (Li₂Si₂O₅) σχηματίζει κρυστάλλους, προσδίδοντας στο κεραμικό υλικό την τελική του απόχρωση και υψηλή αντοχή [33]. Η διαδικασία κρυσταλλοποίησης πο λογισμικό ψηφιακής σχεδίασης της αποκατάστασης[34].

Σύμφωνα με τους κατασκευαστές η μικροδομή του πλήρως κρυσταλλοποιημένου IPS e.max CAD αποτελείται από υαλώδη μήτρα με 70% μικρούς επιμήκεις βελονοειδείς κρυστάλλους διπυριτικού λιθίου που διαπλέκονται μεταξύ τους, μήκους 5 μm και διαμέτρου 0,8 μm (Εικόνα 4) [33, 34].



Εικόνα 4. Πλήρως κρυσταλλοποιημένο IPS e.max CAD μετά από την απομάκρυνση υαλώδους φάσης με υδροφθορικό οξύ (Πηγή Scientific Documentation IPS e.max[®] CAD-on. 4. Technical Data & Materials Science Investigations. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein, October 2011[33]).

Στην ενδιάμεση μερικώς κρυσταλλοποιημένη κατάσταση, το υλικό παρουσιάζει μέτρια αντοχή σε κάμψη 130 MPa και δυσθραυστότητα στα 0,9-1,25 MPa m^{1/2} [33, 34, 36]. Η πλήρως κρυσταλλοποιημένη μορφή του IPS e.max CAD παρουσιάζει αντοχή σε κάμψη 262-360 MPa και δυσθραυστότητα 2,0-2,5 MPa m^{1/2}, σκληρότητα Vickers 540-732, και μέτρο ελαστικότητας 90-110 GPa και συντελεστής θερμικής διαστολής (CTE) του 10,6 + 0,25 ppm/°C, και ιδιαίτερα υψηλή ημιδιαφάνεια [5, 6, 18, 33, 35, 36]. Έχει βρεθεί ότι το IPS e.max CAD έχει αντοχή σε κάμψη μεγαλύτερη από παλαιότερα κεραμικά συστήματα ενισχυμένα με λευκίτη [5, 32, 35, 37].

To IPS e.max CAD είναι διαθέσιμο στις κλασσικές A-D αποχρώσεις αλλά και σε αποχρώσεις Bleach BL. Όπως στα περισσότερα οδοντιατρικά κεραμικά, το χρώμα του υλικού καθορίζεται με ιόντα χρωστικών διεσπαρμένα στη υαλώδη μήτρα. Για το IPS e.max CAD τα ιόντα αποτελούνται of V⁺⁴/V⁺³ (μπλε/κίτρινο), Ce⁺⁴ (κίτρινο) και Mn⁺³ (καφέ) [38].

Το προϊόν διατίθεται σε τρεις διαφορετικούς βαθμούς ημιδιαφάνειας MO (μέτρια αδιαφάνεια), LT (χαμηλή ημιδιαφάνεια) και HT (υψηλή ημιδιαφάνεια) [33]. Οι παραλλαγές που αφορούν την ημιδιαφάνεια επιτυγχάνονται μέσω διαφορών στη μικροδομή του υλικού. Τα διαθέσιμα προϊόντα παρουσιάζουν την ίδια

περιεκτικότητα σε κρυστάλλους διπυριτικού λιθίου αλλά διαφέρουν σε μεγέθη κρυστάλλων, με τα κεραμικά υψηλής διαφάνειας (HT) να έχουν κρυστάλλους μεγέθους 1,5 x 0,8 μm διεσπαρμένους στην υαλώδη μήτρα, ενώ τα υλικά χαμηλής ημιδιαφάνειας (LT) έχουν μικρότερους κρυστάλλους (0,8 x 0,2 μm) σε πιο πυκνή υαλώδη μήτρα [34]. Η υψηλή ημιδιαφάνεια του υλικού μπορεί να επιτευχθεί με την παραγωγή μιας κρυσταλλικής φάσης με παρόμοιο δείκτη διάθλασης με την υαλώδη φάση [39]. Η διεπιφάνεια μεταξύ της υαλώδους και της κρυσταλλικής φάσης καθορίζει τις ιδιότητες σκέδασης φωτός του υλικού. Επομένως, αυξάνοντας το ποσοστό κρυσταλλικότητας του υλικού βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες αλλά υποβαθμίζονται η ημιδιαφάνεια και το χρώμα του υλικού [39].

Από την κυκλοφορία του IPS e.max CAD έχουν διευρυνθεί οι ενδείξεις χρήσης του. Αρχικά, η χρήση του προτάθηκε ως υλικό κατασκευής πυρήνων, ένθετων και επενθέτων και όψεων [33]. Το 2016 οι κατασκευαστές πρότειναν τη χρήση του υλικού ως αισθητικό υλικό που θα επενδύει έναν σκελετό ζιρκονίας (IPS e.max ZirCAD), για την κατασκευή ενθέτων, επενθέτων, στεφανών ολικής και μερικής κάλυψης αλλά και ακίνητων γεφυρών τριών τεμαχίων στην περιοχή των προσθίων, των προγομφίων και των γομφίων. Κάποιες μελέτες έδειξαν ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή μονολιθικών αποκαταστάσεων, όπως στεφάνες, όψεις και ακίνητες γέφυρες [40]. Μια συστηματική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για αποκαταστάσεις διπυριτικού λιθίου υπολόγισε πενταετή ποσοστά επιβίωσης 97,8% και 78,1% για μονήρεις στεφάνες και ακίνητες γέφυρες αντίστοιχα [40]. Δύο κλινικές μελέτες αξιολόγησαν μονολιθικές στεφάνες IPS e.max CAD και βρήκαν ποσοστά επιβίωσης 97,4% και 100% [41, 42] μετά από δύο έτη παρακολούθησης. Μία πρόσφατη κλινική μελέτη σε μονολιθικές στεφάνες διπυριτικού λιθίου έδειξε ποσοστό επιβίωσης 83,5% και ποσοστό αποκαταστάσεων χωρίς επιπλοκές 71% μετά από 10 έτη [43]. Όσον αφορά τη χρήση τους για την κατασκευή γεφυρών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μονολιθικών αποκαταστάσεων 3 τεμαχίων στην οπίσθια περιοχή και σύμφωνα με μια δεκαετή κλινική δοκιμή δεν θα υπήρχε διαφορά ως προς την επιβίωση μεταξύ αυτού του υλικού και των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων [44]. Μια κλινική μελέτη με 45 μήνες παρακολούθηση έδειξε ποσοστά αποτυχίας για μονολιθικές IPS e.max αποκαταστάσεις: 0,91% για στεφάνες, 4,55% για ακίνητες γέφυρες και 1,01% για ένθετα και επένθετα [45].

Το διπυριτικό λίθιο έχει επίσης προταθεί για την κατασκευή μονολιθικών επιεμφυτευματικών στεφανών αλλά και την κατασκευή υβριδικών διαβλεννογόνιων στηριγμάτων (abutment) εμφυτευμάτων που υποστηρίζονται από βάση τιτανίου[46, 47].

Οι ενδείξεις βέβαια διαφέρουν ανάλογα και με το βαθμό ημιδιαφάνειας των CAD/CAM μπλοκ. Τα μπλοκ MO διατίθενται σε 5 διαφορετικές αποχρώσεις που αντιστοιχούν στις κλασσικές A-D αποχρώσεις και Bleach (BL) και χρησιμοποιούνται

για την κατασκευή σκελετών-πυρήνων οι οποίοι στην συνέχεια καλύπτονται με κεραμικό IPS e.max Ceram. Χαμηλής ημιδιαφάνειας LT μπλοκ σε διάφορες αποχρώσεις επιτρέπουν την κατασκευή αποκαταστάσεων πλήρους περιγράμματος και για καλύτερη αισθητική μπορούν να εκτροχιστούν ελαφρώς επιφανειακά και να επικαλυφθούν με κεραμικό IPS e.max Ceram. Τα μπλοκ HT είναι εξαιρετικά ημιδιαφανή και επομένως ιδανικά για την κατασκευή λεπτών όψεων, ενθέτων και επενθέτων [33].



Εικόνα 5. Μικροκρύσταλλοι διπυριτικού λιθίου Initial Lisi Block (Πηγή Initial LiSi Block. Fully Crystallized Lithium Disilicate. 2023 GC America Inc. (https://www.gc.dental/america/sites/america.gc.dental/files/products/downloads/ gcinitiallisiblock/brochure/gc-initial-lisi-block-brochure.pdf[19]).

Εκτός από το IPS e.max CAD άλλα εμπορικά διαθέσιμα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία του διπυριτικού λιθίου είναι τα Initial Lisi Block (GC), Amber®Mill (HASS) και το Tessera (Dentsply Sirona) [1]. Το Amber®Mill (HASS, Gangwon-do, Kopέα), το οποίο παρουσιάζει αντοχή σε κάμψη περίπου 450 MPa, ενδείκνυται για όψεις, ένθετα, επένθετα, στεφάνες και γέφυρες τριών τεμαχίων στην περιοχή των προσθίων και των προγομφίων [1, 3]. Το Initial Lisi Block (GC) είναι ένα πλήρως κρυσταλλοποιημένο μπλοκ διπυριτικού λιθίου που αποτελείται από ομοιόμορφα διασκορπισμένους μικροκρυστάλλους διπυριτικού λιθίου (Εικόνα 5) στην υαλώδη μήτρα με αντοχή στην κάμψη 400 MPa [19].



Εικόνα 6. Μικροκρύστάλλοι διπυριτικού λιθίου Initial Lisi Block (Πηγή CEREC Tessera. White paper. Dentsply Sirona 2021[4])

To 2021 η Dentsply Sirona εισήγαγε ένα νέο προηγμένο CAD/CAM μπλοκ διπυριτικού λιθίου (Tessera, Dentsply Sirona). Αυτό το κεραμικό χαρακτηρίζεται κυρίως από το γεγονός ότι μπορεί να οπτηθεί εξαιρετικά γρήγορα σε μόνο τεσσεράμισι λεπτά και παρουσιάζει αντοχή σε κάμψη μεγαλύτερη από 700 MPa. Η σύνθεση του αποτελείται από βελονοειδείς κρυστάλλους διπυριτικού λιθίου (Li₂Si₂O₅) και βιργιλίτη (Li_{0.5}Al_{0.5}Si_{2.5}O₆) μήκους 0,5 μm διασκορπισμένους σε μία υαλώδη μήτρα εμπλουτισμένη με ζιρκονία (Εικόνα 6). Η χρήση του ενδείκνυται σε πρόσθιες και οπίσθιες περιοχές για την κατασκευή στεφανών, ενθέτων, επενθέτων και όψεων [1, 4].

1.5 CAD/CAM κεραμικά πυριτικού λιθίου ενισχυμένα με ζιρκονία

To 2012 εισήχθησαν τα κεραμικά πυριτικού λιθίου ενισχυμένα με ζιρκονία (ZLS), που περιέχουν υαλώδη φάση ενισχυμένη με κρυστάλλους πυριτικού λιθίου (4–8 φορές

μικρότερους από αυτούς των κεραμικών διπυριτικού λιθίου) στους οποίους έχει προστεθεί τετραγωνική ζιρκονία (10% κ.β.) με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων [27]. Είναι διαθέσιμα σε δύο μπλοκ-μορφές, σε μη συντηγμένα μπλοκ (Vita Suprinity PC, Vita ZahnFabrick) και σε συντηγμένη μορφή (Celtra Duo, Dentsply Sirona). Η χρήση του ενδείκνυται για συγκολλούμενες μονήρεις αποκαταστάσεις όπως στεφάνες προσθίων και οπισθίων δοντιών, όψεις, ένθετα, επένθετα και υπερένθετα. Σε σχέση με το διπυριτικό λίθιο, τα υλικά αυτά είναι πιο ανθεκτικά στη θραύση και είναι ευκολότερη η μηχανική τους κατεργασία/κοπή (ιδίως η μη συντηγμένη μορφή) καθώς και η λείανσή τους [28,29]. Η αντοχή σε κάμψη είναι 370-420 MPa [2, 7, 8]. Επί του παρόντος, ελάχιστες κλινικές μελέτες είναι διαθέσιμες, με τα υπάρχοντα δεδομένα να δείχνουν ότι συγκολλούμενες αποκαταστάσεις Celtra Duo σε πρόσθια και οπίσθια δόντια (92 αποκαταστάσεις σε 71 ασθενείς) παρουσιάζουν ποσοστό επιβίωσης 99% μετά από 3 έτη παρακολούθησης [48].

1.6 CAD/CAM κεραμικά υλικά ζιρκονίας

Η ζιρκονία είναι ένα μεταλλικό οξείδιο που χαρακτηρίζεται από πολυμορφισμό και αλλοτροπία και παρουσιάζει 3 διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (Εικόνα 7): κυβική (από το σημείο τήξης στους 2680 στους 2370 °C), τετραγωνική (2370 έως 1170 °C) και μονοκλινή (1170 °C σε θερμοκρασία δωματίου).



Εικόνα 7. Μετασχηματισμός φάσης ζιρκονίας (Πηγή: Jitwirachot K, Rungsiyakull P, Holloway JA, Jia-Mahasap W. Wear Behavior of Different Generations of Zirconia: Present Literature. Int J Dent. 2022 Mar 7;2022:9341616. [49]).

Η σταθεροποίηση της ζιρκονίας μπορεί να γίνει με προσθήκη οξειδίων όπως το ύττριο, το μαγνήσιο, το δημήτριο και το λανθάνιο [6]. Στην οδοντιατρική η ζιρκονία χρησιμοποιείται κυρίως σε τετραγωνική και κυβική φάση. Η προσθήκη ύττριας μπορεί να μειώσει την ανάπτυξη κόκκων, να σταθεροποιήσει την τετραγωνική φάση και να βελτιώσει σημαντικά τη θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα της κυβικής μορφής της ζιρκονίας επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση ορισμένων ιόντων Zr4+ με μεγαλύτερα ιόντα όπως Y3+ στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η πρόσμιξη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μερικώς σταθεροποιημένης ζιρκονίας (Partially stabilized zirconia, PSZ) [50].

Η σταθεροποιημένη με ύττρια οδοντιατρική ζιρκονία ταξινομείται σε 12 τύπους (Εικόνα 8). Πλέον, η ζιρκονία μπορεί να είναι μονοχρωματική ή πολυχρωματική, μονοστρωματική ή πολυστρωματική και να έχει ομοιογενή ή υβριδική σύνθεση. Η ζιρκονία (TZP τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία) διακρίνεται σε διάφορους τύπους με βάση την περιεκτικότητα σε ύττρια: 3Y-TZP (3 mol% Y-TZP), 4Y-TZP (4 mol% Y-TZP), 5Y-TZP (5 mol% Y-TZP) και 6Y-TZP (6 mol% Y-TZP). Η ζιρκονία με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ύττρια (3Y-TZP, 3 mole % Y-TZP) έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και λιγότερη ημιδιαφάνεια, ενώ η ζιρκονία με αυξημένη περιεκτικότητα σε ύττρια (6Y-TZP, 6 mole % Y-TZP) έχει μεγαλύτερη ημιδιαφάνεια αλλά παρουσιάζει κατώτερες μηχανικές ιδιότητες. Για προσθήκη ύττριας 3 mol% έχει τετραγωνικές φάσεις και είναι γνωστή ως τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία (TZP). Για προσθήκη ύττριας 3-8 mol% έχει τετραγωνικές και κυβικές φάσεις και είναι γνωστή ως μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία (PSZ), ενώ για περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 8 mol% έχει σταθερή κυβική φάση σε θερμοκρασία δωματίου και είναι γνωστή ως κυβική σταθεροποιημένη ζιρκονία (CSZ) [9, 10, 51-53].



Εικόνα 8. Διάγραμμα ταξινόμησης της σταθεροποιημένης με ύττρια οδοντιατρικής ζιρκονίας (Προσαρμοσμένη από Ban S. Classification and Properties of Dental Zirconia as Implant Fixtures and Superstructures. Materials (Basel). 2021;14(17):4879 [9]).

Οι μορφές PSZ και TZP παρουσιάζουν ένα ιδιαίτερο φαινόμενο. Μετά από άσκηση κάποιας τάσης και δημιουργία ρωγμής, οι κρύσταλλοι ζιρκονίας μπορεί να υποστούν

μη αναστρέψιμο μετασχηματισμό από τετραγωνική σε μονοκλινή μορφή με αύξηση του κρυσταλλικού όγκου κατά 4-5% και τη δημιουργία υψηλής θλιπτικής τάσης στο εσωτερικό του υλικού που ονομάζεται σκλήρυνση μετασχηματισμού φάσης (Phase transformation toughening, PTT). Ο μηχανισμός της σκλήρυνσης λόγω μετατροπής φάσεων αξιοποιείται στην προσθετική, καθώς η ζιρκονία έχει τη δυνατότητα να εμποδίζει ή να επιβραδύνει την εξέλιξη των μικρορωγμών και των θραύσεων εντός του υλικού, μετασχηματιζόμενη από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση και σε αυτό οφείλονται οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού [54, 55].

Αρχικά, στην Οδοντιατρική χρησιμοποιήθηκε η 3Υ-ΤΖΡ (σταθεροποιημένη με 3% ύττρια τετραγωνική ζιρκονία) με υψηλό περιεχόμενο σε αλουμίνα (0,25%) για την κατασκευή σκελετών προσθετικών αποκαταστάσεων. Οι κλινικές ενδείξεις αφορούσαν την κατασκευή σκελετού ακίνητων αποκαταστάσεων πολλαπλών μονάδων για πρόσθιες και οπίσθιες περιοχές ως εναλλακτική επιλογή των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων αλλά και την κατασκευή διαβλεννογόνιων στηριγμάτων εμφυτευμάτων. Λόγω του υψηλού περιεχόμενου σε αλουμίνα (0,25%) παρουσίαζε υψηλή αδιαφάνεια η οποία καλυπτόταν με την επικάλυψη πορσελάνης για την αισθητική απόδοση της αποκατάστασης. Επίσης, παρουσίαζε εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες λόγω ενίσχυσης από μηχανισμό μετατροπής φάσης με αντοχή στην κάμψη 900-1400 MPa και δυσθραυστότητα 5-9 MPa.m^{1/2}, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη από όλα τα διαθέσιμα υαλοκεραμικά συστήματα. Διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα ήταν τα: Cercon (Dentsply Sirona), Clinical Zirconia (Glidewell Laboratories), In-Ceram Classic Zirconia (VITA North America), In-Ceram YZ (VITA North America), inCoris ZI (Dentsply Sirona), IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent), LAVA Zirconia (3M), Nexxzr S (Sagemax), VITA YZ T (VITA Zahnabrik), και Zenostar MO (Wieland Dental)[1, 2, 22].

Στη συνέχεια για την κατασκευή μονολιθικών αποκαταστάσεων ολικής επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε η 3Y-TZP (σταθεροποιημένη με 3% ύττρια τετραγωνική ζιρκονία) με χαμηλότερο περιεχόμενο σε αλουμίνα (0,05%) για την απόδοση μεγαλύτερης ημιδιαφάνειας. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την κατασκευή στεφανών σε γομφίους και σε οπίσθιες ακίνητες αποκαταστάσεις 3 τεμαχίων και παρουσιάζει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή στην κάμψη 900-1400 MPa, δυσθραυστότητα 5-9 MPa.m^{1/2}) με την 3Y-TZP ζιρκονία που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή σκελετών. Τα υλικά αυτά έδιναν την δυνατότητα κατασκευής μονολιθικών αποκαταστάσεων χωρίς την επικάλυψη πορσελάνης και η χρωματική απόδοση ήταν δυνατή με την προσθήκη εσωτερικών ή εξωτερικών χρωστικών. Από την άλλη πλευρά, η 3Y-TZP ζιρκονία που ονομάζεται "αποδόμηση σε χαμηλή θερμοκρασία (low temperature degradation, LTD)", όπου η τετραγωνική ζιρκονία από

οποιαδήποτε μηχανική καταπόνηση με αποτέλεσμα την αύξηση επιφανειακής τραχύτητας λόγω απώλειας κρυστάλλων, την αυξημένη φθορά, τη μείωση της αντοχής και της δυσθραυστότητας και καταστροφικές αστοχίες [9, 22, 56-58]. Η ελάχιστη κλινική βιβλιογραφία αναφέρει ποσοστά επιβίωσης μονολιθικών αποκαταστάσεων 100% μετά από 36-68 μήνες παρακολούθησης [59, 60].

Έπειτα, εισήχθησαν κεραμικά (5Y-PSZ) με κυβική ζιρκονία και υψηλά ποσοστά ύττριας (>5 mol% yttria) με υψηλή διαφάνεια κατάλληλα για πρόσθιες στεφάνες ή ακίνητες γέφυρες τριών τεμαχίων. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη μηχανική αντοχή (αντοχή στην κάμψη 500 - 900 MPa). Η αύξηση του ύττριας σε 5 mol% ήταν μια τροποποίηση που προσέφερε βελτίωση της διαφάνειας της ζιρκονίας με αποτέλεσμα μια πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία με σταθερή κυβική-τετραγωνική μικροδομή. Η κυβική φάση φθάνει περίπου το 50% της δομής. Το μέγεθος και ο αριθμός των κρυστάλλων, οι οποίοι είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με την 3Υ-ΤΖΡ, ευνοούν τη μετάδοση του φωτός, μειώνοντας το φαινόμενο της διάθλασης και προσδίδοντας καλύτερη ημιδιαφάνεια. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση στον αριθμό των κυβικών κρυστάλλων μειώνει την αντοχή στην κάμψη και την δυσθραυστότητα του υλικού. Η ημιδιαφάνεια της 5Υ βελτιώνεται κατά 20 έως 25% σε σύγκριση με εκείνη της 3Y, αλλά η αντοχή σε κάμψη μειώνεται κατά 40 έως 50% [10, 22, 54, 57, 61-64].

To 2017 κυκλοφόρησε η τέταρτης γενιάς ζιρκονία (4Y-TZP) στην οποία η περιεκτικότητα σε ύττρια μειώθηκε σε 4-mol%, γεγονός που οδήγησε σε ενίσχυση της αντοχής σε κάμψη και της ανθεκτικότητας σε θραύση, με συνδυασμένη μείωση της διαφάνειας [54, 61-63, 65].

Πλέον έχουν εισαχθεί στην κλινική πράξη πολυστρωματικοί τύποι ζιρκονίας που εμπεριέχουν διαφορετικές στρώσεις (multilayer M) ζιρκονίας με τη M3Y να παρουσιάζει αυξημένη ημιδιαφάνεια και τη M6Y ακόμη μεγαλύτερη ημιδιαφάνεια. Όσον αφορά τις ιδιότητες των διαφορετικών τύπων ζιρκονίας έχει διαπιστωθεί ότι η ζιρκονία με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ύττρια έχει χαμηλότερη μηχανική αντοχή αλλά υψηλότερη διαπερατότητα – διαφάνεια [9, 10, 66].

Αυτή η αντιφατική σχέση καθορίζει και τις κλινικές εφαρμογές κάθε τύπου ζιρκονίας, με την 3Y-TZP, η οποία έχει υψηλή αντοχή αλλά χαμηλή ημιδιαφάνεια να χρησιμοποιείται σε μεγάλης έκτασης γέφυρες αλλά να είναι ακατάλληλη για στεφάνες πρόσθιων δοντιών. Από την άλλη πλευρά, οι τύποι 5Y και M5Y με χαμηλή αντοχή αλλά υψηλή διαπερατότητα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γέφυρες μεγάλης έκτασης αλλά είναι κατάλληλοι για πρόσθιες στεφάνες και όψεις. Τα πολυχρωματικά και υβριδικής σύνθεσης υλικά, όπως η M3Y-5Y ζιρκονία, έχουν όμοιες κλινικές εφαρμογές με τη 5Y-TZP που έχει χαμηλή αντοχή. Αντιθέτως, η 4Y-TZP και η M4Y ζιρκονία εφαρμόζονται σε οπίσθιες και πρόσθιες περιοχές αλλά και σε διατοξικές αποκαταστάσεις [9, 10, 54].

1.7 CAD/CAM κεραμικά αλουμίνας

Αυτά τα κεραμικά αποτελούνται από έναν πυκνό κεραμικό πυρήνα από πυροσυσσωματωμένο Al₂O₃ (80-82 % κ.β.) που στη συνέχεια διηθείται με υάλους. Παρουσιάζουν αντοχή στην κάμψη 500 MPa και η χρήση τους ενδείκνυται για την κατασκευή πρόσθιων προσθετικών αποκαταστάσεων τριών τεμαχίων αλλά και οπίσθιων στεφανών. Αντιπροσωπευτικό εμπορικό προϊόν είναι το είναι το In-Ceram Alumina (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)[2, 17]. Κλινικές μελέτες έχουν δείξει ποσοστά επιβίωσης στεφανών έως και 100% μετά από 7 έτη παρακολούθησης [11]. Παρόλα αυτά έχουν αντικατασταθεί από τα νεότερα κεραμικά ζιρκονίας.

1.8 CAD/CAM υβριδικά υλικά κεραμικού δικτύου διηθημένου με πολυμερή (Polymer-Infiltrated Ceramic Network – PICN)

Τα υβριδικά κεραμικά είναι μια νέα κατηγορία υλικών CAD/CAM που έχουν σχεδιαστεί για να συνδυάζουν τη μειωμένη ψαθυρότητα και αυξημένη αντοχή στη θραύση που χαρακτηρίζει τις σύνθετες ρητίνες σε συνδυασμό με τα μοναδικά αισθητικά χαρακτηριστικά των κεραμικών υλικών. Αυτός ο τύπος υλικού ονομάζεται κεραμικό δίκτυο διηθημένο με πολυμερή (Polymer-Infiltrated Ceramic Network – PICN) και αποτελείται από ένα κεραμικό δίκτυο (86% κ.β.) ενισχυμένο από λευκίτη και ζιρκονία το οποίο διηθείται από ρητίνη (UDMA, TEGDMA, 14% κ.β.) και είναι διαθέσιμο με την εμπορική ονομασία Vita Enamic (Vita Zahnfabrik) [67]. Η χρήση του ενδείκνυται για την κατασκευή στεφανών οπίσθιων δοντιών, όψεων, ένθετων, επένθετων και επιεμφυτευματικών στεφανών. Οι μηχανικές του ιδιότητες βρίσκονται μεταξύ των κεραμικών και των συνθέτων ρητινών με υψηλό ποσοστό ενισχυτικών ουσιών, ενώ το μέτρο ελαστικότητας του είναι 30 GPa και η αντοχή στην κάμψη 150-160 MPa [1, 12, 68, 69]. Σε σχέση με τα κεραμικά υλικά, παρουσιάζει τη δυνατότητα απορρόφησης των λειτουργικών τάσεων και η μηχανική του κατεργασία και η λείανση είναι ευκολότερες, ενώ δεν απαιτείται θερμική επεξεργασία μετά την κατεργασία. Παρά την ελλιπή κλινική τεκμηρίωση του υλικού, μία κλινική μελέτη των Spitznagel και συν. βρήκαν ποσοστά επιβίωσης 97,4% για ένθετα και 95,6% για υπερένθετα μετά από τρία έτη παρακολούθησης [1, 70].

1.9 CAD/CAM σύνθετες ρητίνες

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η πρόοδος στην ψηφιακή αποτύπωση και στην τεχνολογία υπολογιστικά υποβοηθούμενης σχεδίασης και παραγωγής (CAD/CAM) επέτρεψαν την κατασκευή έμμεσων οδοντικών αποκαταστάσεων όπως ένθετα, επένθετα, όψεις και στεφάνες από προκατασκευασμένα μπλοκ κυρίως από κεραμικά ή πολυμερή υλικά σύνθετης ρητίνης. Ενώ η χρήση κεραμικών για την κατασκευή έμμεσων αποκαταστάσεων CAD/CAM έχει καθιερωθεί λόγω των ανώτερων αισθητικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, τα κεραμικά είναι ψαθυρά υλικά με υψηλή ευαισθησία σε αστοχίες παρουσία ατελειών [71]. Τα CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης έχουν εισαχθεί πρόσφατα στην κλινική πράξη ως εναλλακτικά υλικά για μεμονωμένες έμμεσες αποκαταστάσεις. Σε σύγκριση με τα κεραμικά, τα σύνθετα πολυμερή υλικά χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα, προσφέροντας ευκολότερη μηχανική κατεργασία και δυνατότητα ενδοστοματικής επιδιόρθωσης, μικρότερη ευαισθησία σε θραύση και αποφλοίωση και χαμηλότερη φθορά των ανταγωνιστών δοντιών [18, 37, 72, 73]. Σε αντίθεση με τις συμβατικές σύνθετες ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις, τα σύνθετα πολυμερή CAD/CAM υλικά πολυμερίζονται υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία, γεγονός που οδηγεί σε πιο ομοιογενές και καλύτερα πολυμερισμένο υλικό με λιγότερους πόρους, υψηλότερη πυκνότητα, υψηλότερο βαθμό μετατροπής ακόρεστων διπλών δεσμών και επομένως βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλότερη απορρόφηση νερού [71, 74]. Στις συμβατικές σύνθετες ρητίνες ο βαθμός μετατροπής φτάνει περίπου 50-60%, ενώ στις προπολυμερισμένες CAD/CAM ρητίνες μπορεί να φτάσει μέχρι και 90% [75, 76].

Η σύνθεση των σύνθετων ρητινών CAD/CAM είναι παρόμοια με τις συμβατικές σύνθετες ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις. Οι σύνθετες ρητίνες αποτελούνται κυρίως από τρία κύρια συστατικά: την οργανική φάση (μήτρα ρητίνης), την ανόργανη φάση (ενισχυτικές ουσίες) και το συζευκτικό παράγοντα (διεπιφανειακή φάση) [77]. Η οργανική μήτρα της ρητίνης σχηματίζεται από πολυμερισμένα μεθακρυλικά μονομερή, μέσα στην οποία διασκορπίζονται ενισχυτικές ουσίες σε υψηλό ποσοστό, έως και 86% κατά βάρος. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μονομερή είναι το Bis-GMA (Γλυκιδυλικός μεθακρυλικός εστέρας της δις-φαινόλης Α) UDMA (Διμεθακρυλική Ουρεθάνη) και TEGDMA (Διμεθακρυλικός εστέρας της τριαιθυλενογλυκόλης) [78] ενώ σπανιότερα έχουν χρησιμοποιηθεί το Bis-MEPP (Διεστέρας μεθακρυλικού οξέος αιθοξυλιωμένης δισφαινόλης αλλά και το Bis-EMA (αιθοξυλιωμένο Bis-GMA) [78] (Εικόνα 9).

Εν θερμώ πολυμερισμένες οργανικές μήτρες διμεθακρυλικής ουρεθάνης (UDMA) χρησιμοποιούνται κυρίως στις περισσότερες CAD/CAM σύνθετες ρητίνες. Λόγω του υψηλού βαθμού μετατροπής των ακόρεστων διπλών δεσμών και διασταύρωσης, η διμεθακρυλική ουρεθάνη (UDMA) [79] προσφέρει χαμηλή προσρόφηση ύδατος και διαλυτότητα[80], βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες όπως αντοχή στην κάμψη, μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα [81] και καλύτερη σταθερότητα χρώματος λόγω χαμηλότερης απορρόφησης χρωστικών [79]. Η προσθήκη του μονομερούς TEGDMA, που έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση διπλών δεσμών, αυξάνει τον βαθμό μετατροπής των ακόρεστων διπλών δεσμών και διασταύρωσης [79], αλλά και τη συστολή πολυμερισμού[82]. Επίσης, η προσθήκη του μονομερούς Bis-EMA βελτιώνει το βαθμό μετατροπής δεσμών [83, 84].



Εικόνα 9. Μοριακή σύνθεση μονομερών Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA και TEGDMA (από Gajewski VE, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. Braz Dent J. 2012;23(5):508-14. [85]).

Το ανόργανο μέρος αποτελείται από διάφορα μείγματα κρυσταλλικών ή υαλωδών ενισχυτικών ουσιών με διαφορετική κατανομή μεγέθους και διαφορετική μορφολογία[78]. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες ενισχυτικές ουσίες είναι ενισχυτικές ουσίες υάλων βαρίου, πυριτίου και αργιλίου (Ba-Si-Al) ουσίες διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) ζιρκονίας (ZrO₂) και πυριτικού ζιρκονίου (ZrSiO₄) [86]. Το είδος, το μέγεθος, η κατ' όγκο αναλογία των ενισχυτικών ουσιών και ο δεσμός τους με την

οργανική μήτρα ρητίνης επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών [86]. Τα υλικά σύνθετης ρητίνης παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό ενισχυτικών ουσιών, έως και 86% κατά βάρος. Η υψηλή συγκέντρωση σε ενισχυτικές ουσίες προσδίδει καλύτερες φυσικομηχανικές ιδιότητες, μικρότερη συστολή πολυμερισμού, χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής και χαμηλότερη προσρόφηση ύδατος [87].

Σύμφωνα με τα προηγούμενα λόγω του καλύτερου πολυμερισμού, της οργανικής μήτρας UDMA και του υψηλού ποσοστού ενισχυτικών ουσιών, οι σύνθετες ρητίνες CAD/CAM παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες [88], μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά [89, 90], αντοχή σε κάμψη [91], δυσθραυστότητα και αντοχή στη θραύση [92, 93] σε σχέση με τις συμβατικές ρητίνες για αποκαταστάσεις.

Οι ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών υλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεσή τους, επομένως διαφορές αναμένονται μεταξύ των εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων με διαφορετική σύνθεση μήτρας ρητίνης, τύπο, σχήμα και μέγεθος ενισχυτικών ουσιών [94]. Σε γενικές γραμμές οι CAD/CAM σύνθετες ρητίνες παρουσιάζουν αντοχή σε κάμψη 300 MPa, αντοχή σε θραύση 380 MPa, αποτριβή περίπου 2-10 μm /12 μήνες, μέτρο ελαστικότητάς 8-16 GPa, δυσθραυστότητα 1,22-1,47 MPa m^{1/2} και σκληρότητα Vickers 70-140 [75, 94-99]. Οι κλινικές τους ενδείξεις όπως και οι ιδιότητες διαφέρουν ανά εμπορικό προϊόν, όπως θα δούμε και παρακάτω αλλά γενικά αφορούν την κατασκευή όψεων, ενθέτων/επενθέτων, στεφανών και γεφυρών σε πρόσθια και οπίσθια δόντια [26].

Αν και εισήχθησαν τη δεκαετία του 2000, τα σύνθετα υλικά ρητίνης CAD/CAM έχουν γίνει πολύ δημοφιλή για ενδοκλινική χρήση. Το Paradigm MZ100 (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) ήταν το πρώτο υλικό σύνθετης ρητίνης που εισήχθη στην αγορά σε κύβο (μπλοκ) CAD/CAM με διαφορετικές αποχρώσεις και με ποσοστό ενισχυτικών ουσιών οξειδίου του πυριτίου και ζιρκονίας (0,6 μm μέγεθος) έως 85% κατά βάρος σε οργανική μήτρα από Bis-GMA και TEGDMA. Οι κατασκευαστές αναφέρουν αντοχή σε κάμψη 157 MPa, παρόμοια με αυτή των κεραμικών αστρίου[2].

Το 2011 παρουσιάσθηκε στην αγορά το Lava Ultimate (3M ESPE) που περιέχει νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου (20 nm) και ζιρκονίας (4 έως 11 nm) 80% κατά βάρος τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους 0,6 έως 10 μm [100] διασκορπισμένα σε μία μήτρα από Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA και TEGDMA (Εικόνα 10). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές παρουσιάζει αντοχή στην κάμψη 204 MPa και μέτρο ελαστικότητας 12,72 GPa [100] και προτείνεται για την κατασκευή αποκαταστάσεων μερικής επικάλυψης όπως ένθετα, επένθετα αλλά όχι για την κατασκευή στεφανών[2].



Εικόνα 10. Προβολή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE) των νανοσυσσωμάτων που σχηματίζουν τα σωματίδια των ενισχυτικών ουσιών στο υλικό Lava Ultimate [100] (Lava[™] Ultimate CAD/CAM Restorative. Technical Product Profile. https://www.dway.cz/data/product/13/23/files/Lava_Ult_TPP.pdf).

Μετά την κυκλοφορία του Lava Ultimate, στην αγορά εισήχθησαν πολλά υλικά CAD/CAM σύνθετης ρητίνης από διαφορετικούς κατασκευαστές με διαφορετική σύνθεση και ενισχυτικές ουσίες. Κυριότερα αντιπροσωπευτικά υλικά σύνθετης ρητίνης για την κατασκευή CAD/CAM αποκαταστάσεων είναι τα: Brilliant Crios (Coltene Whaledent AG, Altstätten, Switzerland), Lava Ultimate (3M ESPE, St Paul, MN, USA), Shofu Block HC (SHOFU INC, Kyoto Japan), Cerasmart (GC Corp, Hongo, Tokyo, Japan), Katana Avencia (Kuraray, Noritake Dental, Tokyo, Japan), Tetric CAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), [Brilliant CRIOS (Coltene Whaledent AG), Cerasmart (GC) και Grandio Blocs (VOCO GmbH, Cuxhaven, Germany) [1, 2].

Ξεκινώντας από το 2016, το Brilliant Crios (Coltene/Whaledent) (Coltène Whaledent AG) είναι ένα ενισχυμένο σύνθετο υλικό που περιέχει σωματίδια άμορφου πυριτίου (<20 nm) και κεραμικά σωματίδια υάλου βαρίου (<1,0 μm) ενσωματωμένα σε μία μεθακρυλική μήτρα από Bis-GMA, Bis-EMA και TEGDMA. Οι κατασκευαστές αναφέρουν ποσοστό ενισχυτικών ουσιών 70,7% κατά βάρος και 51,5% κατ' όγκο, αντοχή σε κάμψη 198 MPa και μέτρο ελαστικότητας 10,3 GPa [101]. Το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, το οποίο είναι παρόμοιο με αυτό της οδοντίνης, θεωρείται ότι οδηγεί στην μείωση των τάσεων που συγκεντρώνονται στην αποκατάσταση με αποτέλεσμα την αποφυγή θραύσεων. Οι ενδείξεις του υλικού αυτού είναι η κατασκευή επενθέτων και υπερενθέτων [1].



Εικόνα 11. Tetric CAD. Α) Προβολή δευτερογενών ηλεκτρονίων ενισχυτικών ουσιών υάλων Ba-Al-Si μέσου μεγέθους 0.7μm. Β) Προβολή δευτερογενών ηλεκτρονίων ενισχυτικών ουσιών διοξειδίου του πυριτίου υάλων Ba-Al-Si μέσου μεγέθους < 20 nm (Εικόνα από Tetric CAD Scientific Documentation, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, June 2018)[102].

To Tetric CAD (Ivoclar Vivadent, Vivadent, Liechtenstein) είναι υλικό σύνθετης ρητίνης που αποτελείται από οργανική μήτρα που περιέχει Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA και UDMA, και από 71% κ.β. ενισχυτικές ουσίες από υάλους βαρίου, αργιλίου και πυριτίου με μέσο μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 1 μm και ενισχυτικές ουσίες διοξειδίου του πυριτίου μεγέθους μικρότερου από 20 nm (Εικόνα 11). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές, παρουσιάζει αντοχή στην κάμψη 273,8 MPa με μέτρο ελαστικότητας 10,2 GPa [102].

To Grandio Blocs (VOCO GmbH, Germany) είναι ένα υλικό με πολύ υψηλό ποσοστό ενισχυτικών ουσιών (86% κ.β.) που βασίζεται σε μία νανοκεραμική υβριδική τεχνολογία και παρουσιάζει αντοχή στην κάμψη 330 MPa, μέτρο ελαστικότητας 18,28 GPa και συντελεστή θερμικής διαστολής παρόμοιο με αυτό της οδοντίνης και της αδαμαντίνης [23]. Η χρήση του ενδείκνυται για στεφάνες, όψεις, ένθετα, επένθετα και επιεμφυτευματικές στεφάνες.

To LuxaCam Composite (DMG, Hamburg, Germany) αποτελείται από μία οργανική μήτρα και ενισχυτικές ουσίες πυριτιούχου υάλου με αντοχή στην κάμψη 164 MPa και μέτρο ελαστικότητας 10,1 GPa. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές ενδείκνυται για ένθετα, επενθέτα, όψεις, μερικής επικάλυψης στεφάνες, στεφάνες και γέφυρες τριών τεμαχίων [2].

To Cerasmart (GC America, Alsip IL, ΗΠΑ) είναι ένα μπλοκ που χαρακτηρίζεται από μια οργανική μήτρα ρητίνης (Bis-MEPP, UDMA and DMA) που περιέχει ενισχυτικές ουσίες οξειδίου του πυριτίου και υάλου βαρίου σε ποσοστό 71% κατά βάρος. Παρουσιάζει αντοχή στην κάμψη 230 MPa, και ενδείκνυται για μονήρεις αποκαταστάσεις μερικής και ολικής επικάλυψης[103]. Μία κλινική μελέτη έδειξε 100% ποσοστό επιβίωσης για πολυμερή ένθετα και επένθετα από το υλικό αυτό μετά από δύο έτη παρακολούθησης και παρόμοια κλινική απόδοση σε σχέση με ένθετα και επένθετα από διπυριτικό λίθιο [104].

To Block HC (Shofu, Kyoto, Japan) χαρακτηρίζεται από μια ρητινώδη μήτρα που αποτελείται από UDMA και TEGDMA με 68% κ.β. ενισχυτικές ουσίες οξειδίου του πυριτίου και πυριτικής ζιρκονίας. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές παρουσιάζει αντοχή στην κάμψη 191 MPa και μέτρο ελαστικότητας 9,6 GPa [105].

To Katana Avencia Block (Kuraray, Noritake, Dental) είναι ένα υβριδικό κεραμικό που αποτελείται από UDMA και μεθακρυλικά πολυμερή με 62% ενισχυτικές ουσίες οξειδίου του πυριτίου και αργιλίου με αντοχή στην κάμψη 230 Mpa, αντοχή στη συμπίεση 680 MPa σύμφωνα με τους κατασκευαστές [1].

1.10 CAD/CAM PMMA υλικά

Λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητάς του, το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) εισήχθη ως υλικό CAD/CAM για την κατασκευή προσθέσεων[13, 88]. Το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο PMMA εμφανίζεται ως ένα πολυμερές που συντίθεται μέσω της προσθήκης και του πολυμερισμού ελεύθερων ριζών του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (C5O2H8) για να σχηματιστεί πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας [106]. Πέρα από τα συμβατικά ΡΜΜΑ υλικά που χρησιμοποιούνται για δεκαετίες στην Οδοντιατρική, τα τελευταία χρόνια εισήχθησαν CAD/CAM PMMA υλικά με βελτιωμένες οπτικές και φυσικές ιδιότητες. Το PMMA στα μπλοκ CAD/CAM είναι προπολυμερισμένο και εμφανίζει υψηλό ποσοστό διασταυρούμενων δεσμών (π.χ. Telio CAD, Ivoclar Vivadent) με αποτέλεσμα υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού, απουσία πόρων και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά υλικά για την κατασκευή μεταβατικών αποκαταστάσεων [107]. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα σε μορφή μπλοκ είναι το Telio CAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), το VITA CAD-Temp MultiColor Blocks (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany), LuxaCam PMMA (DMG, Hamburg, Germany) και ArtBlock Temp (MERZ Dental GmbH, Germany) κατάλληλα για την κατασκευή μεταβατικών στεφανών και γεφυρών μέχρι δύο γεφυρωμάτων με μέτρο ελαστικότητας 2800-3200 MPa και αντοχή στην κάμψη 80-135 MPa [2, 108-110].

Σε σχέση με τα συμβατικά εν θερμώ πολυμεριζόμενα PMMA υλικά, τα CAD/CAM PMMA υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένη σκληρότητα, αντοχή σε κάμψη, μέτρο

ελαστικότητας και αντοχή στην κρούση [111], ενώ σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη, τα CAD/CAM PMMA υλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη από τη δισακρυλική ρητίνη καθώς και από την συμβατική αυτοπολυμεριζόμενη ακρυλική ρητίνη [13]. Η βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων επέκτεινε τη χρήση τους ακόμη και για μακροχρόνιες προσωρινές αποκαταστάσεις (έως και ένα έτος) [112, 113]. Επιπλέον, είναι περισσότερο υδρόφοβα σε σχέση με τα συμβατικά PMMA υλικά με αποτέλεσμα μειωμένη προσκόλληση μικροβιακής πλάκας [114].

1.11 CAD/CAM υλικά PEEK

Η πολυαιθερ-αίθερ-κετόνη (polyether-ether-ketone PEEK) είναι ένα γραμμικό, αρωματικό, ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό, υψηλής απόδοσης πολυμερές που εισήχθηκε πρόσφατα στην οδοντιατρική ως υλικό σκελετού για ακίνητες προσθετικές αποκαταστάσεις[115, 116], κινητές προσθέσεις[117], επι-εμφυτευματικές αποκαταστάσεις[118], endocrown[119] και συγκολλούμενες γέφυρες τύπου Maryland[120]. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων[121], εμφυτευματικών διαβλεννογόνιων στηριγμάτων[122], βιδών επούλωσης[123] και αποφρακτήρων άνω γνάθου[124]. Το ΡΕΕΚ είναι ένα υλικό με υψηλή βιοσυμβατότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη 165–185ΜΡa), υψηλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, χημική σταθερότητα, υψηλή δυνατότητα στίλβωσης και χρωματική σταθερότητα, χαμηλή προσκόλληση μικροβιακής πλάκας και καλή αντοχή δεσμού με σύνθετες ρητίνες αισθητικής επικάλυψης καθώς και ρητινώδεις κονίες. Επίσης, παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην αποτριβή και προκαλεί χαμηλή αποτριβή στα δόντια ανταγωνιστές [2, 14, 125, 126]. Σε σύγκριση με άλλα άκαμπτα υλικά κατασκευής σκελετών όπως η ζιρκονία και τα κράματα μετάλλων, το PEEK έχει χαμηλό μέτρο ελαστικότητας 4 GPa, παρόμοιο με αυτό του οστού, παρέχοντας τη δυνατότητα απορρόφησης και απόσβεσης των τάσεων που μεταφέρονται στα δόντια στηρίγματα [14, 125]. Παρόλα αυτά, ελάχιστες είναι οι υλικού για CAD-CAM προσθετικές μελέτες που εστιάζουν στη χρήση αποκαταστάσεις. Αντιπροσωπευτικά υλικά είναι τα: PEEK-Juvora (Juvora Ltd), PEEK-Coprapeek (White Peaks Dental Systems), BioHPP (Bredent GmbH & Co. KG), PEKK-Pekkton Ivory (Cendres Métaux SA), Dentokeep (Dentokeep), Vestakeep (Vestakeep), White color (Tecno Med Mineral, Zirkohnzahn S.r.I) [15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΙΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ CAD/CAM ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η διατήρηση του χρώματος, της στιλπνότητας και της επιφανειακής τραχύτητας της επιφάνειας είναι υψίστης σημασίας για την αισθητική εμφάνιση των προσθετικών αποκαταστάσεων αλλά και την ικανοποίηση των ασθενών [127-131]. Στη στοματική κοιλότητα, τα αποκαταστατικά υλικά εκτίθενται σε διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με διατροφικές συνήθειες, χρωστικές ουσίες τροφίμων και ποτών, την στοματική υγιεινή, θερμικές, χημικές και μηχανικές διεργασίες που μπορεί να επηρεάσουν τις μηχανικές αλλά και τις οπτικές και επιφανειακές ιδιότητες των υλικών με την πάροδο του χρόνου [72, 128, 131-141]. Αρκετές in vitro μελέτες διερεύνησαν την επίδραση της γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των CAD/CAM σύνθετων ρητινών καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι αυτά τα υλικά είναι ευαίσθητα στην αποδόμηση που προκαλείται από διαδικασίες γήρανσης [142-145]. Ωστόσο, μέχρι σήμερα υπάρχει περιορισμένος αριθμός μελετών σχετικά με την επίδραση της γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την τραχύτητα της επιφάνειας αυτών των υλικών [37, 72, 127, 132-134, 140, 141, 146-150]. Οι περισσότερες από αυτές αναφέρονται σε ένα μόνο υλικό σύνθετης ρητίνης [72, 127, 133, 140, 141] και μόνο λίγες συνέκριναν έναν μικρό αριθμό διαφορετικών σύνθετων ρητινών CAD/CAM [37, 132, 134, 140, 148-151]. Διαφορετικά εργαστηριακά πρωτόκολλα γήρανσης έχουν προταθεί για την προσομοίωση των συνθηκών στις οποίες υποβάλλονται τα αποκαταστατικά υλικά στη στοματική κοιλότητα. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα εμβύθιση σε υγρά[152], η υδροθερμική ανακύκλωση[153], είναι n η φωτογήρανση[139] και η προσομοίωση βουρτσίσματος δοντιών[151].

Ένα από τα τεκμηριωμένα μειονεκτήματα των υλικών με βάση τη ρητίνη είναι η τάση για αλλαγή χρώματος μακροπρόθεσμα λόγω ενδογενών και εξωγενών παραγόντων [152]. Οι ενδογενείς παράγοντες σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις του υλικού και σχετίζονται με χαρακτηριστικά της σύνθεσης του υλικού. Ενδογενείς παράγοντες που επηρεάζουν την χρωματική σταθερότητα ενός πολυμερούς είναι η χημική του σύνθεση, ο βαθμός πολυμερισμού, ο τύπος του εκκινητή πολυμερισμού, το υπολειπόμενο μονομερές, το είδος και το ποσοστό των ενισχυτικών ουσιών [149, Εξωγενείς παράγοντες αποχρωματισμού σχετίζονται κυρίως με την 154]. απορρόφηση και την προσρόφηση χρωστικών. Οι χρωστικές προέρχονται κυρίως από τροφές και ποτά όπως ο καφές, το κρασί, το τσάι και τα αναψυκτικά [135, 152, 155] Πέρα από το είδος των χρωστικών που περιέχονται στα διαλύματα καθημερινής κατανάλωσης, ο βαθμός αποχρωματισμού σχετίζεται σε σημαντικό βαθμό με τη συγκέντρωση αλκοόλ και το pH του κάθε διαλύματος. Συγκεκριμένα, διαλύματα με χαμηλό pH και υψηλή συγκέντρωση αλκοόλ προκαλούν χημική αποσύνθεση του πολυμερούς, αυξάνουν την τραχύτητα και διευκολύνουν τη χρωματική αλλαγή λόγω τεχνητών ή φυσικών χρωστικών [135, 155]. Αποχρωματισμό μπορούν να προκαλέσουν το κάπνισμα [141] αλλά και τα υλικά οδοντιατρικής λεύκανσης [156]. Επίσης, σύμφωνα με εργαστηριακές δοκιμές γήρανσης και θερμικής κόπωσης, αποχρωματισμό μπορεί επίσης να προκαλέσουν αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως αλλαγές θερμοκρασίας και υγρασίας, προσρόφηση υγρού και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία [127, 132, 139, 150, 153, 157, 158].

Η in vitro εμβύθιση σε ποτά καθημερινής κατανάλωσης έχει χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της χρωματικής σταθερότητας διάφορων αποκαταστατικών υλικών. Μία συστηματική ανασκόπηση των Paolone και συν. βρήκε ότι τα CAD/CAM υλικά με βάση τη ρητίνη παρουσιάζουν υψηλότερη σταθερότητα χρώματος από σύνθετες ρητίνες για άμεσες ή έμμεσες αποκαταστάσεις, αλλά χαμηλότερη σταθερότητα χρώματος από τα κεραμικά υλικά μετά από εμβύθιση σε διαλύματα χρωστικών [152]. Μεγάλος αριθμός εργαστηριακών μελετών ανέδειξε την αρνητική επίδραση των ποτών καθημερινής κατανάλωσης στο χρώμα των CAD/CAM σύνθετων ρητινών καθώς και την ανώτερη χρωματική σταθερότητα τους σε σχέση με τις συμβατικές σύνθετες ρητίνες. Συγκεκριμένα, σε μελέτη των Alharbi και συν. τέσσερεις CAD/CAM σύνθετες ρητίνες (Paradigm MZ100, Experimental Vita, Experimental Kerr, Lava Ultimate) παρουσίασαν υψηλότερη χρωματική σταθερότητα από συμβατικές ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις με βάση μεθακρυλικά μονομερή και συγκρίσιμες μεταβολές χρώματος με ένα κεραμικό αστρίου (Vitablocs Mark II) μετά από εμβύθιση για 120 ημέρες σε απεσταγμένο νερό, τσάι, κόκκινο κρασί, τεχνητό σάλιο. Εκτός από το απεσταγμένο νερό και το τεχνητό σάλιο, όλα τα διαλύματα χρωστικών προκάλεσαν κλινικά μη αποδεκτές μεταβολές στα εξεταζόμενα υλικά [146]. Ομοίως, δύο CAD/CAM σύνθετες ρητίνες (Shofu HC Block, Lava Ultimate) έδειξαν υψηλότερη χρωματική σταθερότητα σε διαλύματα χρωστικών σε σύγκριση με μία σύνθετη ρητίνη για άμεσες αποκαταστάσεις και μία για έμμεσες αποκαταστάσεις. Παρόλα αυτά, σχεδόν όλα τα υλικά που αξιολογήθηκαν υπέστησαν κλινικά μη αποδεκτή αλλαγή μετά από 7 ημέρες εμβύθισης σε κόκκινο κρασί, τσάι και καφέ [140]. Σε μελέτη των Arocha και συν. δύο CAD/CAM σύνθετες ρητίνες (Lava Ultimate και Paradigm MZ100) έδειξαν χαμηλότερη σταθερότητα χρώματος σε σύγκριση με εργαστηριακές σύνθετες ρητίνες για έμμεσες αποκαταστάσεις (SR Adoro and Premise Indirect) μετά από εμβύθιση 4 εβδομάδων σε διαλύματα χρωστικών όπως είναι ο καφές, το μαύρο τσάι και το κόκκινο κρασί, χρησιμοποιώντας απεσταγμένο νερό ως ομάδα ελέγχου. Όλα τα υλικά παρουσίασαν μη αποδεκτές μεταβολές [133]. Μετά από ένα μήνα εμβύθισης σε καφέ και κόκκινο κρασί, μη κλινικά αποδεκτός αποχρωματισμός προκλήθηκε για δύο CAD-CAM σύνθετες ρητίνες (3M Lava Ultimate, GC Cerasmart) και ένα υβριδικό υλικό PICN (VITA Enamic), ενώ παράλληλα αυξήθηκε και η αδιαφάνεια των υλικών [136]. Τέλος, σε άλλη μελέτη μετά από εμβύθιση σε απεσταγμένο νερό, καφέ, τσάι, κόλα και τζίντζερ για μία εβδομάδα και μετά σε λευκαντικό παράγοντα οι οπτικές

ιδιότητες δύο CAD/CAM σύνθετων ρητινών (Lava Ultimate, Grandio Blocs) επηρεάσθηκαν σημαντικά [156].

Η αυξημένη χρωματική σταθερότητα των CAD/CAM σύνθετων ρητινών σε σχέση με τις συμβατικές σύνθετες ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις, οφείλεται στο γεγονός ότι πολυμερίζονται υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία με αποτέλεσμα καλύτερα πολυμερισμένο υλικό με λιγότερους πόρους, υψηλότερη πυκνότητα, υψηλότερο βαθμό μετατροπής ακόρεστων διπλών δεσμών και επομένως χαμηλότερη απορρόφηση νερού [71, 74]. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την χρωματική μεταβολή ενός πολυμερούς υλικού είναι η υδροφιλία της οργανικής μήτρας και η απορρόφηση ύδατος. Η τάση ενός υλικού να απορροφά νερό, δηλώνει ότι το υλικό αυτό μπορεί να απορροφήσει οποιαδήποτε υδατοδιαλυτή χρωστική ουσία που μπορεί να οδηγήσει σε χρωματική μεταβολή [133]. Επίσης, τα υδρόφιλα υλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές χρωματικών μεταβολών σε σχέση με τα υδρόφοβα [159]. Οι οργανικές μήτρες των CAD/CAM σύνθετων ρητινών αποτελούνται κυρίως από την υδρόφοβη διμεθακρυλική ουρεθάνη (UDMA) που παρουσιάζει υψηλό βαθμό μετατροπής των ακόρεστων διπλών δεσμών και διασταύρωσης [79] και χαμηλότερη προσρόφηση ύδατος [80] σε σχέση με τα πιο υδρόφιλα μονομερή Bis-GMA και TEGDMA και επομένως καλύτερη σταθερότητα χρώματος λόγω χαμηλότερης απορρόφησης χρωστικών [79]. Οι σύνθετες ρητίνες για άμεσες αποκαταστάσεις αποτελούνται κυρίως από Bis-GMA που παρουσιάζει την υψηλότερη απορρόφηση ύδατος σε σχέση με τα μονομερή ΤEGDMA και UDMA και αρά και μεγαλύτερη ευαισθησία στην απορρόφηση χρωστικών [85, 160].

Επιπρόσθετα, αριθμός εργαστηριακών ερευνών τεκμηρίωσε την χαμηλότερη χρωματική σταθερότητα των σύνθετων ρητινών σε σχέση με κεραμικά υλικά μετά από εμβύθιση σε ποτά καθημερινής κατανάλωσης. Συγκεκριμένα, μετά από 30 ημέρες εμβύθισης σε καφέ και κόκκινο κρασί, 4 CAD/CAM σύνθετες ρητίνες CAD/CAM (Shofu Block HC, Grandio Blocs, Cerasmart, Brilliant Crios) και ένα υλικό πυριτικού λιθίου ενισχυμένο με ζιρκονία (Celtra Duo) παρουσίασαν μη κλινικά αποδεκτή αλλαγή χρώματος αλλά το κεραμικό υλικό παρουσίασε καλύτερη χρωματική σταθερότητα από τα πολυμερή υλικά [134]. Σε προηγούμενη μελέτη τα υαλοκεραμικά υλικά IPS Empress CAD και IPS e.max CAD έδειξαν χαμηλότερο αποχρωματισμό από τρεις CAD/CAM σύνθετες ρητίνες (Cerasmart, Shofu Block, Lava Ultimate) μετά από 14 ημέρες αποθήκευσης σε διάλυμα κάρδαμου, κάρυ, κόκκινο κρασί και απεσταγμένο νερό [37]. Οι Stamenkovic και συν. βρήκαν ότι το διπυριτικό λίθιο (IPS e.max CAD) και το πυριτικό λίθιο ενισχυμένο με ζιρκονία (Vita Suprinity) παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα χρώματος σε σχέση με τις τρεις σύνθετες ρητίνες (Cerasmart, Lava Ultimate, Shofu Block HC) και ένα υβριδικό υλικό (Vita Enamic) υπό την επίδραση της εμβύθισης σε καφέ και κόκκινο κρασί [150]. Παρόμοια μελέτη έδειξε ότι μία σύνθετη ρητίνη παρουσίασε υψηλότερη χρωματική αλλαγή σε
σχέση με το διπυριτικό λίθιο IPS e.max CAD και το υβριδικό Vita Enamic μετά από εμβύθιση σε νερό, κόκκινο κρασί, κάρυ, μαύρο τσάι και κόκα κόλα για 4 εβδομάδες [161]. Επίσης μετά από ένα μήνα εμβύθισης σε καφέ CAD/CAM σύνθετες ρητίνες παρουσίασαν μεγαλύτερη μεταβολή χρώματος από ένα κεραμικό αστρίου και ένα υβριδικό υλικό [149].

Ο βαθμός αποχρωματισμού εξαρτάται και από το είδος του διαλύματος χρωστικών [127, 162]. Ο καφές, το κόκκινο κρασί και η κόκα κόλα επιλέγονται συχνά ως διαλύματα εμβύθισης λόγω της δυνατότητας να προκαλούν χρωματικές αλλαγές αλλά και της υψηλής συχνότητας κατανάλωσης από τους ασθενείς. Η χρωματική αλλαγή που προκαλεί ο καφές έχει αποδοθεί στην παρουσία χρωστικών κίτρινου χρώματος με διαφορετικές πολικότητες οι οποίες είτε προσροφώνται στην επιφάνεια των υλικών είτε απορροφώνται από τη μάζα του υλικού [135, 163-165]. Το ταννικό οξύ θεωρείται ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα χρώσης του καφέ [164]. Επίσης, επειδή ο καφές αποτελεί υδατικό διάλυμα, μόρια νερού από το διάλυμα μπορούν να απορροφηθούν από τα πολυμερή[163]. Από την άλλη μεριά, οι χρωματικές αλλαγές που προκαλεί το κρασί σχετίζονται με το ποσοστό αλκοόλ και το όξινο pH[155]. Πιο συγκεκριμένα, διαλύματα με χαμηλό pH και υψηλή συγκέντρωση αλκοόλ προκαλούν χημική αποσύνθεση του πολυμερούς, αυξάνουν την επιφανειακή τραχύτητα και διευκολύνουν την χρωματική αλλαγή λόγω τεχνητών ή φυσικών χρωστικών όπως οι ανθοκυανίνες του κόκκινου κρασιού[135, 155]. Τα αναψυκτικά τύπου κόλα παρουσιάζουν πιο όξινο pH από τον καφέ αλλά παρουσιάζουν χαμηλότερη δυνατότητα χρώσης[156]. Ειδικότερα, εργαστηριακή μελέτη έδειξε ότι δοκίμια Lava Ultimate αποθηκευμένα σε καφέ και τσάι είχαν υψηλότερη χρωματική αλλαγή από δοκίμια που αποθηκεύθηκαν στην κόκα κόλα ενώ μη αποδεκτές μεταβολές προκάλεσαν όλα τα διαλύματα εμβύθισης [162]. Ο βαθμός αποχρωματισμού των υλικών εξαρτάται εκτός από το είδος του διαλύματος και από τη θερμοκρασία. Μελέτη των Liebermann και συν. έδειξε μεγαλύτερες χρωματικές μεταβολές για μία CAD/CAM σύνθετη ρητίνη, ένα υβριδικό κεραμικό και ένα κεραμικό ενισχυμένο με λευκίτη μετά από εμβύθιση σε κόκκινο κρασί, διάλυμα κάρυ, διάλυμα κάρδαμου και απεσταγμένο νερό στους 55°C σε σχέση με τα δοκίμια που αποθηκεύθηκαν στους 37°C [166].

Ο βαθμός αποχρωματισμού σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την επιφανειακή τραχύτητα και τη λείανση των υλικών. Συγκεκριμένα, πιο αδρές επιφάνειες είναι πιο επιρρεπείς στον αποχρωματισμό καθώς προσφέρουν μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια για συγκέντρωση χρωστικών [135, 155, 167]. Μελέτη των Aydin και συν. έδειξε ότι δοκίμια από σύνθετες ρητίνες (Brilliant Crios και Grandio Blocs) που δεν είχαν λειανθεί παρουσίασαν κλινικά μη αποδεκτές μεταβολές χρώματος, ενώ γυαλισμένα δοκίμια παρουσίασαν αντιληπτή αλλά κλινικά αποδεκτή μεταβολή μετά από εμβύθιση σε καφέ για 7 ημέρες. Η μικρότερη αλλαγή χρώματος επιτεύχθηκε με

συστήματα λείανσης και στίλβωσης ενός και δύο σταδίων για υλικά σύνθετης ρητίνης, ενώ τα συστήματα δύο και πολλαπλών βημάτων έφεραν καλύτερα αποτελέσματα στα υβριδικά κεραμικά μπλοκ. Н πρόσθετη εφαρμογή διαμαντόπαστας μειώνει περαιτέρω την αλλαγή χρώματος των μπλοκ CAD/CAM[134]. Οι Stamenkovic και συν. συνέκριναν την επίδραση της εμβύθισης σε καφέ και κόκκινο κρασί 6 CAD-CAM υλικών: τριών σύνθετων ρητινών (Cerasmart, Lava Ultimate, Shofu Block HC), ενός διπυριτικού λιθίου (IPS e.max CAD) ενός PICN (Vita Enamic) και ενός πυριτικού λιθίου ενισχυμένου με ζιρκονία (Vita Suprinity) και βρήκαν μη σημαντικές διαφορές στην χρωματική σταθερότητα δοκιμίων που γυαλίσθηκαν και στιλβώθηκαν εργαστηριακά ή με ενδοκλινικά πρωτόκολλα [150].

Ελάχιστες είναι οι μελέτες που αξιολόγησαν την επίδραση της εμβύθισης σε υγρά στην επιφάνεια των υλικών αυτών. CAD/CAM σύνθετες ρητίνες που εμβυθίσθηκαν για 2 εβδομάδες (Brilliant Crios, Cerasmart, Lava Ultimate, Shofu Block HC) σε χυμό καρότου, κάρυ, καπνό τσιγάρου, κόκκινο κρασί, ενεργειακό ποτό και απεσταγμένο νερό. Τα όξινα διαλύματα όπως ο χυμός καρότου και το ενεργειακό ποτό προκάλεσαν τις υψηλότερες τιμές επιφανειακής τραχύτητας, CAD/CAM σύνθετων ρητινών και κεραμικών υλικών [141]. Επίσης, η προσομοίωση γαστρικού υγρού επηρέασε σημαντικά την τραχύτητα κεραμικών και πολυμερών υλικών (Lava Ultimate, VITA ENAMIC, IPS e.max CAD, and Vita Suprinity) [168].

Η υδροθερμική ανακύκλωση μπορεί να εφαρμοσθεί ως μέθοδος τεχνητής γήρανσης, που συνίσταται κυρίως σε εμβύθιση σε νερό και εναλλαγή θερμοκρασίας υπό τυποποιημένες εργαστηριακές συνθήκες [169]. Διαφορετικά πρωτόκολλα έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση της διαδικασίας γήρανσης των οδοντιατρικών υλικών σε in vitro μελέτες. Αυτές οι μέθοδοι προσπαθούν να προσομοιώσουν την υδρολυτική αποδόμηση που συμβαίνει σε αποκαταστάσεις με βάση τη ρητίνη (RBC) σε λειτουργία και τις ενδοστοματικές εναλλαγές θερμοκρασίας που συμβαίνουν κατά τη διατροφή, την κατανάλωση ποτών και την αναπνοή [170]. Η χρήση 500 θερμικών κύκλων μεταξύ 5°C και 55°C θεωρείται κατάλληλη για την προσομοίωση της βραχυπρόθεσμης γήρανσης των οδοντικών υλικών [171]. Επιπλέον, οι Gale και Darvell πρότειναν ότι 10000 κύκλοι μπορεί να αντιπροσωπεύουν περίπου 1 χρόνο in νίνο λειτουργίας, με 20 έως 50 κύκλους να θεωρούνται ισοδύναμοι με μία ημέρα [172]. Η υδροθερμική ανακύκλωση μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση νερού και διόγκωση της οργανικής μήτρας στα σύνθετα πολυμερή υλικά. Το νερό διεισδύει και υδρολύει το δίκτυο των πολυμερών και αποδομεί τη διεπιφάνεια μήτρας-ενισχυτικών ουσιών προκαλώντας τη διάσπαση των χημικών δεσμών σιλανίου-ενισχυτικών ουσιών και των επιφανειών των ενισχυτικών ουσιών. Δυστυχώς, ο ελάχιστος αριθμός θερμικών κύκλων που απαιτούνται για την πλήρη πλαστικοποίηση δεν είναι γνωστός [170]. Η υδροθερμική ανακύκλωση μπορεί επίσης να επηρεάσει την επιφανειακή τραχύτητα μιας επιφάνειας καθώς οι εναλλαγές θερμοκρασίας παράγουν εσωτερικές

τάσεις στη δομή της σύνθετης ρητίνης λόγω διαφορετικών συντελεστών γραμμικής θερμικής διαστολής (linear thermal expansion coefficient) της οργανικής μήτρας και των ενισχυτικών ουσιών που τελικά οδηγεί σε αποδόμηση και μικρορωγμές [173]. Ένας μικρός αριθμός εργαστηριακών μελετών ερεύνησε την επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης σε CAD/CAM σύνθετες ρητίνες και υλικά για προσθετικές αποκαταστάσεις. Οι Kim και συν. μελέτησαν πέντε υλικά CAD/CAM, συμπεριλαμβανομένου ενός διπυριτικού λιθίου (IPS e.max CAD), ενός πυριτικού λιθίου ενισχυμένου με ζιρκονία (CeltraDuo), ενός υλικού κεραμικού δικτύου διηθημένου με πολυμερή (Vita Enamic), μίας σύνθετης ρητίνης (Cerasmart) και ενός υλικού ζιρκονίας (Lava Plus), τα οποία υποβλήθηκαν σε διαδικασίες υδροθερμικής ανακύκλωσης 10000 και 22000 κύκλων που προκάλεσαν αλλαγές στις ιδιότητες των υλικών με μείωση της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας αλλά και αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας. Μετά τη γήρανση, παρατηρήθηκαν αλλαγές και στην μικροδομή, την στοιχειακή σύνθεση αλλά και την υδροφιλία τους [153]. Μία άλλη μελέτη αξιολόγησε την επίδραση 10000 κύκλων υδροθερμικής ανακύκλωσης στις τιμές παραμέτρων τραχύτητας Ra και Rz και στην ημιδιαφάνεια και τις οπτικές ιδιότητες κεραμικών υλικών αστρίου, διπυριτικού λιθίου και πυριτικού λιθίου ενισχυμένου με ζιρκονία, βρίσκοντας αύξηση των τιμών επιφανειακής τραχύτητας Ra και Rz και μείωση της ημιδιαφάνειας και ιριδισμού των υλικών [174].

Τρεις μελέτες μελέτησαν την συνδυασμένη επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης και της εμβύθισης σε καφέ στις ιδιότητες CAD/CAM υλικών καταλήγοντας σε παρόμοια συμπεράσματα. Συ γκεκριμένα, μελέτη των Acar και συν. μετά από 5000 κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης σε διάλυμα καφέ, βρήκε μη κλινικά αποδεκτή αλλαγή χρώματος για την CAD/CAM σύνθετη ρητίνη Lava Ultimate και την σύνθετη ρητίνη για άμεσες αποκαταστάσεις Filtek Supreme Ultra Universal, ενώ κλινικά αποδεκτές αλλά αντιληπτές αλλαγές χρώματος βρέθηκαν για το υβριδικό υλικό Vita Enamic. Αντιθέτως, το διπυριτικό λίθιο IPS e.max CAD παρουσίασε μη αντιληπτές μεταβολές σε όλα τα πάχη του υλικού που εξετάσθηκαν [127]. Η μελέτη των Al Amri και συν. βρήκε μεγαλύτερη σταθερότητα χρώματος για ένα κεραμικό διπυριτικού λιθίου μετά από 5000 κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης σε καφέ σε σχέση με δύο CAD/CAM σύνθετες ρητίνες που παρουσίασαν μη αποδεκτές χρωματικές αλλαγές [132]. Μετά από 5000 κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης σε διάλυμα καφέ, η αλλαγή χρώματος για την CAD/CAM σύνθετη ρητίνη Lava Ultimate και την σύνθετη ρητίνη για άμεσες αποκαταστάσεις Filtek Supreme Ultra Universal ήταν μη κλινικά αποδεκτή, ενώ κλινικά αποδεκτές αλλά αντιληπτές αλλαγές χρώματος βρέθηκαν για το υβριδικό υλικό κεραμικού δικτύου διηθημένου με πολυμερή Vita Enamic. Αντιθέτως, το διπυριτικό λίθιο IPS e.max CAD παρουσίασε μη αντιληπτές μεταβολές σε όλα τα πάχη του υλικού που εξετάσθηκαν [127]. Ομοίως, μετά από 6000 κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης σε διάλυμα καφέ, οι Arif και συν. βρήκαν αλλαγή χρώματος για την CAD/CAM σύνθετη ρητίνη Lava Ultimate πάνω από το όριο αποδεκτών μεταβολών [147].

Η γήρανση με ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία έχει χρησιμοποιηθεί και συνιστάται για την αξιολόγηση των αλλαγών χρώματος και των οπτικών ιδιοτήτων των αποκαταστατικών υλικών. Μελέτη των Kilinc και Turgut έδειξε ότι η υπεριώδης ακτινοβολία προκάλεσε μη κλινικά αποδεκτές χρωματικές αλλαγές σε δύο CAD/CAM σύνθετες ρητίνες (Lava Ultimate, Cerasmart) ενώ τα κεραμικά υλικά που μελετήθηκαν (Vita Enamic, Vita Suprinity, and Vita Mark II) παρουσίασαν υψηλότερη χρωματική σταθερότητα σε σχέση με τα πολυμερή υλικά[139]. Παρόμοια μελέτη σε CAD/CAM υλικά ζιρκονίας (Bruxzir Anterior), διπυριτικού λιθίου (IPS e.max CAD), σύνθετης ρητίνης (Lava Ultimate και Cerasmart), κεραμικού δικτύου διηθημένου με πολυμερή (Vita Enamic), πυριτικού λιθίου ενισχυμένου με ζιρκονία (Vita Suprinity) και κεραμικό αστρίου (Vita Mark II) έδειξε ότι η φωτογήρανση μειώνει την ημιδιαφάνεια των υλικών με αποτέλεσμα τα υλικά να γίνονται πιο αδιαφανή [158]. Η αλλαγή χρώματος των σύνθετων ρητινών μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να απορροφηθεί από αμίνες που δεν αντέδρασαν, οι οποίες παραμένουν εντός της πολυμερούς μήτρας, δημιουργώντας μόρια με αυξημένες ενεργειακές καταστάσεις, ή από οξείδωση διπλών δεσμών άνθρακα που δεν αντέδρασαν οδηγώντας σε μεταβολή του δείκτη διάθλασης της μήτρας που επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες των υλικών [150, 158, 175].

Ένας σημαντικός παράγοντας που οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας και μεταβολή του χρώματος μιας αποκατάστασης είναι το καθημερινό βούρτσισμα των δοντιών που σε συνδυασμό με τη χρήση οδοντόκρεμας προκαλεί φθορά στις οδοντικές αποκαταστάσεις[176]. Συγκεκριμένα, μία συστηματική ανασκόπηση των Di Fiore και συν. έδειξε ότι η προσομοίωση βουρτσίσματος επηρέασε αρνητικά την επιφανειακή τραχύτητα των περισσότερων CAD/CAM σύνθετων ρητινών [177]. Εργαστηριακή μελέτη έδειξε ότι η δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα μείωσε σημαντικά τη στιλπνότητα και αύξησε την τραχύτητα όλων των CAD/CAM υλικών σύνθετης ρητίνης και διπυριτικού λιθίου που μελετήθηκαν εκτός από τα υλικά ζιρκονίας [89]. Ομοίως, μελέτη των Andrade και συν. έδειξε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας και μείωση της στιλπνότητας σε CAD/CAM κεραμικά υλικά (IPS Empress CAD, Vita Enamic) και σύνθετες ρητίνες (Lava Ultimate, Cerasmart, Grandio blocs), ενώ τα υαλοκεραμικά υλικά παρουσίασαν υψηλότερη τιμή στιλπνότητας και χαμηλότερη φθορά από τις σύνθετες ρητίνες [151]. Επίσης, το χρώμα και η στιλπνότητα σύνθετων ρητινών και ενός υβριδικού υλικού (Lava Ultimate, Cerasmart, Vita Enamic) άλλαξαν σημαντικά μετά τη γήρανση με αποτριβή με οδοντόβουρτσα (Muhlemann). Μελέτη των Koizumi και συν. έδειξε στατιστικά σημαντική μείωση της στιλπνότητας και αύξηση της επιφανειακής αδρότητας για διαφορετικές CAD/CAM σύνθετες ρητίνες που εξετάσθηκαν (Gradia block, Shofu Block HC, Lava Ultimate, Katana Avencia block,

Cerasmart) [178]. Η μείωση της στιλπνότητας επηρεάζεται από την πολυμερή μήτρα, το μέγεθος και τη μορφή των ενισχυτικών ουσιών και την σιλανοποίηση τους. Όταν οι ενισχυτικές ουσίες έχουν υψηλότερη σκληρότητα από την περιβάλλουσα μήτρα ρητίνης, η λιγότερο σκληρή μήτρα αποτρίβεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Υλικά που αποτελούνται από ομοιογενείς και μικρότερου μεγέθους νανοενισχυτικές ουσίες, η αποτριβή της επιφάνειας τους είναι πιο ομοιόμορφη με αποτέλεσμα να έχουν αυξημένη στιλπνότητα [178]. Τέλος, οι Flury και συν. κατέληξαν ότι CAD/CAM υλικά με φτωχότερες μηχανικές ιδιότητες όπως οι σύνθετες ρητίνες Paradigm MZ100, Lava Ultimate, και Ambarino High-Class που υποβλήθηκαν σε δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα ήταν πιο επιρρεπή στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τους σε σχέση με ένα κεραμικό αστρίου (Vitablocs Mark II) και το υβριδικό κεραμικό (Vita Enamic) [157].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ CAD/CAM ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Μέθοδος ελέγχου χρώματος και χρωματικής μεταβολής

3.1.1 Εισαγωγή

Η σωστή επιλογή χρώματος και η χρωματική σταθερότητα των αποκαταστατικών υλικών στο στοματικό περιβάλλον αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την επιτυχία μιας προσθετικής αποκατάστασης και την ικανοποίηση των ασθενών[179]. Χρώμα είναι η οπτική ιδιότητα των αντικειμένων που απορρέει από την απορρόφηση ή την αντανάκλαση διαφορετικών μηκών κύματος φωτός[180]. Η χρωματική αντίληψη είναι μία αίσθηση που δημιουργείται στον εγκέφαλο από αλληλουχία ηλεκτρικών ώσεων που μεταφέρονται σε αυτόν από τον οφθαλμό μέσω του οπτικού νεύρου[181-183]. Η πληροφορία του χρώματος προέρχεται από τη διέγερση φωτοευαίσθητων υποδοχέων της ωχράς κηλίδας του αμφιβληστροειδή, των κωνιών. Για τον διαχωρισμό των χρωμάτων, ο ανθρώπινος οφθαλμός διαθέτει τρία είδη κωνιών που αντιδρούν το καθένα στην ανίχνευση φωτός συγκεκριμένου εύρους μήκους κύματος. Με αυτόν τον τρόπο, ένα χρώμα που συνθέτει ο εγκέφαλος μπορεί να προέρχεται από μία συχνότητα ή συνδυασμό συχνοτήτων του ορατού φάσματος. Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι το χρώμα δεν αποτελεί χαρακτηριστικό του αντικειμένου αλλά σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την υποκειμενική εκτίμηση του παρατηρητή [181-184].

Το χρώμα περιγράφεται ως ένα φαινόμενο τριών διαστάσεων τις οποίες αποτελούν η χροιά ή απόχρωση (hue), ο τόνος ή φωτεινότητα (value) και η ένταση ή πυκνότητα (chroma). Χροιά είναι η διάσταση που καθορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός και διαχωρίζει μία οικογένεια χρωμάτων από μία άλλη, δίνοντας τη δυνατότητα χαρακτηρισμού ενός χρώματος ως κίτρινο, κόκκινο, πράσινο κ.λ.π. Τόνος (value) είναι η διάσταση που περιγράφει πόσο φωτεινό ή σκοτεινό είναι το χρώμα ενός αντικειμένου ή πόσο λευκό/μαύρο περιέχει και σχετίζεται με την ποσότητα του φωτός που επιστρέφει στον παρατηρητή μετά την ανάκλαση πάνω σε αυτό το αντικείμενο. Αυτή η διάσταση είναι ιδιαίτερα σημαντική στην Οδοντιατρική καθώς το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο σε μικρές διαφορές φωτεινότητας μεταξύ δύο αντικειμένων. Η ένταση (chroma) ενός χρώματος είναι η διάσταση που περιγράφει τον βαθμό κορεσμού μίας απόχρωσης και περιγράφει την περιεκτικότητα ενός χρώματος βοηθώντας στην διάκριση ενός έντονου χρώματος και ενός απαλού χρώματος (π.χ. έντονο κόκκινο ή απαλό κόκκινο) [182, 184, 185].

3.1.2 Χρωματικό σύστημα CIE L*a*b* και μέθοδος υπολογισμού χρωματικών μεταβολών

Από το 1898 αναπτύχθηκε το σύστημα ή σφαίρα του Munsell, ένα σύστημα που ταξινομούσε τα χρώματα με βάση τις τρεις διαστάσεις που αναφέρθηκαν, την χροιά, τον τόνο και την ένταση, πάνω σε μία σφαίρα (Εικόνα 12) σε μία προσπάθεια ταξινόμησης των χρωμάτων με τον Αμερικανό Albert Munsell να αναπτύσσει το σύστημα ή σφαίρα του Munsell. Αργότερα, το 1976, από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού (Commision Internationale de l' Eclairage, C.I.E) μετά από αναθεωρήσεις παλαιότερων συστημάτων, υιοθετήθηκε το CIELAB ή CIE L*α*b* που καλύπτει όλα τα ορατά χρώματα αποτελώντας έναν ομοιόμορφο τρισδιάστατο χρωματικό χώρο. Ίσες αποστάσεις στον χρωματικό χώρο αντιστοιχούν σε ίση κατά προσέγγιση αντίληψη χρωματικών διαφορών συγκριτικά με όλα τα διαθέσιμα συστήματα μέτρησης [184-188].



Εικόνα 12. Σύστημα του Munsell. (Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Munsell_color_system)

To CIE L*α*b* αντιπροσωπεύει έναν τρισδιάστατο χώρο με τρεις παραμέτρουςσυντεταγμένες για να περιγράψει το χρώμα που αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικούς άξονες, L*, a* και b*. Ο κεντρικός κάθετος άξονας αντιστοιχεί στην παράμετρο L* και αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα του αντικειμένου με τιμές από 0 για το μαύρο έως 100 για το άσπρο. Αντιθέτως, οι συντεταγμένες α* και b* μεταβάλλονται σε οριζόντια κατεύθυνση λαμβάνοντας θετικές και αρνητικές τιμές. Οι θετικές τιμές του α* δηλώνουν το ποσοστό του κόκκινου χρώματος ενώ οι αρνητικές τιμές το ποσοστό του πράσινου. Αντίστοιχα, οι θετικές τιμές του b* δηλώνουν το ποσοστό κίτρινου και οι αρνητικές τιμές το ποσοστό του μπλε (Εικόνα 13).



Εικόνα 13. Χρωματικό σύστημα CIELAB (Πηγή: <u>https://www.umfcorp.com/post/understanding-the-cielab-l-a-b-scale</u>).

Η χρωματική διαφορά ή μεταβολή υπολογίζεται από την Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ δύο σημείων στο τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων L*a*b* σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta E_{ab}^{*} = [(\Delta L^{*})^{2} + (\Delta a^{*})^{2} + (\Delta b^{*})^{2}]^{\frac{1}{2}}$$

όπου ΔL*, Δa* και Δb* οι διαφορές των παραμέτρων L*a*b* [187-189]. Πρόσφατα έχει προταθεί για τον υπολογισμό χρωματικών διαφορών και η μέθοδος υπολογισμού CIEDE 2000 που αποτελεί επέκταση της CIE 1976 L*a*b* (ΔE*_{ab}) και περιέχει διορθώσεις για τη διακύμανση στην αντίληψη της διαφοράς χρώματος ανάλογα με την φωτεινότητα, την ένταση, την απόχρωση και την αλληλεπίδραση έντασης-απόχρωσης σύμφωνα με το ISO/CIE 11664-6:2022 [190]. Στην πράξη οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση [133, 191].

Πέρα από τον μαθηματικό υπολογισμό της χρωματικής μεταβολής, εξίσου σημαντική είναι η κλινική συσχέτιση των μεταβολών, δηλαδή να εκτιμηθεί αν μία αλλαγή είναι κλινικά αντιληπτή ή κλινικά αποδεκτή. Στην βιβλιογραφία έχουν παρουσιασθεί αντικρουόμενες απόψεις σχετικά με τις αποδεκτές τιμές ΔΕ [192]. Σε παλαιότερες μελέτες χρωματικές μεταβολές που αντιστοιχούσαν σε ΔΕ>1 θεωρούνταν κλινικά αντιληπτές ενώ μεταβολές ΔΕ>3,3 θεωρούνται κλινικά μη αποδεκτές [163, 165, 193-195]. Αντίθετα, οι Johnston και Καο πρότειναν ως κλινικά μη αποδεκτές τιμές ΔΕ>3,7 [196]. Σε μία άλλη προσπάθεια συσχέτισης της χρωματικής μεταβολής ΔΕ με το κλινικό περιβάλλον, το National Bureau of Standards (United States) εκτίμησε ποσοτικά την χρωματική μεταβολή σε μονάδες NBS με την εξίσωση NBS units=ΔΕ x 0,92. Σύμφωνα με αυτό το σύστημα τιμές μεταξύ 1,5-3 NBS θεωρούνται αντιληπτές ενώ τιμές μεγαλύτερες από 3 NBS units (ΔΕ=3,3) θεωρούνται κλινικά μη αποδεκτές [194, 197].

Παρόλα αυτά, μία πολυκεντρική προοπτική μελέτη από τους Paravina και συν. καθόρισαν το 50:50% όριο αντιληπτών μεταβολών (perceptibility threshold, PT) και το 50:50% όριο αποδεκτών μεταβολών (acceptability threshold, AT) που αντιστοιχούν στην διαφορές που το 50% των παρατηρητών μπορούν να αντιληφθούν ή θεωρούν κλινικά αποδεκτό αντίστοιχα [198]. Με βάση τα ευρήματα της μελέτης αυτής, 50:50% όριο αντιληπτών μεταβολών (PT) με τιμή $\Delta E^*_{ab} = 1,2$ και 50:50% όριο κλινικών μεταβολών (AT) με τιμή $\Delta E^*_{ab} = 2,7$ υιοθετήθηκαν από το ISO TR28642/2016 για την αξιολόγηση χρωματικών μεταβολών [198, 199].

3.1.3 Τρόποι μέτρησης χρωματικής μεταβολής

Ο καθορισμός του χρώματος αλλά και η μέτρηση των χρωματικών μεταβολών μπορεί να γίνει τόσο με οπτική εκτίμηση αλλά και με ειδικά όργανα μέτρησης όπως τα σπεκτροφωτόμετρα και τα χρωματόμετρα[199]. Η χρήση οπτικών μέσων επηρεάζεται σε υψηλό βαθμό από υποκειμενικά σφάλματα[200]. Μέθοδοι που υπάρχουν για την οπτική εκτίμηση χρωματικής αλλαγής περιλαμβάνουν φωτογραφία, ψηφιακή ανάλυση και χρήση χρωματικών οδηγών [163, 187, 201, 202]. Σε σχέση με την οπτική εκτίμηση, ειδικά όργανα μέτρησης όπως τα χρωματόμετρα και τα σπεκτροφωτόμετρα μπορούν να μετρήσουν μικρές χρωματικές διαφορές με μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα δίνοντας μια αριθμητική εκτίμηση [203]. Τα χρωματόμετρα μετρούν το ποσό της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας για τα βασικά χρώματα δηλαδή (κόκκινο, πράσινο και μπλε), ενώ τα σπεκτροφωτόμετρα μετρούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία για κάθε μήκος κύματος [163, 164, 184, 185, 187, 204, 205].



Εικόνα 14. Διάταξη χρωματόμετρου (Πηγή: Dr Lange Operating Instructions MICRO COLOR II[206]).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένα τριχρωματικό χρωματόμετρο. Η διάταξη του χρωματόμετρου παρουσιάζεται στην Εικόνα 14. Τα βασικά μέρη του χρωματόμετρου είναι η πηγή φωτός, το διάφραγμα, τα φίλτρα χρώματος και ο φωτοδέκτης-ανιχνευτής. Μια σφαίρα ενσωμάτωσης σε συνδυασμό με μια λάμπα Xenon παρέχει ένα διάχυτο φωτισμό του δείγματος. Το ανακλώμενο φως από την επιφάνεια του δείγματος μετράται υπό γωνία 8° και διέρχεται από τρία έγχρωμα πράσινο μπλε) διεγείροντας φίλτρα (κόκκινο, και αντίστοιχα φωτοκύτταρα/φωτοδέκτες. Με τη βοήθεια μικρο-επεξεργαστών το ανακλώμενο φως αναλύεται και συγκρίνεται με μία δέσμη αναφοράς και η χρωματική μέτρηση δίνεται σε συντεταγμένες X, Y, Z ή L*, a* και b*. Για τη μέτρηση χρώματος σύμφωνα με το πρότυπο DIN 5033 απαραίτητη είναι η χρήση ενός πλακιδίου με υψηλής ποιότητας επιφάνεια που χρησιμοποιείται ως πρότυπο αναφοράς με συγκεκριμένες χρωματικές συντεταγμένες Χ, Υ, Ζ [184, 185, 206].

3.2 Μέθοδος ελέγχου κατοπτρικής στιλπνότητας

3.2.1 Η στιλπνότητα ως ένα πολυδιάστατο φαινόμενο

Η στιλπνότητα αποτελεί μια ελλιπώς μελετημένη οπτική ιδιότητα των επιφανειών των αντικειμένων που χρησιμοποιείται για την μελέτη της αισθητικής εμφάνισης ενός υλικού και της ποιότητας της επιφάνειάς του [207, 208]. Η πρώτη αναφορά στην στιλπνότητα πραγματοποιήθηκε από τον Ingersoll το 1921 ο οποίος προσπάθησε να μετρήσει την στιλπνότητα χαρτιού με ένα ειδικό στιλπνόμετρο [209]. Ως στιλπνότητα ορίστηκε η ποσότητα του παραλλήλως προσπίπτοντος φωτός που αντανακλάται κατοπτρικά[208, 210]. Αποτελεί την οπτική ιδιότητα ενός υλικού να παράγει την γυαλιστερή εμφάνιση και σχετίζεται με την γεωμετρική κατανομή του ανακλώμενου φωτός από μία επιφάνεια [210, 211]. Από το 1937 με βάση την εργασία του Hunter έμφαση δόθηκε στην οπτική αντίληψη της στιλπνότητας με την παραδοχή ότι η στιλπνότητα αποτελεί ένα πιο σύνθετο φαινόμενο από μία ποσοτική μέτρηση της κατοπτρικής αντανάκλασης μίας επιφάνειας [210]. Ο Sève το 1993 υπογράμμισε την πολυπαραγοντικότητα της στιλπνότητας [212].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη στιλπνότητα είναι η πηγή φωτισμού, η επιφανειακή υφή και τα χαρακτηριστικά αντανάκλασης φωτός του αντικειμένου, ο παρατηρητής και η γωνία φωτισμού και παρατήρησης [212, 213]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Sève, η εκτίμηση της στιλπνότητας διαφέρει από παρατηρητή σε παρατηρητή ενώ ο Adelson ορίζει το φαινόμενο ως αλληλεπίδραση της φωτεινής πηγής, της επιφάνειας, του παρατηρητή και του περιβάλλοντος [212, 214]. Οι Olkkonen και Brainard έδειξαν ότι αλλαγή της φωτεινής πηγής και της γεωμετρίας φωτισμού προκαλούν αλλαγή στην αντιληπτή στιλπνότητα [215]. Επίσης, αποτελέσματα άλλων μελετών απέδειξαν την επίδραση της επιφανειακής υφής και του σχήματος των αντικειμένων στη στιλπνότητα [216, 217].

Όσον αφορά τη φωτεινότητα ενός αντικειμένου, υπάρχει μια αμφίδρομη σχέση αλληλεπίδρασης με τη στιλπνότητα. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Harrison και Poulter επιφάνειες με χαμηλή φωτεινότητα παρουσιάζουν υψηλότερη στιλπνότητα σε σχέση με τις φωτεινότερες [218]. Επίσης, πιο στιλπνές επιφάνειες εμφανίζονται λιγότερο φωτεινές συγκριτικά με πιο αδρές επιφάνειες [219]. Αντιθέτως, στην βιβλιογραφία υπάρχουν ελλιπώς τεκμηριωμένα και αντικρουόμενα δεδομένα σχετικά με την επίδραση του χρώματος [208]. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη στιλπνότητα μπορεί να είναι η κίνηση του αντικειμένου[220], η απόσταση και θέση παρατήρησης [221, 222]. Όσον αφορά την επιφανειακή αδρότητα, μια μη γραμμική συσχέτιση βρέθηκε. Αλλαγές στην αδρότητα δεν προκαλούν απαραίτητα αλλαγή στην αντιληπτή στιλπνότητα [223]. Σε γενικές γραμμές μία επιφάνεια με υψηλή στιλπνότητα σχετίζεται με πιο λείες επιφάνειες [224]. Συνοψίζοντας, η αντιληπτή στιλπνότητα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων και δεν μπορεί απλά να αξιολογηθεί με ένα όργανο μέτρησης [225]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τους Obein και συν. [226] που παρατήρησαν μία μη γραμμική σχέση αντιληπτής στιλπνότητας με τις τιμές που προκύπτουν από το κατοπτρικό στιλπνόμετρο.

3.2.2 Μέτρηση κατοπτρικής στιλπνότητας

Η μέτρηση της στιλπνότητας χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της αισθητικής μιας επιφάνειας. Η οπτική αξιολόγηση της στιλπνότητας επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως ήδη αναφέρθηκε και υπόκειται σε πλήθος υποκειμενικών λαθών. Η στιλπνότητα μπορεί να μετρηθεί με ειδικά όργανα μέτρησης, τα κατοπτρικά στιλπνόμετρα (Εικόνα 15) που δίνουν μια αριθμητική εκτίμηση της στιλπνότητας ενός αντικειμένου που εκφράζεται σε μονάδες στιλπνότητας (Gloss Units, GU) [224].



Εικόνα 15. Διάταξη κατοπτρικού στιλπνόμετρου.

Η μέτρηση της στιλπνότητας προέρχεται από τη σύγκριση του ανακλώμενου φωτός ενός δοκιμίου με ένα βαθμονομημένο πλακίδιο αναφοράς, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του οργάνου μέτρησης αλλά και του πλακιδίου αναφοράς.

Υπάρχουν διάφορες προδιαγραφές μέτρησης της στιλπνότητας ενός αντικειμένου που διαφέρουν ανάλογα με το υλικό από το οποίο έχει κατασκευαστεί το αντικείμενο. Για μη μεταλλικά υλικά χρησιμοποιούνται οι προδιαγραφές του ASTM D523 (American Society for Testing Materials) και ISO 2813 (International Organization for Standards) [227, 228]. Οι οδηγίες περιγράφουν τα χαρακτηριστικά της φωτεινής πηγής και τις γεωμετρίες φωτισμού και παρατήρησης. Συγκεκριμένα, η προσπίπτουσα φωτεινή δέσμη ευθυγραμμίζεται με μία κατανομή φασματικής ροής που προσεγγίζει το πρότυπο φωτισμού C της Διεθνούς Επιτροπής Φωτισμού (CIE standard illuminant C) που αντιστοιχεί σε σκιερό φως ημέρας. Η ανακλώμενη από το δοκίμιο δέσμη προσλαμβάνεται από έναν δέκτη με φασματική ευαισθησία που προσεγγίζει το πρότυπο Vλ της CIE (CIE spectral luminous efficiency function Vλ) [227-229].

Η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται και από το πλακίδιο βαθμονόμησης. Το National Institute of Standards and Technology (NIST) δημιούργησε ένα λείο μαύρο βαριούχο γυάλινο πρότυπο αναφοράς με υψηλή χημική και μηχανική αντοχή και δείκτη διάθλασης 1,5677 και τιμή αναφοράς 93,7 GU [230]. Πριν από κάθε χρήση του οργάνου προηγείται βαθμονόμηση της συσκευής με το ειδικό πλακίδιο βαθμονόμησης.

Η αντίληψη της στιλπνότητας αλλάζει όταν αλλάζει η σχετική θέση της φωτεινής πηγής, του δοκιμίου ή του παρατηρητή. Διαφορετικές γεωμετρίες χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της κατοπτρικής στιλπνότητας ενός αντικειμένου. Οι γεωμετρίες αυτές έχουν επιλεχθεί με βάση την ικανότητα διάκρισης διαφορών μεταξύ των δοκιμίων και έχουν συσχετισθεί με οπτικές εκτιμήσεις [231, 232]. Με βάση τις οδηγίες του ASTM D523 προτείνονται τρεις γεωμετρίες μέτρησης μη μεταλλικών δοκιμίων. Η γεωμετρία 60° χρησιμοποιείται για τις συγκρίσεις μεταξύ δοκιμίων στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ η γεωμετρία 20° χρησιμοποιείται για τη μελέτη επιφανειών με υψηλή στιλπνότητα με τιμές δηλαδή κατοπτρικής στιλπνότητας 60° μεγαλύτερες των 70 GU. Αντιθέτως, η γεωμετρία 85° χρησιμοποιείται για την μελέτη επιφανειών χαμηλής στιλπνότητας με τιμές κατοπτρικής στιλπνότητας 60° μικρότερες των 10 GU [227, 228, 233]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία 60° που θεωρείται κατάλληλη για τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Με βάσει τις προδιαγραφές του National Bureau of Standards, η μέτρηση της κατοπτρικής στιλπνότητας με γεωμετρία 20, 60 ή 85° παρουσιάζει ακρίβεια μισής μονάδας GU [231, 232].

3.2.3 Αξιολόγηση τιμών κατοπτρικής στιλπνότητας

Με βάση τις προδιαγραφές ASTM D523, επιφάνειες με τιμές κατοπτρικής στιλπνότητας 60° μεγαλύτερες των 70 GU παρουσιάζουν υψηλή στιλπνότητα. Αντιθέτως, επιφάνειες με χαμηλή στιλπνότητα αντιστοιχούν σε τιμές κατοπτρικής στιλπνότητας 60° χαμηλότερες των 10 GU. Επιφάνειες με μέτρια στιλπνότητα αντιστοιχούν σε τιμές στιλπνότητας 60° από 10 έως 70 GU[227]. Για οδοντιατρικά υλικά, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του American Dental Association (ADA) επιθυμητές τιμές στιλπνότητας κυμαίνονται από 40 έως 60 GU[234]. Επίσης, σύμφωνα με τους Cook και Thomas οι οποίοι μελέτησαν την επιφάνεια μη οδοντιατρικών πλαστικών υλικών, μη αποδεκτές επιφάνειες αντιστοιχούν σε τιμές στιλπνότητας[235].

Για την αξιολόγηση των μεταβολών στιλπνότητας δεν υπάρχουν κάποιοι γενικοί κανόνες. Από τους Malaga και Bengtsson, προτάθηκε η ακόλουθη κατηγοριοποίηση των μεταβολών στιλπνότητας. Μεταβολές μικρότερες από 2 GU είναι μη ορατές από το ανθρώπινο μάτι ενώ μεταβολές μεγαλύτερες από 2 GU είναι ορατές από τους περισσότερους ανθρώπους και εξαρτώνται από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του αντικειμένου. Ειδικότερα, μεταβολές της τάξεως 4-10 GU αντιστοιχούν σε πολύ μικρές μεταβολές στιλπνότητας για ματ και αδρές επιφάνειες και μεταβολές έως 20 GU θεωρούνται μικρές για λείες επιφάνειες. Μεταβολές μεγαλύτερες από 20 GU θωρούνται υψηλές για λείες επιφάνειες [236].

Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη των Rocha και συν. η δυνατότητα αντίληψης και αποδοχής της επιφανειακής στιλπνότητας επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της στιλπνότητας. Μια διακύμανση 6,4 GU απαιτήθηκε για το 50% των παρατηρητών για να παρατηρήσουν διαφορά στην στιλπνότητα, ενώ για την αποδοχή, οι παρατηρητές θεωρούσαν διαφορές στιλπνότητας 35,7 GU ως μη αποδεκτές[237].

3.3. Μέθοδος ελέγχου επιφανειακής τραχύτητας

3.3.1 Επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στη μικροβιακή προσκόλληση

Διάφορα είδη μικροβίων απαντώνται στην στοματική κοιλότητα. Οι περισσότεροι από αυτούς τους μικροοργανισμούς ειδικά αυτοί που ευθύνονται για τερηδόνα (Streptococcus mutans και Lactobacillus spp.) και περιοδοντίτιδα (Actinobacillus actinomycetemcomitans και Porphyromonas gingivalis), μπορούν να επιβιώσουν στον οργανισμό μόνο όταν προσκολλώνται σε σκληρές επιφάνειες. Η επιφανειακή τραχύτητα των αποκαταστατικών υλικών παρουσιάζει μεγάλη κλινική σημασία στην διαδικασία βακτηριακής προσκόλλησης. Η επιφανειακή ενέργεια επηρεάζει επίσης την προσκόλληση αλλά σε μικρότερο βαθμό[238, 239]. Μελέτη των Quirynen και συν. έδειξε ότι αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας μιας σύνθετης ρητίνης πάνω από 2 μm, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της μικροβιακής αποίκισης σε σχέση με πιο λείες επιφάνειες, ενώ αλλαγές στην επιφανειακή ενέργεια δεν είχαν καμία επίπτωση [238]. Άλλες μελέτες σε διαβλεννογόνια στηρίγματα εμφυτευμάτων έδειξαν ότι αύξηση στην επιφανειακή τραχύτητα έως 0,8 μm είχαν σημαντική επίδραση στην συγκέντρωση μικροβιακής πλάκας υπερουλικά και υποουλικά, μόνο σε περιπτώσεις που η αρχική επιφανειακή τραχύτητα των επιφανειών ξεπερνούσε τα 0,2 μm [240, 241]. Σαν αποτέλεσμα η τιμή των 0,2 μm προτάθηκε ως το όριο της επιφανειακής τραχύτητας πάνω από την οποία η βακτηριακή προσκόλληση αυξάνει δραματικά[240, 241].

Για τον μηχανισμό βακτηριακής προσκόλλησης έχουν αναφερθεί τέσσερα στάδια. Αυτά είναι η μεταφορά του βακτηρίου στην επιφάνεια, η αρχική προσκόλληση, η σύνδεση στην επιφάνεια μέσω αλληλεπιδράσεων και τέλος η ωρίμανση[239].

Η αρχική προσκόλληση οφείλεται στην αλληλεπίδραση βακτηρίου και επιφάνειας από απόσταση περίπου 50 nm. Στο στάδιο αυτό αναπτύσσονται τόσο ελκτικές δυνάμεις van der Waals όσο και ηλεκτροστατικές δυνάμεις απώθησης. Η επιλεκτική συγκράτηση των βακτηρίων συμβαίνει σε αδρές επιφάνειες καθώς αυτές οι περιοχές προστατεύουν τα βακτήρια από δυνάμεις αποκόλλησης από την επιφάνεια δίνοντας τον απαραίτητο χρόνο να αναπτύξουν μία μη αντιστρεπτή σύνδεση με την επιφάνεια και προσφέρουν μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια για προσκόλληση[239]. Επίσης, η αρχική προσκόλληση ξεκινά από ανωμαλίες της επιφάνειας[242]. Σε αυτές τις περιοχές η σύνδεση είναι πιο ισχυρή[239]. Επίσης, διάφορες μελέτες έδειξαν ότι ο πολλαπλασιασμός των αρχικά προσκολλώμενων βακτηρίων αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα της μικροβιακής συγκέντρωσης στα αρχικά στάδια σχηματισμού μικροβιακής πλάκας[243]. Αυτό ίσως να εξηγεί και την σημασία της επιφανειακής τραχύτητας στον αρχικό σχηματισμό μικροβιακής πλάκας. Ακόμη, λόγω της δυσκολίας απομάκρυνσης της μικροβιακής πλάκας, σε αδρές επιφάνειες η επαναδημιουργία μικροβιακής πλάκας είναι ταχεία μέσω πολλαπλασιασμού εναπομείναντων μικροβίων αντί επαναποίκισης. Αντιθέτως, σε υποουλικές περιοχές η επίδραση της επιφανειακής αδρότητας είναι μικρότερη καθώς ο θύλακος προσφέρει ένα κατάλληλο περιβάλλον σχηματισμού μικροβιακής πλάκας.

3.3.2 Οπτική προφιλομετρία

Οι τεχνικές προφιλομετρίας μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες την προφιλομετρία επαφής και την οπτική προφιλομετρία. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα προφιλόμετρα ακίδας, το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) και το

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σήραγγας (STM). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα οπτικά προφιλόμετρα ή ιντερφερόμετρα που δίνουν τη δυνατότητα τρισδιάστατης εκτίμησης της επιφανειακής τραχύτητας. Τέλος, ποιοτική, αλλά μη αριθμητική, εκτίμηση της επιφάνειας ενός αντικειμένου μπορεί να δοθεί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) [244-253].

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα οπτικό προφιλόμετρο (Wyko NT1100, Veeco, Santa Barbara, CA, USA) για την τρισδιάστατη αξιολόγηση της επιφάνειας των δοκιμίων. Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στο φαινόμενο της συμβολής που συμβαίνει όταν δύο ή περισσότερα κύματα αθροίζονται. Δύο πανομοιότυπα εγκάρσια περιοδικά κύματα που ταξιδεύουν σε μία χορδή το ένα προς το άλλο, όταν συναντηθούν αθροίζονται γραμμικά (σύμφωνα με την αρχή της επαλληλίας). Έτσι όταν δύο κύματα συμβάλλουν έχοντας το ίδιο πλάτος μπορούμε να έχουμε είτε ενισχυτική είτε καταστρεπτική συμβολή, αλλά και ενδιάμεσες καταστάσεις. Το φαινόμενο έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση κροσσών συμβολής οι οποίοι γίνονται ορατοί με τη βοήθεια μιας CCD κάμερας. Στα σημεία που έχουμε φωτεινούς κροσσούς έχουμε καταστρεπτική συμβολή, ενώ αντιθέτως εκεί που συναντάμε σκοτεινούς κροσσούς έχουμε καταστρεπτική συμβολή [254].

Το οπτικό προφιλόμετρο αποτελείται από τη φωτεινή πηγή λευκού φωτός (white light source, τον CCD ανιχνευτή (CCD sensor), τον διαχωριστή δέσμης (beam splitter), το συμβολόμετρο Mireau (Mireau objective), έναν επιπεδόκυρτο φακό για την εισαγωγή και την εξαγωγή της δέσμης προς και από το συμβολόμετρο, και έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο (PZT). Η διάταξη του συμβολόμετρου Mireau αποτελείται από έναν επιπεδόκυρτο φακό (PCVX - Plano Convex Lens) εστιακού μήκους f πάνω στον οποίο στην επίπεδη πλευρά του έχει τοποθετημένο ένα μικρού πάχους κάτοπτρο αναφοράς. Ο διαχωριστής δέσμης είναι τοποθετημένος σε απόσταση 2f από τον φακό, επιστρέφοντας έτσι ένα μέρος της δέσμης στο κάτοπτρο αναφοράς που είναι τοποθετημένο πάνω στον επιπεδόκυρτο φακό δημιουργώντας την δέσμη αναφοράς. Το δοκίμιο τοποθετείται σε απόσταση f από τον φακό, με αποτέλεσμα να υπάρχει συμμετρία στο συμβολόμετρο, δηλαδή ο οπτικός δρόμος της δέσμης αναφοράς να είναι ίδιος με τον οπτικό δρόμο της δέσμης που προσπίπτει στο δοκίμιο. Η δέσμη που διαπερνάει τον διαχωριστή δέσμης, προσπίπτει στο δοκίμιο και ανακλάται συναντώντας την δέσμη αναφοράς που έχει προκύψει από τον καθρέπτη αναφοράς που είναι τοποθετημένος στον φακό. Η συμβολή των δύο δεσμών μέσω των κροσσών συμβολής τους καταγράφεται μέσω ενός ανιχνευτή φωτός (CCD κάμερα) [254] (Εικόνα 16).



Εικόνα 16. Διάταξη οπτικού προφιλόμετρου (Πηγή: I. Kurganskaya, A. Luttge, and A. R. Barron, "The application of VSI (Vertical Scanning Interferometry) to the study of crystal surface processes." Connexions, 2009 [255]).

Ως μέθοδος λειτουργίας του οπτικού προφιλόμετρου επιλέχθηκε η συμβολομετρία κατακόρυφης σάρωσης, Vertical Scanning Interferometry (VSI mode). Στη μέθοδο αυτή με τη βοήθεια του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (PZT) που κινείται με τη χρήση σταθεροποιημένου και υπολογιστικά ελεγχόμενου τροφοδοτικού, ο αντικειμενικός φακός κινείται κατακόρυφα αλλάζοντας την απόσταση της μηδενικής οπτικής διαφοράς του οπτικού δρόμου μεταξύ του κατόπτρου αναφοράς και της επιφάνειας του δοκιμίου. Η τραχύτητα της επιφάνειας του δοκιμίου οδηγεί σε ανομοιόμορφες μεταβολές του οπτικού δρόμου σε σχέση με τον κλάδο αναφοράς κατά την κατακόρυφη σάρωση. Ομαλοί παράλληλοι κροσσοί αντιστοιχούν σε λεία επιφάνεια και ομοιόμορφες μεταβολές του οπτικού δρόμου, ενώ ανομοιόμορφοι κροσσοί αντιστοιχούν σε αδρή επιφάνεια και ανομοιόμορφες μεταβολές του οπτικού δρόμου. Η κατανομή της έντασης των κροσσών συμβολής καταγράφεται σε κάθε βήμα της μετατόπισης του φακού από τον CCD ανιχνευτή. Οι εικόνες που αποθηκεύονται στον

ηλεκτρονικό υπολογιστή αναλύονται με ειδικό λογισμικό το οποίο υπολογίζει την τοπογραφία της επιφάνειας του υπό μελέτη δοκιμίου [246-254].

3.3.3 Παράμετροι επιφανειακής τραχύτητας

Οι S παράμετροι αποτελούν μια σειρά υπολογισμών που αναπτύχθηκαν από τους Stout και συν. για την τρισδιάστατη περιγραφή της επιφανειακής τραχύτητας[246]. Τα πρότυπα ISO 25178 και ANSI/ASME B46,1 ορίζουν ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων [256, 257]. Οι παράμετροι χωρίζονται σε τέσσερεις κατηγορίες: τις παραμέτρους εύρους, τις παραμέτρους χώρου, τις υβριδικές και τις λειτουργικές παραμέτρους. Στην συνέχεια της υποενότητας αυτής θα περιγραφθούν οι S παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Παράμετροι εύρους (Amplitude parameters)

Οι παράμετροι εύρους περιγράφουν αποκλειστικά το ύψος των επιφανειακών ανωμαλιών. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι παράμετροι Sa, Sz και Sq.

Η Sa παράμετρος ορίζεται ως η μέση απόλυτη απόκλιση από τη μέση γραμμή και αναφέρεται στην περιοχή η οποία μετράται. Είναι η μέση αδρότητα της επιφάνειας και αντιπροσωπεύει μια συνολική μέτρηση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας. Εκφράζεται ως ο αριθμητικός μέσος όρος των απόλυτων τιμών των αποκλίσεων ύψους της επιφανείας που μετρήθηκε από το επίπεδο τοποθέτησης. Η παράμετρος δεν λαμβάνει υπόψιν τις περιστασιακά υψηλές κορυφές και κοιλάδες, την διάταξη και την απόσταση μεταξύ αυτών. Έτσι, είναι πιθανό δύο πολύ διαφορετικές επιφάνειες να έχουν ίδια τιμή μέσης αδρότητας Sa. Παρόλα αυτά, η παράμετρος αυτή είναι κατάλληλη για τη διερεύνηση σημαντικών μεταβολών σε μία επιφάνεια [246, 256-261]. Μαθηματικά υπολογίζεται ως εξής:

$$S_a = \iint_a |Z(x, y)| dx dy$$

Η παράμετρος Sq εκφράζεται ως η μέση τετραγωνική ρίζα αδρότητας και υπολογίζεται μαθηματικά ως εξής:

$$Sq = \sqrt{\iint_a (Z(x, y))^2 \, dx \, dy}$$

Η παράμετρος Sq όπως και η Sa παρέχει μια συνολική εκτίμηση της επιφανειακής τραχύτητας και δεν έχει ευαισθησία στην διαφοροποίηση κορυφών και κοιλάδων και στην απόσταση μεταξύ αυτών.

Η παράμετρος Sz ορίζεται ως η μέση τιμή (υπολογιζόμενη σε σχέση με ένα κεντρικό επίπεδο), των απόλυτων τιμών των πέντε υψηλότερων κορυφών και των πέντε βαθύτερων κοιλάδων στη μετρούμενη περιοχή. Κορυφή ορίζεται οποιοδήποτε σημείο το οποίο είναι υψηλότερο από 8 γειτονικά σημεία, ενώ κοιλάδα είναι οποιοδήποτε σημείο είναι χαμηλότερο από 8 γειτονικά σημεία. Οι κορυφές και οι κοιλάδες χωρίζονται μεταξύ τους από απόσταση ίση με τουλάχιστον 1% της ελάχιστης "Χ" ή "Υ" διάστασης της τρισδιάστατης περιοχής μέτρησης. Σε αντίθεση με τις παραμέτρους Sa και Sq, η μεταβλητή Sz είναι ευαίσθητη σε ακραίες τιμές των συνιστωσών που λαμβάνει υπόψιν της. Η Sz είναι χρήσιμη για την μελέτη μηχανισμών φθοράς [246, 256-261]. Μαθηματικά υπολογίζεται ως εξής:

$$S_{z} = \frac{\frac{5}{2} |PeakHeights| + \frac{5}{2} |ValleyDepths|}{5}$$

Παράμετροι χώρου (Spatial parameters)

Οι παράμετροι χώρου περιγράφουν την απόσταση μεταξύ των επιφανειακών ανωμαλιών. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η Str. Η παράμετρος Str εκφράζει το πόσο ισότροπη είναι η μετρούμενη επιφάνεια. Για μία επιφάνεια με σαφή προσανατολισμό επιφανειακής τραχύτητας, η παράμετρος Str πλησιάζει το 0. Αντιθέτως, όταν τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση (ισότροπη) η παράμετρος πλησιάζει το 1 [246, 256-258, 261, 262] (Εικόνα 17 α και β).

Μαθηματικά υπολογίζεται ως εξής:

$$S_{tr} = \frac{Length - of - fastest - decay - ACF - in - any - direction}{Length - of - slowest - decay - ACF - in - any - direction}$$





Υβριδικές παράμετροι (Hybrid parameters)

Οι υβριδικές παράμετροι παρέχουν συνδυαστικές πληροφορίες ύψους και απόστασης. Στη μελέτη μας υπολογίσθηκε η Sdr. Η παράμετρος Sdr που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος εκφράζεται ως η πρόσθετη επιφάνεια που συμβάλλει στη συνολική επιφανειακή έκταση, σε σύγκριση με το ιδανικό μέγεθος της μετρούμενης περιοχής (Εικόνα 18). Η Sdr υπολογίζεται ως το ποσοστό του προστιθέμενου εμβαδού που οφείλεται στην τραχύτητα της μετρούμενης επιφάνειας συγκρινόμενο με το εμβαδό της επιφάνειας πριν την αύξηση της τραχύτητας, δηλαδή με το εμβαδό μιας ιδανικής επίπεδης επιφάνειας με ίδιες διαστάσεις με τη μετρούμενη επιφάνεια. Μαθηματικά υπολογίζεται ως εξής:

$$Sdr = \frac{(Texture _Surface _Area) - (Cross _Sectional _Area)}{Cross - Sectional - Area}$$



Εικόνα 18. Απεικόνιση της συνολικής επιφανειακής έκτασης που οφείλεται στην αδρότητα της μετρούμενης επιφάνειας. Η συνολική επιφανειακή έκταση αντιστοιχεί στην επιφάνεια όλων των τριγώνων που σχηματίζονται (Πηγή: Michigan Metrology. Glossary of Surface Texture Parameters).

Με την βοήθεια της Sdr μπορούν να διαφοροποιηθούν επιφάνειες με ίδιο εύρος και μέση αδρότητα [246, 256-259, 261, 262](Εικόνες 19 α και β).



Εικόνες 19 α και β. Διαφοροποίηση των τιμών Sdr για επιφάνειες με παρόμοιες τιμές μέσης αδρότητας Sa. (Πηγή: Michigan Metrology. Glossary of Surface Texture Parameters)

Λειτουργικές παράμετροι (Functional Parameters)

Οι λειτουργικές παράμετροι που έχουν δημιουργηθεί για τη σύγκριση υλικών με διαφορετική μέση επιφανειακή τραχύτητα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν η Sv και η Sc.

Η παράμετρος Sc εκφράζει τον όγκο κενών πυρήνα (Core), τον όγκο υλικού που υποστηρίζεται/συγκρατείται από τον πυρήνα της επιφάνειας δηλαδή από την επιφάνεια σε έκταση 10% έως 80% του λόγου της επιφάνειας έδρασης (Bearing area). Η παράμετρος Sv εκφράζει τον όγκο κενών επιφάνειας (Void) δηλαδή τον όγκο που υποστηρίζεται σε έκταση από 80% έως 100% του λόγου της επιφάνειας έδρασης (Εικόνα 20) [246, 256-259, 261, 263].

Οι παράμετροι Sc και Sv χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τριβολογίας. Η Sc σχετίζεται με τις ιδιότητες μεταφοράς και στήριξης λιπαντικού μέσου της επιφάνειας του πυρήνα υπό φορτίο ενώ η Sv μπορεί να σχετίζεται με τον όγκο κενών που είναι διαθέσιμος για τη συγκράτηση λιπαντικού και την παγίδευση θραυσμάτων [261].



Εικόνα 20. Απεικόνιση των κενών επιφάνειας (Sv region) και του πυρήνα επιφάνειας (Sc region) στη συνολική επιφάνεια έδρασης (Πηγή: Michigan Metrology. Glossary of Surface Texture Parameters).

3.4 Μέθοδος ελέγχου μηχανικών ιδιοτήτων

3.4.1 Δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT)

Η σκληρότητα ορίζεται ως η αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό στη διείσδυση ενός άλλου υλικού μέσα σε αυτό. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται κατά την εκτέλεση των δοκιμών Rockwell, Vickers και Brinell προσδιορίζονται αφού αφαιρεθεί η ασκούμενη δύναμη. Επομένως, η επίδραση της ελαστικής παραμόρφωσης στην περιοχή κάτω από τον διεισδυτή έχει αγνοηθεί. Η δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) που περιγράφεται από ISO 14577-1:2015 δίνει τη δυνατότητα στον χρήστη να αξιολογήσει τη διείσδυση των υλικών λαμβάνοντας υπόψη τόσο τη δύναμη όσο και τη μετατόπιση κατά την πλαστική και την ελαστική παραμόρφωση. Παρακολουθώντας τον πλήρη κύκλο αύξησης της ασκούμενης δύναμης και αποφόρτισης (Εικόνες 21 και 22), δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού τιμών σκληρότητας που είναι ισοδύναμες με τις παραδοσιακές τιμές σκληρότητας. Επίσης, μπορούν να προσδιοριστούν πρόσθετες ιδιότητες του υλικού, όπως το μέτρο ελαστικότητας, ο δείκτης ελαστικότητας και ο δείκτης ερπυσμού. Όλες αυτές οι τιμές υπολογίζονται χωρίς να απαιτείται οπτική μέτρηση του εντυπώματος της διείσδυσης [264].

Η μέθοδος ΙΙΤ είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και βασίζεται στην διαρκή καταγραφή του βάθους διείσδυσης (force-indentation depth (h)) του δοκιμίου και του φορτίου που εφαρμόζεται μέσω ενός διεισδυτή. Με συνεχή καταγραφή της δύναμης, του βάθους διείσδυσης, η σκληρότητα Martens υπολογίζεται από το βάθος διείσδυσης περιορίζοντας την ανακρίβεια της οπτικής εκτίμησης και των ελαστικών ιδιοτήτων του κάθε υλικού κατά τον υπολογισμό των διαγωνίων του τετραγωνικού εντυπώματος. Η οπτική εκτίμηση περιέχει την ανακρίβεια του καθορισμού του ορίου του εντυπώματος ενώ οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών σχετίζονται με την ελαστική συμπεριφορά του υλικού στα όρια του εντυπώματος μετά την αφαίρεση του φορτίου με επαναφορά του υλικού [265](Εικόνα 21).



Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση διατομής διείσδυσης (Από ISO 14577-1:2002). a: διεισδυτής, b: επιφάνεια παραμένουσας πλαστικής παραμόρφωσης διείσδυσης, c: επιφάνεια δοκιμίου στο μέγιστο βάθος διείσδυσης και εφαρμοζόμενης δύναμης

Από την ανάλυση των καμπύλων δύναμης-βάθους διείσδυσης (Εικόνα 22) μπορούν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες όπως είναι η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, ο δείκτης ελαστικότητας και ερπυσμού[264].

Στην καμπύλη δύναμης – βάθους διείσδυσης διακρίνονται τα εξής:

- hmax : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας του διεισδυτή
- Fmax : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- hp : Τελικό βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- hr : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας διείσδυσης μετά την αποφόρτιση
- hp hr : Ελαστική επαναφορά της επιφάνειας χωρίς επαφή με τον διεισδυτή
- hmax hr : Ελαστική επαναφορά της επιφάνειας του υλικού κατά την αποφόρτιση.



Εικόνα 22. Καμπύλη δύναμης F – βάθους διείσδυσης h (Από ISO 14577-1:2015). (α:φόρτιση, b: αποφόρτιση, c: εφαπτόμενη στην καμπύλη αποφόρτισης για Fmax)

3.4.2 Βασικές αρχές δοκιμής σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) σύμφωνα με το ISO 14577-1:2015

Ένας διεισδυτής που αποτελείται από ένα υλικό σκληρότερο από το υλικό το οποίο εξετάζεται χρησιμοποιείται με τα ακόλουθα σχήματα και υλικά:

α) Ισόπλευρη πυραμίδα (με τετραγωνική βάση) από διαμάντι με επίπεδη γωνία 136°

- β) Πυραμίδα με τριγωνική βάση από διαμάντι (π.χ. πυραμίδα Berkovich)
- γ) Μεταλλική σφαίρα
- δ) Σφαιρικός διεισδυτής.

Η δύναμη δοκιμής F, το αντίστοιχο βάθος διείσδυσης h και ο χρόνος καταγράφονται κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας. Το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι το σύνολο δεδομένων της δύναμης δοκιμής και του σχετικού βάθους εντυπώματος σε συνάρτηση με το χρόνο.

Για τον επαναλήψιμο προσδιορισμό της δύναμης και του αντίστοιχου βάθους διείσδυσης, το σημείο μηδέν για τη μέτρηση δύναμης/βάθους διείσδυσης προσδιορίζεται ξεχωριστά για κάθε δοκιμή.

Για επιδράσεις που εξαρτώνται από το χρόνο:

α) στη μέθοδο ελεγχόμενης δύναμης (force-controlled), η ασκούμενη δύναμη διατηρείται σταθερή για μια καθορισμένη περίοδο και η αλλαγή του βάθους διείσδυσης μετράται ως συνάρτηση του χρόνου συγκράτησης της δύναμης δοκιμής

β) στη μέθοδο ελεγχόμενου βάθους εσοχής (indentation depth controlled method), το βάθος της εσοχής διατηρείται σταθερό για μία καθορισμένη περίοδο και η μεταβολή της δύναμης δοκιμής μετριέται ως συνάρτηση του χρόνου διατήρησης του βάθους εσοχής.

Με τη συνεχή καταγραφή της δύναμης και του βάθους διείσδυσης και την ανάλυση των καμπύλων δύναμης-βάθους διείσδυσης (Εικόνα 22) μπορούν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες όπως είναι η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, ο δείκτης ελαστικότητας και ερπυσμού.

Το πρότυπο ISO 14577 ορίζει επίσης τις κλίμακες μέτρησης σκληρότητας του υλικού:

- Μάκρο-κλίμακα όταν 2Ν≤F≤30KN
- Μίκρο-κλίμακα, όταν ισχύει F≤2N και h>0,2μm
- Νάνο-κλίμακα όταν είναι το βάθος του εντυπώματος h≤0,2μm [264].

3.4.3 Υπολογισμός μηχανικών ιδιοτήτων πειραματικού μέρους

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) με τη χρήση

κεφαλής Vickers σε ειδική αναλυτική συσκευή - σκληρόμετρο (ZHU0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany) με σκοπό την μέτρηση της σκληρότητας Martens [Martens Hardness, (HM)], του μέτρου ελαστικότητας [Indentation Elastic Modulus (E_{IT})], και των δεικτών ελαστικότητας [Elastic to Total Work Ratio - Elastic Index (η_{IT})] και ερπυσμού [Indentation Creep (C_{IT})].

Σύμφωνα με το ISO 14577-1:2015 η σκληρότητα Martens υπολογίζεται ως εξής:

$$HM = \frac{F}{26.43 * h^2}$$

όπου F η δύναμη που εφαρμόσθηκε και h το βάθος διείσδυσης.

Το μέτρο ελαστικότητας (Indentation modulus, E_{IT}) υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$E_{\rm IT} = \frac{1 - (\nu_{\rm s})^2}{\frac{1}{E_{\rm r}} - \frac{1 - (\nu_{\rm i})^2}{E_{\rm i}}}$$

όπου ν₅ είναι ο λόγος Poisson του δοκιμίου, ν¡ ο λόγος Poisson του διεισδυτή και Ε¡ το μέτρο ελαστικότητας του διεισδυτή.

Er είναι το μειωμένο μέτρο ελαστικότητας (reduced modulus) το οποίο δίνεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$E_{\rm r} = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_{\rm p}}}$$

Το C υποδηλώνει την ενδοτικότητα της επαφής και καθορίζεται από την κλίση dh/dF μεταξύ 95 και 60 % του φορτίου Fmax, και έτσι, όσο πιο απότομη (πιο κάθετη) είναι η καμπύλη αποφόρτισης τόσο υψηλότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας Επ. Ο δείκτης ελαστικότητας (elastic index) ηπ, υπολογίζεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\eta_{\rm IT} = \frac{W_{\rm elast}}{W_{\rm total}} * 100\%$$

όπου W_{elast} είναι η περιοχή κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης, W_{plast} η περιοχή μεταξύ καμπύλης φόρτισης και αποφόρτισης, και W_{total} το άθροισμα του ελαστικού και πλαστικού έργου που καθορίζεται από το συνολικό εμβαδόν της περιοχής κάτω από την καμπύλη φόρτισης (Εικόνα 23).



Εικόνα 23. Αντιπροσωπευτική καμπύλη φόρτισης-βάθους διείσδυσης όπου παρουσιάζονται με διαφορετική απόχρωση το ελαστικό W_{elast} και το πλαστικό W_{plast} έργο, ενώ η εφαπτομένη γραμμή στην καμπύλη αποφόρτισης χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του μέτρου ελαστικότητας (Ε_Π) (Από Zinelis et al. Prog Orthod. 2015;16:19)[266].

Ο δείκτης ερπυσμού (C_{IT}) ορίσθηκε ως η ποσοστιαία αύξηση του βάθους διείσδυσης υπό σταθερή φόρτιση σε ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και υπολογίζεται με τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$C_{IT} = [(h_2 - h_1)/h_1]*100\%$$

όπου h_2 το τελικό βάθος διείσδυσης την χρονική στιγμή t_2 υπό σταθερό φορτίο f και h_1 το βάθος διείσδυσης την χρονική στιγμή t_1 που το φορτίο της δοκιμής εξισώνεται με το φορτίο f που διατηρείται σταθερό.

Τέλος, με τη βοήθεια του ενσωματωμένου οπτικού μικροσκοπίου μετρήθηκαν οι διαγώνιοι του εντυπώματος διείσδυσης με σκοπό τον υπολογισμό της σκληρότητας Vickers ως εξής:

$$HV = F/A = 0.1891 F/d^2$$

όπου F η εφαρμοζόμενη δύναμη σε N, A η επιφάνεια του εντυπώματος σε mm² και d ο μέσος όρος του μήκους των δύο διαγωνίων του εντυπώματος της διείσδυσης (d₁+d₂)/2 σε mm σύμφωνα με το ISO 6507-1:2018 (Εικόνα 24) [267].



Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση κεφαλής διεισδυτή Vickers και του αντίστοιχου εντυπώματος διείσδυσης.(Από ISO 6507-1:2018)[267].

3.5 Μέθοδος ελέγχου μικροδομής και στοιχειακής σύνθεσης

3.5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-Χ (EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-X (EDX) (SEM-EDS) είναι μια ισχυρή, ευέλικτη και μη καταστροφική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για το λεπτομερή χαρακτηρισμό των υλικών. Αυτός ο συνδυασμός τεχνικών παρέχει τόσο υψηλή ανάλυση εικόνας όσο και ανάλυση στοιχειακής σύνθεσης, καθιστώντας τον απαραίτητο εργαλείο σε διάφορους επιστημονικούς και βιομηχανικούς τομείς. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι ένα ισχυρό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί μία συγκεντρωμένη δέσμη ηλεκτρονίων για να σαρώσει την επιφάνεια ενός δείγματος/δοκιμίου και να σχηματίσει μια μεγεθυμένη εικόνα, με δυνατότητα απεικόνισης σε μεγεθύνσεις άνω των 30000x [268, 269].

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στο βομβαρδισμό της επιφάνειας του υλικού /δείγματος με μία επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διέρχεται πρώτα από διαφράγματα τα οποία της προσδίδουν ομοιομορφία και στη συνέχεια από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς που σχετίζονται με την εστίαση της δέσμης (Εικόνα 25).



Εικόνα 25. Διάταξη SEM (Πηγή: Munir N, Hanif M, Dias DA, Abideen Z. The role of halophytic nanoparticles towards the remediation of degraded and saline agricultural lands. Environ Sci Pollut Res Int. 2021 Nov;28(43):60383-60405).

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μετά από θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως βολφραμίου) και επιταχύνεται υπό την εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού 0,5–30 kV. Η διάμετρος της δέσμης ρυθμίζεται μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών (5-20 nm), ενώ η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού. Η αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με τα άτομα του υπό εξέταση υλικού παράγει διάφορα σήματα, συμπεριλαμβανομένων δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered), ηλεκτρονίων Auger και χαρακτηριστικών ακτινών Χ (Εικόνα 26).

Τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το υλικό λόγω της πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων έχουν μικρή κινητική ενέργεια (3-5 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος (έως 10 nm), συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή και μετατρέπονται σε φωτόνια τα οποία μετά από ενίσχυση προβάλλονται στην οθόνη και είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του υλικού στο SEM. Η ασπρόμαυρη εικόνα που παράγεται είναι η αντίθεση που παράγεται από περιοχές με λιγότερα (σκοτεινές περιοχές) ή περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια (φωτεινές περιοχές). Παράγοντες όπως η κλίση του δοκιμίου, ο κρυσταλλικός προσανατολισμός και η ύπαρξη επιφανειακών ανωμαλιών μπορούν να επηρεάσουν την ένταση του σήματος [268-272].



Εικόνα 26. Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων και δοκιμίου. (Πηγή https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/)

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE) είναι ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων που έχουν διαφύγει από το δείγμα μέσω ελαστικής σκέδασης από την αλληλεπίδραση τους με τον πυρήνα των ατόμων. Έχουν υψηλή ενέργεια (>50 eV) και εξέρχονται από το δείγμα με αντίθετη φορά (180°) από τη δέσμη. Προέρχονται από μεγάλο βάθος μέσα στο υλικό/δείγμα και συλλέγονται από ειδικό ανιχνευτή BS οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σχήματος δακτυλίου, 0 οποίος είναι προσαρμοσμένος στα τοιχώματα της κολώνας. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για το ανάγλυφο αλλά και τη σχετική σύσταση του δείγματος καθώς το ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου (Ζ) του δείγματος. Οι βαρύτερες φάσεις με υψηλότερο μέσο ατομικό αριθμό σχετίζονται με υψηλότερο ποσοστό οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται ποιοτικές πληροφορίες για τη σύσταση του υπό μελέτη υλικού. Οι εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BE) μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή, αλλά όχι την ταυτότητα, διαφορετικών στοιχείων στο δείγμα [268, 269, 272]. Πέρα από δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων παράγει φωτόνια ακτινών Χ, χαρακτηριστικών για κάθε άτομο του υπό εξέταση υλικού. Οι ακτίνες Χ εκπέμπονται λόγω της απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου από εσωτερική στιβάδα, οδηγώντας ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στιβάδας να γεμίσει το κενό, απελευθερώνοντας ενέργεια χαρακτηριστική της μετάπτωσης και του ατόμου. Με τη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-X (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) δίνεται η δυνατότητα να μετρηθεί μέσω ενός ανιχνευτή η ενέργεια αυτών των χαρακτηριστικών ακτινών Χ με αποτέλεσμα την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων του υλικού καθώς και η στοιχειακή του χαρτογράφηση (elemental mapping) (Εικόνα 27) [268-270, 273, 274]. Η ενέργεια των χαρακτηριστικών φωτονίων και η αντίστοιχη έντασή τους (φωτόνια/sec) καταγράφεται με το φασματοσκόπιο με σκοπό τη δημιουργία του φάσματος εκπομπής ακτινών-Χ, το οποίο απεικονίζει την κατανομή της έντασης των μετρούμενων φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειας τους Από τις θέσεις των φασματικών γραμμών στον οριζόντιο άξονα ταυτοποιούνται τα στοιχεία του υπό εξέταση υλικού. Από την ένταση των γραμμών (κάθετος άξονας) προκύπτει ο ποσοτικός προσδιορισμός που σχετίζεται με την κατά βάρος συγκέντρωση των στοιχείων. Οι εντάσεις των μετρούμενων φωτονίων συνδέονται με την κατά βάρος συγκέντρωση των στοιχείων του δείγματος. Όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό (Z>3) μεγαλύτερο του βηρυλλίου μπορούν να ανιχνευθούν με τη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-Χ [273, 274]. Μειονέκτημα της τεχνικής είναι η αδυναμία αξιόπιστου ποσοτικού προσδιορισμού των ελαφρών στοιχείων, ενώ τα όρια ανίχνευσης ιχνοστοιχείων είναι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1 wt%. Προϋπόθεση για τη SEM-EDS ανάλυση είναι η αγωγιμότητα του δοκιμίου. Για μη

αγώγιμα υλικά απαραίτητη είναι η τοποθέτηση ενός λεπτού φιλμ αγώγιμης επικάλυψης [268, 274].



Εικόνα 27. Παράδειγμα φάσματος EDS (Πηγή: https:// nano.oxinst.com/ campaigns/ what-is-eds/edx).

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν ο χαρακτηρισμός της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων σύγχρονων πολυμερών υλικών CAD/CAM και ενός υλικού διπυριτικού λιθίου που χρησιμοποιούνται για προσθετικές αποκαταστάσεις καθώς και η αξιολόγηση της επίδρασης των διαδικασιών γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την τραχύτητα της επιφάνειας αυτών των υλικών. Οι μηδενικές υποθέσεις που ελέγχθηκαν ήταν οι εξής:

- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των υλικών στην τιμή της σκληρότητας [Martens Hardness (HM), Vickers Hardness (HV)], του μέτρου ελαστικότητας (Ε_{IT}), του δείκτη ελαστικότητας (η_{IT}) και του δείκτη ερπυσμού (C_{IT}) που υπολογίσθηκαν με τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (α=0,05).
- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές των παραμέτρων χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας πριν και μετά τις τεχνικές γήρανσης (φωτογήρανση, υδροθερμική ανακύκλωση, εμβύθιση σε διάλυμα καφέ).
- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των υλικών για τις μεταβολές χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας μετά από κάθε τεχνική γήρανσης.
- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των χρωματικών μεταβολών ΔΕ*_{ab} των υλικών μετά τη γήρανση και των ορίων αντιληπτών και αποδεκτών μεταβολών, PT (ΔΕ*_{ab}=1,2) και ΑΤ (ΔΕ*_{ab}=2,7).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση των υποθέσεων εργασίας ταξινομήθηκε σε δύο επιμέρους πειράματα, που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια. Στην παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιηθούν έξι πολυμερή υλικά με διαφορετικά μονομερή, είδος και ποσοστό ενισχυτικών ουσιών κατά βάρος (wt%), Brilliant CRIOS (BC), Cerasmart (CS), Lava Ultimate (LU), Tetric CAD (TC), Shofu Block HC (SB), Grandio Blocs (GB) και ένα υλικό διπυριτικού λιθίου, IPS e.max CAD (EC), που χρησιμοποιούνται για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM). Στον Πίνακα 3 απεικονίζονται οι 7 πειραματικές ομάδες, οι κατασκευαστές τους, η χημική τους σύνθεση και η κωδική τους ονομασία.

2.1 Πείραμα 1°. Μελέτη της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM)

Η Εικόνα 28 παρουσιάζει σχεδιαγραμματικά την πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος. Δέκα δοκίμια κατασκευάσθηκαν για κάθε υλικό. Η μικροδομή και η στοιχειακή σύνθεση των υλικών μελετήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας Ακτινών-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) (n=1). Οι μηχανικές ιδιότητες εξετάσθηκαν με δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) (n=9).
				Σύνθεση			
Κωδικός	Υλικό	Κατασκευαστής	Lot	Μονομερή	Ενισχυτικές ουσίες	Ποσοστό ενισχυτικών κ.β. %	
BC	BRILLIANT Crios	Coltene Whaledent AG	J12176	Cross-Bis- GMA, Bis-EMA, TEGDMA	ύαλος βαρίου (< 1 μm), SiO₂ (< 20 nm)	70,7	
CS	Cerasmart	GC Dental Products	150327A	Bis-MEPP, UDMA, DMA	SiO₂ (20 nm), ύαλος βαρίου (300 nm)	71	
GB	Grandio Blocs	VOCO GmbH	1907440	UDMA,DMA	νανο-υβριδικές ενισχυτικές ουσίες	86	
LU	Lava Ultimate	3M ESPE	NA09561	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGDMA	SiO₂ (20 nm) ZrO₂ (4-11nm)	80	
SB	Shofu Block HC	Shofu	0517524	UDMA, TEGDMA	SiO ₂ , ZrSiO ₄	61	
тс	Tetric CAD	Ivoclar Vivadent AG	X41421	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGDMA	ύαλος βαρίου (< 1 μm), SiO₂ (<20nm)	71	
EC	IPS e.max CAD	Ivoclar Vivadent AG	X43259	70% κρύσταλλοι Li2Si2O5 σε υαλώδη μήτρα			

Πίνακας 3. Εμπορική ονομασία, κατασκευαστές, αριθμοί lot, σύνθεση καθώς και κωδική ονομασία των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

Bis-GMA = γλυκιδυλικός μεθακρυλικός εστέρας της δις-φαινόλης Α, TEGDMA = διμεθακρυλικός εστέρας της τριαιθυλενογλυκόλης, UDMA = διμεθακρυλική ουρεθάνη; Bis-MEPP= διεστέρας μεθακρυλικού οξέος αιθοξυλιωμένης δισφαινόλης, Bis-EMA= αιθοξυλιωμένος Bis-GMA



Εικόνα 28. Η πειραματική διαδικασία του πρώτου επιμέρους πειράματος της μελέτης.

2.1.1 Μέγεθος δείγματος και κατασκευή δοκιμίων

Το μέγεθος δείγματος υπολογίσθηκε εκ των προτέρων με το ειδικό λογισμικό G*Power software (G*Power v.3.0.10, Franz Faul, Universitat Kiel, Germany)[α=0,05, στατιστική δύναμη (power) P(1-b)=0,80] με βάση τα ευρήματα μίας προηγούμενης εργαστηριακής μελέτης (Ilie 2019 [78]). Ο ελάχιστος απαραίτητος αριθμός δοκιμίων υπολογίσθηκε ως 3 δοκίμια για κάθε πειραματική ομάδα (n=3). Παρόλα αυτά, στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερος αριθμός δοκιμίων (n=9).

Δέκα ορθογώνια κυβίδια (μπλοκ) απόχρωσης A2, υψηλής ημιδιαφάνειας (high translucency, HT) μεγέθους 14 (size 14, με διαστάσεις 14 mm X 12 mm X 18 mm) από κάθε υλικό χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων. Τα δοκίμια λειάνθηκαν με χαρτιά SiC με μέγεθος κόκκου έως 4000 grit και πάστα λείανσης αλουμίνας 1 μm (Buehler, Lake Bluff, III) σε μηχανή μεταλλογραφικής λείανσης (Dap-V, Struers, Ballerup, Denmark) με συνεχή καταιονισμό νερού. Μετά τη λείανση τοποθετήθηκαν και καθαρίσθηκαν σε λουτρό υπερήχων με απεσταγμένο νερό για 5 min. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε απεσταγμένο νερό σε ειδικό κλίβανο για 24h σε θερμοκρασία 37°C. Τα δοκίμια κατά τη διάρκεια του εργαστηριακού μέρους της διατριβής φυλάσσονταν σε πλαστικά μαύρα ακτινοσκιερά δοχεία που δεν επιτρέπουν την έκθεση σε φως. Μετά την αποθήκευση τους για 24 ώρες τα δοκίμια στεγνώθηκαν σε απορροφητικό χαρτί και με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση 5X (Leica DM4000B, Leica Microsystems Wetzlar GmbH, Wetzlar, Germany) αξιολογήθηκε η ομοιογένεια της επιφάνειας των δοκιμίων ως αποτέλεσμα της διαδικασίας λείανσης και στίλβωσης και η ύπαρξη ή μη ακαθαρσιών και άλλων υπολειμμάτων.

Τα δοκίμια διπυριτικού λιθίου τα οποία διατίθενται αρχικά στην ενδιάμεση κρυσταλλική τους φάση (blue state) τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο πορσελάνης (Programat[®] CS, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) για την όπτηση και πυρηνοποίηση των κρυστάλλων διπυριτικού λιθίου σε ειδικό πρόγραμμα όπως ορίζεται από τον κατασκευαστή, 20 έως 25 min σε θερμοκρασία 840°C και στη συνέχεια λειάνθηκαν μεταλλογραφικά με τα υπόλοιπα δοκίμια σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφθηκε προηγουμένως.

2.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)/ Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-Χ (EDX)

Ένα τυχαία επιλεγμένο δοκίμιο από κάθε υλικό χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μικροδομής και στοιχειακής σύνθεσης των δοκιμίων. Τα δοκίμια επικαλύφθηκαν με ένα αγώγιμο πολύ λεπτό στρώμα χρυσού-παλλαδίου (Au-Pd) πάχους περίπου 4-8 nm ώστε να καταστούν επιφανειακά αγώγιμα σε ειδική συσκευή (Quorum, Sputter Coater, SC7620, UK). Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (6510 LV,

JEOL, Tokyo, Japan) ελήφθησαν προβολές εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αντίθεσης ατομικού αριθμού (BEI, Back-scattered Electron Image) εφαρμόζοντας τις εξής συνθήκες: υψηλό κενό, τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων 20 kV, 5000Χ ονομαστική μεγέθυνση και ΒΕ ανιχνευτή.

Στη συνέχεια τα δοκίμια αναλύθηκαν με επιφανειακή ανάλυση για στοιχειακό προσδιορισμό με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών X (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Φάσματα διασποράς ενέργειας ακτινών-X ελήφθησαν με τη χρήση ενσωματωμένου EDX ανιχνευτή (X-Act, Oxford Instruments, Oxford, UK) με τάση επιτάχυνσης 20 kV και επιφάνεια λήψης δεδομένων 75x75μm.

Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν ποσοτικά και ποιοτικά χωρίς τη χρήση προτύπων και με την τεχνική διόρθωσης ZAF (atomic number, absorbance, fluorescence). Ο άνθρακας εξαιρέθηκε από τις μετρήσεις καθώς και ο χρυσός και το παλλάδιο που χρησιμοποιήθηκαν για την αγώγιμη επικάλυψη.

2.1.2 Δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT)



Εικόνα 29. Αναλυτική συσκευή- σκληρόμετρο ZHU2.5/Z2.5 με σύστημα ψηφιακής καταγραφής βάθους διείσδυσης και φορτίου και ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο.

Εννιά δοκίμια από κάθε υλικό υποβλήθηκαν σε δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) με σκοπό τη μέτρηση της σκληρότητας Martens [Martens Hardness, (HM)], του μέτρου ελαστικότητας [Indentation Elastic Modulus (E_{IT})], και των δεικτών ελαστικότητας [Elastic to Total Work Ratio - Elastic Index (η_{IT})] και ερπυσμού [Indentation Creep (C_{IT})]. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ειδική αναλυτική συσκευή - σκληρόμετρο (ZHU0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany) (Εικόνα 29).

Τρεις καμπύλες φορτίου – βάθους διείσδυσης καταγράφηκαν για κάθε δοκίμιο με τη χρήση κεφαλής Vickers, μέγιστου φορτίου 49,03 N και 2 sec χρόνο παραμονής για τη μέτρηση της σκληρότητας Martens (HM), του μέτρου ελαστικότητας (E_{IT}) και του δείκτη ελαστικότητας (η_{IT}) σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στο πρότυπο ISO 14577-1 [275], χρησιμοποιώντας λόγο Poisson 0,3 για τις σύνθετες ρητίνες [276] και 0,21 για το διπυριτικό λίθιο [277]. Από τις 3 μετρήσεις που λήφθηκαν για κάθε δοκίμιο υπολογίστηκε μία μέση τιμή για τις ιδιότητες HM, Ε_{IT} και η_{IT} για κάθε δοκίμιο. Από τη μέτρηση του μήκους της διαγώνιου του εντυπώματος με οπτικά μέσα υπολογίσθηκε η σκληρότητα Vickers (Vickers Hardness, HV) χρησιμοποιώντας 10Χ ονομαστική μεγέθυνση.

Ο δείκτης ερπυσμού (C_{IT}) ορίσθηκε ως η ποσοστιαία αύξηση του βάθους διείσδυσης υπό σταθερή φόρτιση σε ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Σταθερό φορτίο 98 Ν εφαρμόσθηκε για 200 sec και ο δείκτης ερπυσμού C_{IT} υπολογίσθηκε σύμφωνα με τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο :

$C_{IT} = [(h_2 - h_1)/h_1]*100\%$

όπου h_2 το τελικό βάθος διείσδυσης την χρονική στιγμή t_2 υπό σταθερό φορτίο f και h_1 το βάθος διείσδυσης την χρονική στιγμή t_1 που το φορτίο της δοκιμής εξισώνεται με το φορτίο f που διατηρείται σταθερό.

2.1.3 Στατιστική ανάλυση

Το κριτήριο Shapiro Wilk χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της κανονικότητας της κατανομής των τιμών των παραμέτρων ΗΜ, ΗV, Επ, ηπ και Cπ με σκοπό να προσδιορισθεί αν θα πρέπει να εκτελεστεί παραμετρική ή μη παραμετρική ανάλυση σε κάθε περίπτωση. Με βάση το κριτήριο αυτό, τα αποτελέσματα των ΗΜ, Ειτ, ηιτ, ΗV και C_{IT} ελέγχθηκαν με μονόπλευρη ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) για κάθε παράμετρο με εξαρτημένη μεταβλητή την τιμή των παραμέτρων για να εξετασθεί εάν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές των παραμέτρων μεταξύ των διαφορετικών υλικών (α=0,05). Σε περίπτωση στατιστικά σημαντικού αποτελέσματος, διενεργήθηκαν δοκιμασίες πολλαπλής σύγκρισης Tukey post hoc (α=0,05). Πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των διαφορετικών παραμέτρων - μηχανικών ιδιοτήτων εξετάσθηκαν με τη δοκιμασία συσχέτισης Spearman (Spearman's correlation test) (α=0,01). Οι στατιστικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό IBM SPSS Statistics version 22 (IBM Corp, Armonk, NY).

2.2 Πείραμα 2°. Σταθερότητα χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM) μετά από τεχνικές γήρανσης

2.2.1 Μέγεθος δείγματος και κατασκευή δοκιμίων

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο πείραμα (Πίνακας 3), έξι πολυμερή υλικά σύνθετης ρητίνης και ένα υλικό διπυριτικού λιθίου που χρησιμοποιούνται για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM).

Με ειδικό λογισμικό G*Power software (G*Power v.3.0.10, Franz Faul, Universitat Kiel, Germany) υπολογίσθηκε εκ των προτέρων ο απαραίτητος αριθμός δοκιμίων [α=0,05, στατιστική δύναμη (power) 0,80, επίδραση μεγέθους (effect size) f=0,40] με βάση τα αποτελέσματα μιας πιλοτικής μελέτης με μικρό αριθμό δοκιμίων.

Για τη μελέτη των μεταβολών του χρώματος, της στιλπνότητας και της επιφανειακής τραχύτητας μετά από φωτογήρανση, υδροθερμική ανακύκλωση και εμβύθιση σε καφέ θα χρησιμοποιηθούν 30 δοκίμια για κάθε υλικό (n=30), 10 δοκίμια για κάθε τεχνική γήρανσης.

Τα δοκίμια σχεδιάσθηκαν ψηφιακά με ειδικό λογισμικό ψηφιακής σχεδίασης (CAD), και το παραγόμενο αρχείο χωρικών συντεταγμένων (stl) χρησιμοποιήθηκε από λογισμικό ψηφιακής κατασκευής (CAM) για την κατασκευή των δοκιμίων (14mm X 10mm X 10mm) με τη βοήθεια μηχανής υγρής κοπής (DGSHAPE DWX-42W, Roland DG Corporation, Shizuoka-ken, Japan) από ορθογώνια κυβίδια (μπλοκ) μεγέθους 14 (14 X 12 X 18 mm), απόχρωσης A2 HT (high translucency) (Εικόνες 30 και 31).



Εικόνα 30. Αντιπροσωπευτικά δοκίμια της μελέτης για κάθε εξεταζόμενο υλικό που κατασκευάσθηκαν μετά από κοπή από προκατασκευασμένα μπλοκ υλικού.



Εικόνα 31. Α) Μηχανή υγρής κοπής DGSHAPE DWX-42W, Roland DG Corporation, B) Προκατασκευασμένα μπλοκ τοποθετημένα στο θάλαμο της μηχανής κατά τη διάρκεια της κοπής τους.

Στη συνέχεια τα δοκίμια λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών με κίνηση των λειαντικών μέσων σε δύο κατευθύνσεις πάνω στην

επιφάνεια των δοκιμίων, κάθετη και οριζόντια με την χρήση της ίδιας ευθείας χειρολαβής. Κάθε στάδιο λείανσης ακολουθήθηκε για 60 sec σε δύο κατευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους. Στον Πίνακα 4 περιγράφονται αναλυτικά τα πρωτόκολλα λείανσης και στίλβωσης που ακολουθήθηκαν.

Πίνακας 4. Πρωτόκολλα λείανσης και	στίλβωσης κάθε υλικ	ού σύμφωνα με τις οδηγίες
του κατασκευαστή		

Υλικό	Πρωτόκολλο λείανσης
	DIATECH Lab Finishing & Polishing Kit for BRILLIANT Crios
PC	1. Flame shaped polisher (2303RA) 8000rpm
DC	2. Diashine Compomant Plus (9104HP) 10000 rpm
	3. Diashine Compomant Plus (9104HP) 8.000 rpm
20	1. Eve Diapol Diamond Medium and Fine silicon points (8000 rpm)
	2. GC Diapolisher Paste με τρίχινη βούρτσα (8000 rpm)
GB	1. Eve Diacomp Plus Twist medium diamond polisher (8000 rpm)
GD	2. Eve Diacomp Plus Twist fine diamond polisher (8000 rpm)
	Diashine Lava Ultimate Polishing system
	1. Medium rubber wheel (8000 rpm)
LU	2. Fine Soft Diashine paste with με τρίχινη βούρτσα (8000 rpm)
	3. Super Fine Soft Diashine paste με τρίχινη βούρτσα (6000 rpm)
	4. Περιστρεφόμενη πάνινη βούρτσα μουσελίνας (8000 rpm)
	Ceramaster assorted kit Shofu Dental GmbH
SR	1. CeraMaster polisher PN 0130 (8000 rpm)
50	2. Dura-Polish Polishing Paste με τρίχινη βούρτσα (8000 rpm)
	3. Dura-Polish DIA Polishing Paste με τρίχινη βούρτσα (6000 rpm)
тс	OptraPol Ivoclar Vivadent, One step diamond polisher 8000 rpm (νερό)
	Optrafine assortment polishing Kit, Ivoclar Vivadent AG
EC	1. Λείανση με OptraFine F (light-blue) max 10000rpm
	2. Στίλβωση με OptraFine P (dark-blue)
	3. Πάστα OptraFine HP και nylon βούρτσες 5000-7000 rpm

Μετά από κάθε στάδιο γινόταν αξιολόγηση με οπτικό μικροσκόπιο (Leica DM4000B, Leica Microsystems Wetzlar GmbH, Wetzlar, Germany) και κάθε στάδιο επαναλαμβανόταν εάν δεν επιτυγχανόταν λεία επιφάνεια. Μετά τη λείανση τα δοκίμια τοποθετήθηκαν και καθαρίσθηκαν σε λουτρό υπερήχων με απεσταγμένο νερό για 5 min. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε απεσταγμένο νερό σε ειδικό κλίβανο για 24h σε θερμοκρασία 37°C. Τα δοκίμια κατά τη διάρκεια του εργαστηριακού μέρους της διατριβής αποθηκεύθηκαν σε πλαστικά μαύρα ακτινοσκιερά δοχεία που δεν επέτρεπαν την έκθεση σε φως. Μετά την αποθήκευσή τους για 24 ώρες τα δοκίμια στεγνώθηκαν σε απορροφητικό χαρτί και με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση 5X (Leica DM4000B, Leica Microsystems Wetzlar GmbH, Wetzlar, Germany) αξιολογήθηκε η ομοιογένεια της επιφάνειας των δοκιμίων ως αποτέλεσμα της διαδικασίας λείανσης και στίλβωσης και η ύπαρξη ή μη ακαθαρσιών και άλλων υπολειμμάτων.

Τα δοκίμια διπυριτικού λιθίου μετά τη λείανση και στίλβωσή τους σε ενδιάμεση κρυσταλλική φάση (blue state) τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο πορσελάνης (Programat[®] CS, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) για την όπτηση και πυρηνοποίηση των κρυστάλλων διπυριτικού λιθίου σε ειδικό πρόγραμμα όπως ορίζεται από τον κατασκευαστή, 20 έως 25 min σε θερμοκρασία 840°C.

Τα δοκίμια από κάθε υλικό χωρίσθηκαν τυχαία σε τρεις υποομάδες (n = 10) και κάθε υποομάδα υποβλήθηκε σε μία από τις ακόλουθες διαδικασίες γήρανσης: Εμβύθιση σε διάλυμα καφέ (Ομάδα 1, Gr₁), υδροθερμική ανακύκλωση (Ομάδα 2, Gr₂) και φωτογήρανση (Ομάδα, Gr₃). Μετρήσεις χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά τις διαδικασίες γήρανσης.

2.2.2 Εμβύθιση σε διάλυμα καφέ

Δέκα δοκίμια από κάθε υλικό (n=10) που επιλέχθηκαν τυχαία εμβυθίσθηκαν σε διάλυμα καφέ στους 37°C για 30 ημέρες. Ο καφές (Nescafé Classic, Nestlé) προετοιμάσθηκε με την ανάμιξη 2g σκόνης καφέ σε 250 ml βραστού νερού με ανάμιξη για 10 min. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων σκόνης-υγρού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ζυγαριάς ακριβείας. Τα δοκίμια αιωρούμενα με οδοντικό νήμα εμβυθίσθηκαν στο διάλυμα καφέ μέσα σε αδιαφανή κλειστά κουτιά για 30 ημέρες που τοποθετήθηκαν σε κλίβανο στους 37°C (Ultramatic 150 Reinigungsgerät, Ultramatic AG) που αντιστοιχούν στη θερμοκρασία του στοματικού περιβάλλοντος. Η ανανέωση των διαλυμάτων πραγματοποιούταν κάθε 24 ώρες. Μετά το πέρας της περιόδου εμβύθισης τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό, βουρτσίσθηκαν απαλά με μαλακή οδοντόβουρτσα και στεγνώθηκαν με χαρτί.

2.2.3 Υδροθερμική ανακύκλωση

Δέκα τυχαία επιλεγμένα δοκίμια (n=10) από κάθε υλικό υποβλήθηκαν σε υδροθερμική ανακύκλωση σε θερμοκρασίες 5°C και 55°C, για 5000 κύκλους σύμφωνα με το ISO TR 11405:1994 [171], με χρόνο παραμονής 30 sec σε κάθε υδατόλουτρο και χρόνο μεταφοράς 10 sec. Στην δοκιμασία αυτή χρησιμοποιήθηκε συσκευή περιοδικής εμβύθισης σε λουτρά απεσταγμένου νερού με θερμοκρασίες 5°C και 55°C. Η συσκευή αποτελούταν από 2 μεταλλικά δοχεία για τα λουτρά με θερμοστάτες και έναν κεντρικό μηχανισμό που συγκρατεί, μεταφέρει και εμβυθίζει τα δοκίμια στα δύο υδατόλουτρα.

2.2.4 Φωτογήρανση

Δέκα τυχαία επιλεγμένα δοκίμια (n=10) από κάθε υλικό υποβλήθηκαν σε φωτογήρανση (Εικόνα 32) σε ειδική συσκευή (Suntest CPS plus, Atlas material testing technology, Gelnhausen, Germany) υπό τις εξής συνθήκες: 300-800 nm μήκος κύματος, 765 W/m² ακτινοβολία, 64800 kJ/m² ημερήσια έκθεση σε ακτινοβολία, 37°C θερμοκρασία θαλάμου. Οι επιφάνειες των δοκιμίων εκτέθηκαν σε συνεχή ακτινοβολία UV και ορατού φάσματος για 56 ώρες. Η συνολική ενέργεια ήταν 150000 kJ/m² [278].



Εικόνα 32. Συσκευή φωτογήρανσης Suntest CPS plus (Atlas material testing technology, Gelnhausen, Germany) που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη.

2.2.5 Μέτρηση χρώματος και υπολογισμός χρωματικής μεταβολής μετά τις διαδικασίες γήρανσης

Μετρήσεις χρώματος πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια χρωματόμετρου (Dr Lange Microcolor Data Station, Braive Instruments, Liege, Belgium) πριν και μετά τις διαδικασίες γήρανσης χρησιμοποιώντας φωτεινή πηγή μέσου φωτός ημέρας CIE Standard D65 και γωνία μέτρησης 8°. Για τη χρωματοληψία χρησιμοποιήθηκε το χρωματικό σύστημα CIE L*a*b* που αναπαριστά έναν τρισδιάστατο χρωματικό χώρο με τρεις παραμέτρους-συντεταγμένες για να περιγράψει το χρώμα που αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικούς άξονες, L*(φωτεινότητα), a* (κόκκινο-πράσινο) και b* (κίτρινο-μπλε) [279].

Η βαθμονόμηση της συσκευής πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών με τη βοήθεια λευκού πλακιδίου βαθμονόμησης (White Calibration Standard LZM 076, Dr Bruno Lange GmbH) με χρωματικές συντεταγμένες Χ: 76,1, Υ: 80,9 και Ζ: 84,8 (Εικόνα 33). Για να εξασφαλισθεί ότι κατά τις διαδοχικές μετρήσεις σε κάθε δοκίμιο ο προσανατολισμός της επιφάνειας του δοκιμίου σε σχέση με την κεφαλή του χρωματόμετρου παραμένει ίδιος, κατασκευάσθηκε για κάθε δοκίμιο εξατομικευμένη μήτρα από λευκή σιλικόνη συμπύκνωσης (Silaplast FUTUR, Detax GmbH & Co.KG) μετά από ανάμιξη με άχρωμο καταλύτη σε υγρή μορφή (Silaplast cat f FUTUR, Detax GmbH & Co.KG) (Εικόνα 34). Το κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε κάθετα στην ακτίνα φωτός με την επιφάνεια μέτρησης (5 mm) στο κέντρο του δοκιμίου. Με τη βοήθεια της μήτρας εξασφαλίζεται ότι η επιφάνεια μέτρησης καθώς και η γεωμετρία μέτρησης παραμένουν ίδιες σε κάθε μέτρηση. Έξι διαδοχικές μετρήσεις λήφθηκαν για κάθε δοκίμιο πριν και μετά τη γήρανση. Από τις 6 μετρήσεις που λήφθηκαν σε κάθε δοκίμιο υπολογίσθηκε μία μέση τιμή που αντιστοιχεί στην αντιπροσωπευτική τιμή των χρωματικών παραμέτρων L*, a* και b* κάθε δοκιμίου. Η συνολική μεταβολή του χρώματος (ΔΕ*) υπολογίσθηκε με την εξίσωση:

 $\Delta E_{ab}^{*} = [(\Delta L^{*})^{2} + (\Delta a^{*})^{2} + (\Delta b^{*})^{2}]^{\frac{1}{2}}$

όπου ΔL*, Δa* και Δb* οι διαφορές μεταξύ τελικής και αρχικής τιμής των παραμέτρων L*, a* και b* μετά και πριν την γήρανση σύμφωνα με το ISO/TR 28642:2016 [199]. Χρωματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στο κέντρο ενός δείγματος απόχρωσης A2 από το χρωματολόγιο Vita Classical ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι χρωματικές διαφορές ΔE*_{ab}των υλικών πριν την γήρανση με την απόχρωση A2 του χρωματολογίου υπολογίσθηκαν με την εξίσωση $\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$ όπου ΔL^* , Δa^* και Δb^* οι διαφορές μεταξύ των παραμέτρων L*, a* και b* των δοκιμίων πριν τη γήρανση και της απόχρωσης A2 του χρωματολογίου Vita Classical.



Εικόνα 33. Α) Βαθμονόμηση συσκευής με λευκό πλακίδιο βαθμονόμησης. Β) Πλακίδιο βαθμονόμησης με χρωματικές συντεταγμένες Χ: 76,1, Υ: 80,9 και Ζ: 84.



Εικόνα 34. Α) Χρωματόμετρο Dr Lange Microcolor Data Station. Β) Μήτρα σιλικόνης για κάθε δοκίμιο για την εξασφάλιση επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

2.2.6 Μέτρηση στιλπνότητας και υπολογισμός μεταβολής στιλπνότητας μετά τις διαδικασίες γήρανσης.

Μετρήσεις κατοπτρικής στιλπνότητας πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο της επιφάνειας κάθε δοκιμίου πριν και μετά τις διαδικασίες γήρανσης με τη βοήθεια κατοπτρικού στιλπνόμετρου (Novo-Curve, Rhopoint Instruments) που μπορεί να μετρήσει τιμές στιλπνότητας εύρους 0-1000 GU (Gloss Units) με επαναληψιμότητα

0,2 GU για τιμές κατώτερες των 200 GU. Δύο διαδοχικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο του κάθε δοκιμίου με γωνία μέτρησης 60° σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM D523-14:2018 [280] και ISO 2813:2014 [228] με συγκεκριμένο προσανατολισμό του δοκιμίου στο δειγματοφορέα της συσκευής πριν και μετά τη γήρανση. Η επιφάνεια μέτρησης στο κέντρο κάθε δοκιμίου ήταν 2x2 mm (Εικόνα 35). Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων τα δοκίμια καλύπτονταν με ειδικό μαύρο αδιαφανές προστατευτικό που εμπόδιζε παρεμβολές από τον περιβάλλοντα φωτισμό. Από τις διαδοχικές μετρήσεις υπολογίσθηκε μία μέση τιμή που αντιπροσωπεύει την τιμή κατοπτρικής στιλπνότητας για κάθε δοκίμιο. Η μεταβολή της στιλπνότητας (ΔG) κάθε δοκιμίου μετά τη γήρανση υπολογίσθηκε από τη διαφορά μεταξύ τελικής και αρχικής τιμής.



Εικόνα 35. Το κατοπτρικό στιλπνόμετρο Novo-Curve (Rhopoint Instruments) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

2.2.7 Μέτρηση επιφανειακής τραχύτητας και υπολογισμός μεταβολής παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας μετά τις διαδικασίες γήρανσης

Οι μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια οπτικού προφιλόμετρου (Wyko NT 1100, Veeco, Tuscon, AZ, USA) για την τρισδιάστατη αξιολόγηση της επιφάνειας των δοκιμίων χρησιμοποιώντας λειτουργία κατακόρυφης σάρωσης (vertical scan image, VSI mode), μεγέθυνση 20×, διόρθωση κλίσης (tilt) και none filtering (Εικόνα 36). Λήφθηκαν τρεις μετρήσεις σε τυχαία επιλεγμένες περιοχές στο κέντρο κάθε δοκιμίου και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων ως αντιπροσωπευτική τιμή κάθε δοκιμίου πριν και μετά τις διαδικασίες γήρανσης. Επτά παράμετροι επιφανειακής τραχύτητας μετρήθηκαν σύμφωνα με το ISO 25178-2:2021 [281].



Εικόνα 36. Οπτικό προφιλόμετρο Wyko NT 1100 (Veeco, Tuscon, AZ, USA) για την τρισδιάστατη αξιολόγηση της επιφάνειας των δοκιμίων.

Οι παράμετροι της επιφανειακής τραχύτητας που μελετήθηκαν ήταν: Η παράμετρος ύψους Sa (ο αριθμητικός μέσος όρος των απόλυτων τιμών των αποκλίσεων ύψους της επιφανείας που μετρήθηκε από το επίπεδο τοποθέτησης), η παράμετρος ύψους Sz (ύψος 10 σημείων πάνω από την επιφάνεια, που αντιπροσωπεύει τη μέση διαφορά μεταξύ των 5 υψηλότερων κορυφών και 5 χαμηλότερων κοιλάδων), η παράμετρος ύψους Sq (μέση τετραγωνική ρίζα τραχύτητας), η λειτουργική παράμετρος Sc (όγκος κενών πυρήνα, ο όγκος που υποστηρίζεται από την επιφάνεια σε έκταση 10% έως 80% του λόγου της επιφάνειας έδρασης), η λειτουργική παράμετρος Sv (όγκος κενών επιφάνειας, ο όγκος που υποστηρίζεται σε έκταση από 80% έως 100% του λόγου της επιφάνειας έδρασης) η παράμετρος χώρου Str (μέτρο της χωρικής ισοτροπίας) και η υβριδική παράμετρος Sdr (η πρόσθετη επιφάνεια που συμβάλλει στη συνολική επιφανειακή έκταση, σε σύγκριση με το ιδανικό μέγεθος της μετρούμενης περιοχής) [260].

Η μεταβολή των παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας (ΔSa, ΔSz, ΔSq, ΔSc, ΔSv, ΔStr, ΔSdr) κάθε δοκιμίου μετά τη γήρανση υπολογίσθηκε από τη διαφορά μεταξύ τελικής και αρχικής τιμής.

2.2.8 Στατιστική ανάλυση

Οι ακραίες τιμές (outliers) στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας πριν και μετά τη γήρανση αφαιρέθηκαν από τα δεδομένα πριν από τη στατιστική ανάλυση. Οι ακραίες τιμές ορίσθηκαν ως δεδομένα που βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από 1,5 IQR (διατεταρτημοριακό εύρος, Interquartile range) κάτω από το πρώτο τεταρτημόριο (Q1) ή πάνω από το τρίτο τεταρτημόριο (Q3) στα σύνολα των δεδομένων. Το κριτήριο Shapiro Wilk χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της κανονικότητας της κατανομής των τιμών των παραμέτρων πριν και μετά τη γήρανση και των αντίστοιχων μεταβολών των παραμέτρων μεταξύ των διαφορετικών ομάδων και υποομάδων που συγκρίθηκαν με σκοπό να προσδιορισθεί αν θα πρέπει να εκτελεστεί παραμετρική ή μη παραμετρική ανάλυση σε κάθε περίπτωση. Με βάση το κριτήριο αυτό, εκτελέσθηκαν μη παραμετρικοί έλεγχοι Kruskal-Wallis για να εξετασθεί εάν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά στις αρχικές τιμές των παραμέτρων μεταξύ των διαφορετικών υλικών. Σε περίπτωση στατιστικά σημαντικών αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πολλαπλής σύγκρισης Dunn ανά ζεύγη με διόρθωση Bonferroni (Dunn-Bonferroni post hoc test) για τη σύγκριση όλων των ζευγών των διαφορετικών υλικών της μελέτης.

Παραμετρικές δοκιμασίες t-test για παρατηρήσεις κατά ζεύγη (Paired samples t-tests) εκτελέσθηκαν για τη σύγκριση των τιμών της κάθε παραμέτρου (L*,a*,b*, G, Sa, Sz, Sq, Sc, Sv, Sdr, Str) που μελετήθηκε πριν και μετά τη γήρανση.

Μονόπλευρη ανάλυση διακύμανσης (One-Way ANOVA) και Bonferroni post-hoc δοκιμασίες εκτελέσθηκαν για τον προσδιορισμό στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των υλικών για τις μεταβολές χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας μετά από κάθε διαδικασία γήρανσης (ΔΕ*_{ab}, ΔL*, Δa*, Δb*, ΔG, ΔSa, ΔSz, ΔSq, ΔSc, ΔSv, ΔSdr, ΔStr).

Το όριο αντιληπτών μεταβολών 50:50% (PT, perceptibility threshold) με τιμή $\Delta E^*_{ab}=1,2$ και το όριο αποδεκτών μεταβολών 50:50% (AT, acceptability threshold) με τιμή $\Delta E^*_{ab}=2,7$ χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των παρατηρούμενων χρωματικών μεταβολών σύμφωνα με το ISO/TR 28642:2016 [199].

Δοκιμασίες T-tests χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση ύπαρξης στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των χρωματικών μεταβολών ΔE*_{ab} των υλικών μετά τη γήρανση και των δύο ορίων αντιληπτών και αποδεκτών μεταβολών, PT (ΔE*_{ab}=1,2) και AT (ΔE*_{ab}=2,7). Το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας για όλες τις στατιστικές αναλύσεις ορίσθηκε στο 0,05 (α=0,05). Οι στατιστικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό IBM SPSS Statistics version 22 (IBM Corp, Armonk, NY).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Πείραμα 1°. Μελέτη της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM)

3.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)/ Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-Χ (EDX)

Η Εικόνα 37 παρουσιάζει αντιπροσωπευτικές εικόνες BE από τις επιφάνειες όλων των υλικών που μελετήθηκαν σε ονομαστική μεγέθυνση 5000x. Τα υλικά BC και TC περιείχαν σχετικά μικρές ακανόνιστου σχήματος και ομοιογενώς κατανεμημένες ενισχυτικές ουσίες (fillers) με μέγιστο μέγεθος ~2μm, ενώ το CS περιείχε σχετικά μικρότερες ενισχυτικές ουσίες, μεγέθους έως 1μm που κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα. Σε σύγκριση με τα υλικά BC, TC και CS, το GB περιείχε σχετικά μεγαλύτερες ενισχυτικές ουσίες ακανόνιστου σχήματος με μέγιστο μέγεθος ~5μm. Το υλικό SB είχε δύο τύπους σφαιρικών ενισχυτικών ουσιών. Μικρότερες ενισχυτικές ουσίες με υψηλότερο μέσο ατομικό αριθμό και μεγαλύτερη αντίθεση εικόνας (φωτεινές περιοχές) και μεγαλύτερες ενισχυτικές ουσίες με το υλικό LU είχε μία ποικιλία από σφαιρικές αλλά και με γωνίες ενισχυτικές ουσίες με ένα ευρύ φάσμα μεγεθών έως ~10μm.

Με βάση την εικόνα αντίθεσης ατομικού αριθμού (BE) τα υλικά BC, CS, GB και TC περιέχουν δύο τύπους ενισχυτικών ουσιών. Επομένως, μεγαλύτερες λευκές περιοχές (με υψηλότερο ατομικό αριθμό) στις εικόνες BE αποδίδονται σε ενισχυτικές ουσίες υάλων βαρίου, πυριτίου και αργιλίου (Ba-Si-Al) και οι μικρότερες με χαμηλότερο μέσο ατομικό αριθμό σε ενισχυτικές ουσίες διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Παρόλα αυτά, οι εικόνες BE έδειξαν διαφορετικές μικροδομές για αυτά τα σύνθετα υλικά. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά SB και LU περιέχουν ενισχυτικές ουσίες διοξειδίου του πυριτίου (σκοτεινές περιοχές) και ενισχυτικές ουσίες ζιρκονίας (ZrO₂) που απεικονίζονται ως πυκνές (λευκές) περιοχές στις εικόνες BE λόγω του υψηλότερου μέσου ατομικού αριθμού. Το υλικό SB είχε μικρότερες ενισχυτικές ουσίες πυριτικού ζιρκονίου (ZrSiO₄) και μεγαλύτερες ενισχυτικών ουσιών πυριτικού ζιρκονίου.

Στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται η αντιπροσωπευτική εικόνα ΒΕ του υλικού διπυριτικού λιθίου. Η μικροδομή του διπυριτικού λιθίου ΕC αποτελούταν από μικρούς επιμήκεις βελονοειδείς κρυστάλλους (σκοτεινές περιοχές) μεγέθους έως ~2μm, με διάχυτη κατανομή μέσα στην υαλώδη μήτρα (λευκή περιοχή).



Εικόνα 37. Αντιπροσωπευτικές εικόνες ΒΕ από τις επιφάνειες των συνθέτων ρητινών που μελετήθηκαν (Ράβδος κλίμακας: 5μm, ονομαστική μεγέθυνση 5000x).



Εικόνα 38. Αντιπροσωπευτική εικόνα ΒΕ από την επιφάνεια του δοκιμίου διπυριτικού λιθίου IPS e.max CAD (Ράβδος κλίμακας: 5μm, ονομαστική μεγέθυνση 5000x).

Στοιχεία	BC	CS	GB	LU	SB	TC	EC
0	10,5	8,4	10,8	16,1	17,3	10,5	20,9
AI	6,5	5,8	5,8			6,3	1,1
Si	42,4	39,5	45,2	47,7	75,9	42,3	56,3
Ва	40,6	46,3	38,2			40,9	
Zr				36,2	6,8		3,8
К							11,4
Zn							2,3
Ce							4,3

Πίνακας 5. Στοιχειακή σύνθεση των υλικών που μελετήθηκαν με φασματοσκοπία EDX (Βάρος %)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης στοιχειακής σύνθεσης των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 5. Η EDX ανάλυση αποκάλυψε ότι οι ενισχυτικές ουσίες των υλικών BC, CS, GB and TC αποτελούνταν κυρίως από Si, O και Ba και ένα μικρότερο ποσοστό Al. Oι ενισχυτικές ουσίες των υλικών LU και SB αποτελούνταν από Si, O και Zr με το LU να παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό Zr (36,2 wt%) σε σχέση με το SB (6,8 wt%). Το διπυριτικό λίθιο αποτελούταν από Si και O και χαμηλές συγκεντρώσεις Zr, Al, K, Zn, Ce.

Τα φάσματα EDX των επιφανειών των CAD/CAM υλικών που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 39.







Εικόνα 39. Αντιπροσωπευτικές εικόνες φασμάτων EDX των CAD/CAM υλικών που μελετήθηκαν. Τα στοιχεία C, Au και Pd εξαιρέθηκαν από την ποσοτική ανάλυση.

3.1.2 Δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT)

Η Εικόνα 40 παρουσιάζει αντιπροσωπευτικές καμπύλες φόρτισης – βάθους διείσδυσης όλων των υλικών που εξετάσθηκαν. Η Εικόνα 41 παρουσιάζει τον τετραγωνικό παλμό που εφαρμόζεται και τις αντιπροσωπευτικές καμπύλες βάθους διείσδυσης σε σχέση με το χρόνο υπό σταθερό φορτίο.



Εικόνα 40. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες φορτίου – βάθους διείσδυσης όλων των υλικών που μελετήθηκαν.



Εικόνα 41. Α) Το σταθερό φορτίο 98Ν που εφαρμόσθηκε για 200 sec, B) Αντιπροσωπευτικές καμπύλες βάθους διείσδυσης σε σχέση με το χρόνο υπό σταθερό φορτίο.

Η Εικόνα 42 παρουσιάζει τις μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις των τιμών για τη σκληρότητα Martens (HM), τη σκληρότητα Vickers (HV), το μέτρο ελαστικότητας (Ειτ), το δείκτη ελαστικότητας (ηιτ) και το δείκτη ερπυσμού (Cιτ) για όλα τα εξεταζόμενα υλικά.

Tα αποτελέσματα της μονόπλευρης ανάλυσης διακύμανσης (one-way ANOVA) για τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών για όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν (p<0,05). Οι τιμές όλων των μηχανικών ιδιοτήτων μαζί με τις στατιστικά σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται στην Εικόνα 42. Το διπυριτικό λίθιο EC παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες τιμές HM (4302±135 N/mm²), HV (586±12) και E_{IT} (101±5 GPa) και σημαντικά χαμηλότερο δείκτη ερπυσμού C_{IT} (2,1±0,2%) από όλα τα σύνθετα υλικά. Μεταξύ των συνθέτων ρητινών, το υλικό GB είχε σημαντικά υψηλότερες τιμές HM (953±7 N/mm²), HV (136±1) και E_{IT} (23±1 GPa) ακολουθούμενο από το υλικό LU (HM=674±25 N/mm², HV=105±2, E_{IT} =15±1 GPa). Ο δείκτης ελαστικότητας κυμαινόταν από 41% έως 52%, με το υλικό SB να παρουσιάζει τις σημαντικά υψηλότερες τιμές η_{IT} (52 ± 1%). Το υλικό CS είχε την υψηλότερη τιμή δείκτη ερπυσμού C_{IT} (8,4±0,1) με στατιστικά σημαντική διαφορά με όλα τα υλικά που εξετάσθηκαν, ενώ το διπυριτικό λίθιο EC παρουσίασε τη χαμηλότερη τιμή (C_{IT} =2,1±0,2) (Εικόνα 42).

Η Εικόνα 43 παρουσιάζει το εντύπωμα που δημιουργήθηκε κατά τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης σε κάθε υλικό με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου σε ονομαστική μεγέθυνση 10Χ.



Εικόνα 42. Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις των τιμών για τη σκληρότητα Martens (HM), τη σκληρότητα Vickers (HV), το μέτρο ελαστικότητας (Ε_{IT}), το δείκτη ελαστικότητας (η_{IT}) και το δείκτη ερπυσμού (C_{IT}) για όλα τα εξεταζόμενα υλικά. Οι οριζόντιες γραμμές συνδέουν υλικά χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές (p>0,05).



Εικόνα 43. Αντιπροσωπευτικές εικόνες οπτικού μικροσκοπίου σε ονομαστική μεγέθυνση 10X του εντυπώματος που δημιουργήθηκε κατά τη δοκιμή σκληρομέτρησης.

Οι τιμές της σκληρότητας Martens (HM) και της σκληρότητας Vickers (HV) είχαν ισχυρή θετική συσχέτιση ($r_s = 0,787$, p<0,001). Τόσο η HM όσο και η HV είχαν ισχυρή θετική συσχέτιση με το μέτρο ελαστικότητας E_{IT}, ($r_s = 0,981$, p<0,001 και $r_s = 0,786$, p<0,001 αντίστοιχα). Δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση για το η_{IT} με τις ιδιότητες HM, HV και E_{IT}. Ο δείκτης ερπυσμού C_{IT} είχε στατιστικά σημαντική αρνητική συσχέτιση με τις τιμές HM ($r_s = -0,743$, p<0,001), HV ($r_s = -0,958$, p<0,001) και E_{IT} ($r_s = -0,743$, p<0,001), HV ($r_s = -0,958$, p<0,001) και E_{IT} ($r_s = -0,747$, p<0,001) και μη στατιστικά σημαντική συσχέτιση με το δείκτη ελαστικότητας η_{IT} ($r_s = -0,254$, p=0,265). Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει την ανάλυση συσχέτισης Spearman για την σκληρότητα Martens (HM), την σκληρότητα Vickers (HV), το μέτρο ελαστικότητας (E_{IT}), το δείκτη ελαστικότητας (η_{IT}) και το δείκτη ερπυσμού (C_{IT}).

		HM	HV	EIT	ηπ	CIT
HM	Συντελεστής συσχέτισης rs	1,000	0,787	0,981	-0,221	-0,743
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,000	0,336	0,000
HV	Συντελεστής συσχέτισης rs	0,787	1,000	0,786	0,180	-0,958
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,000	0,436	0,000
Еіт	Συντελεστής συσχέτισης rs	0,981	0,786	1,000	-0,262	-0,747
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,000	0,252	0,000
η _{ιτ}	Συντελεστής συσχέτισης rs	-0,221	0,180	-0,262	1,000	-0,254
	Sig. (2-tailed)	0,336	0,436	0,252	0,000	0,267
C _{IT}	Συντελεστής συσχέτισης rs	-0,743	-0,958	-0,747	-0,254	1,000
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,000	0,267	0,00
Στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο σημαντικότητας α=0,01						

Πίνακας 6. Ανάλυση συσχέτισης Spearman των μηχανικών ιδιοτήτων

3.2 Πείραμα 2°. Σταθερότητα χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM) μετά από τεχνικές γήρανσης

3.2.1 Μεταβολές χρώματος μετά τη γήρανση

Οι μη παραμετρικοί έλεγχοι Kruskal-Wallis έδειξαν ότι υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις αρχικές τιμές L*, a* και b* μεταξύ των υλικών (p<0,001) (Πίνακας 7). Μη αποδεκτές χρωματικές διαφορές (ΔΕ*_{ab}>2,7) μεταξύ όλων των υλικών πριν από τη γήρανση και του δείκτη A2 του χρωματολογίου Vita Classical (L*=55,6, a*=7,2, b*=12,3) με τιμές που κυμαίνονταν από 7,1 για το CS έως 13,72 για το LU. Η Εικόνα 44 απεικονίζει τις συντεταγμένες CIE L*a*b* των υλικών που μελετήθηκαν και του δείγματος A2 του χρωματολογίου Vita Classical.

Πίνακας 7. Διάμεσοι [25%,75% τεταρτημόρια] των τιμών των παραμέτρων L*,a*,b*
των εξεταζόμενων υλικών πριν τη γήρανση και η χρωματική διαφορά ΔE^*_{ab} από το
χρωματολόγιο Vita Classical

Υλικό	L*	a*	b*	ΔE* _{ab} A2 Vita
BC	57,70 [55,7, 58,775] ^{afi}	3,15 [1,575, 4,275]	5,40 [5, 5,5] ^{bgj}	8,27
CS	52,50 [52,325, 53,6] ^j	3,40[2,225, 4,275] ^{cf}	7,1 [7, 7,375] ^{chkl}	7,1
GB	51,80 [51,3, 54.55] ^{ghijkl}	2,55 [0,425, 3,275]	0,8 [0,5, 1,1] ^{efgh}	12,97
LU	54,60 [54,4, 56,075] ^{adh}	1,10 [-0,775, 1,875] ^{abcd}	0,05 [-0,1, 0,5] ^{abcde}	13,72
SB	57,65[57,25, 57,875] ^{ael}	1,85[-0,375, 2,65] ^{abc}	3,2 [3,1, 3,4] ^{eijk}	10,75
тс	51,70[51,6, 52,175] ^{abck}	3,65 [1,05, 4] ^{de}	4,25 [3,925, 4,5] ^{dfl}	9,62
EC	52,35[50,1, 54,20] ^{defg}	3,50 [-2, 4,7] ^{efg}	5,15[4, 5,8] ^{aei}	9,15
Chi- square	121,402	39,406	159,37	
Р	<0,001	<0,001	<0,001	

Όμοιοι εκθέτες συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών για κάθε παράμετρο.



Εικόνα 44. Συντεταγμένες L*a*b* των διαφορετικών υλικών και της απόχρωσης A2.

Οι αλλαγές χρώματος κυμαίνονταν από 3,03 έως 4,41 μετά την εμβύθιση σε καφέ, από 1,33 έως 2,55 μετά την υδροθερμική ανακύκλωση και από 1,02 έως 2,75 μετά τη φωτογήρανση (Πίνακας 8).

Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις τιμές ΔE^*_{ab} μεταξύ των υλικών μετά από εμβύθιση σε καφέ και υδροθερμική ανακύκλωση (p>0,05), ενώ στατιστικά σημαντική διαφορά ανιχνεύθηκε για τα ζεύγη BC-SB και CS-SB μετά τη φωτογήρανση. Η Εικόνα 45 απεικονίζει τις μεταβολές χρώματος για κάθε υλικό μετά τη γήρανση σε σχέση με τα όρια αποδεκτών μεταβολών AT ($\Delta E^*_{ab}=2,7$) και αντιληπτών μεταβολών PT ($\Delta E^*_{ab}=1,2$).

Πίνακας 8. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των χρωματικών αλλαγών ΔΕ*_{ab} και των μεταβολών των παραμέτρων L, α* και b*κάθε υλικού μετά από τις τρεις διαδικασίες γήρανσης.

	Μέση τιμή (τυπική απόκλιση)					
		Εμβύθιση σε καφέ	Υδροθερμική Ανακύκλωση	Φωτογήρανση		
ΔE^*_{ab}	EC	4,41 (2,21)	1,46 (1,11)	1,09 (0,42)		
	BC	3,22 (0,98)	2,53 (0,98)	2,31 (0,97) ^A		
	CS	3,03 (2,28)	2,55 (1,40)	2,75 (0,96) ^в		
	GB	3,35 (2,18)	1,72 (0,71)	1,62 (0,55)		
	LU	4,13 (1,95)	1,58 (0,45)	1,62 (0,86)		
	SB	4,04 (1,81)	1,35 (1)	1,02 (0,88) ^{AB}		
	TC	3,31 (1,95)	1,33 (0,73)	1,58 (0,54)		
ΔL*	EC	0,18 (1,20)	-1,04 (1,14)	-0,25 (0,41)		
	BC	0,43 (1,69)	-1,11 (1,84)	-0,70 (1,80)		
	CS	-0,22 (1,13)	0,33 (0,69)*	0,81 (0,19)*		
	GB	-0,35 (1,35)	-0,05 (1,09)	0,15 (1,13)		
	LU	-0,28 (2,06)*	-0,53 (0,74)*	-0,71 (0,96)*		
	SB	-0,59 (1,96)*	-0,21 (0,11)*	0,25 (0,92)*		
	TC	-0,03 (0,74)	-0,66 (0,81)	0,28 (0,26)		
∆a*	EC	4,24 (2,18)* ^A	0,78 (0,60)* ^A	0,93 (0,47)* ^A		
	BC	2,79 (0,76)* ^D	-0,59 (1,68)	-1,05 (1,03)*		
	CS	-0,63 (3,69) ^{ABCDEF}	-2,39 (1,45)* ^A	-2,58 (1,05)* ^{ABCD}		
	GB	3,06 (2,13)* ^B	-0,35 (1,12)	0,26 (0,53) ^B		
	LU	3,14 (1,28)* ^C	-0,09 (1,20)	0,03 (1,35) ^c		
	SB	3,38 (2,13)* ^F	-1,20 (1,13)*	-0,04 (1,01) ^D		
	TC	3,14 (2,11)* ^E	-0,71 (0,57)*	-1,13 (0,69)*		
∆b*	EC	-0,58 (0,21)* ^{AG}	-0,08 (0,31) ^A	-0,25 (0,16)* ^A		
	BC	0,45 (0,26)* ^{CGHI}	-0,30 (0,37)	-0,89 (0,14)* ^D		
	CS	-0,41 (0,34)* ^{DH}	-0,38 (0,25)*	-0,10 (0,26) ^{BF}		
	GB	-0,48 (0,33)* ^B	-1,00 (0,42)* ^A	-1,11 (0,48)* ^{ABC}		
	LU	1,15 (2,13) ^{ABCDEF}	-0,79 (0,18)*	-0,55 (0,28)*		
	SB	0,11 (0,17) ^F	-0,26 (0,16)*	-0,01 (0,14) ^{CDE}		
	TC	-0,13 (0,28) ^{EI}	-0,61 (0,23)*	-0,96 (0,13) ^{EF*}		

Όμοιοι εκθέτες συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών (p<0,05) * συμβολίζει στατιστικά σημαντική αύξηση ή μείωση (t-test για παρατηρήσεις ανά ζεύγη, (p<0,05)



Εικόνα 45. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των χρωματικών αλλαγών ΔΕ*_{ab} κάθε υλικού μετά από τις τρεις διαδικασίες γήρανσης.

Οι παραμετρικοί έλεγχοι T-test δεν έδειξαν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των χρωματικών μεταβολών ΔΕ* ab των υλικών μετά την εμβύθιση σε καφέ και του ορίου αποδεκτών μεταβολών ΑΤ (ΔΕ*_{ab}=2,7). Ωστόσο, όλα τα υλικά παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες χρωματικές αλλαγές από το όριο αντιληπτών μεταβολών ΡΤ (ΔΕ*_{ab}=1,2) μετά την εμβύθιση σε καφέ. Μετά την υδροθερμική ανακύκλωση τα υλικά GB, TC, SB και EC είχαν σημαντικά χαμηλότερες μεταβολές χρώματος από το όριο αποδεκτών μεταβολών ΑΤ, αλλά δεν υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές από το όριο αντιληπτών μεταβολών ΡΤ. Από την άλλη πλευρά, οι χρωματικές μεταβολές του BC και του CS μετά την υδροθερμική ανακύκλωση ήταν σημαντικά υψηλότερες από το όριο ΡΤ, αλλά δεν διέφεραν σημαντικά από το όριο ΑΤ, ενώ το υλικό LU παρουσίασε τιμές ΔΕ*_{ab} σημαντικά υψηλότερες από το όριο αντιληπτών μεταβολών ΡΤ και σημαντικά χαμηλότερες από το όριο αποδεκτών μεταβολών ΑΤ. Μετά τη φωτογήρανση, οι χρωματικές αλλαγές του BC και του CS ήταν σημαντικά υψηλότερες από το όριο ΡΤ αλλά δεν διέφεραν σημαντικά από το όριο αποδοχής ΑΤ, ενώ το υλικό GB παρουσίασε τιμές ΔE^*_{ab} σημαντικά υψηλότερες από το όριο PT και σημαντικά χαμηλότερες από το όριο αποδοχής ΑΤ. Τα υλικά LU, TC, SB και EC είχαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές από το όριο ΑΤ αλλά δεν διέφεραν σημαντικά από το όριο ΡΤ.

3.2.2 Μεταβολές στιλπνότητας μετά τη γήρανση

Οι αρχικές τιμές στιλπνότητας πριν τις διαδικασίες γήρανσης και οι μεταβολές στιλπνότητας μετά τη γήρανση παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Στατιστικά σημαντικές διαφορές (Chi Square = 80,379, p <0,00, df = 6) στις αρχικές τιμές στιλπνότητας βρέθηκαν μεταξύ των εφτά υλικών. Πριν τις διαδικασίες γήρανσης η υψηλότερη στιλπνότητα βρέθηκε για το υλικό LU (Mdn=87,3) και το υλικό BC (Mdn=85,8), ενώ η χαμηλότερη τιμή για το υλικό TC (Mdn=57,8).

	Διάμεσος [25%, 75%]	Μέση τιμή (τυπική απόκλιση) μεταβολών στιλπνότητας (GU)				
Υλικό	αρχικής στιλπνότητας (GU)	Εμβύθιση σε καφέ	Υδροθερμική ανακύκλωση	Φωτογήρανση		
EC	84,7 [80,7, 87] ^j	^{АВСD} -9,48 (3,28)*	авсое - 7,90 (3,99) *	-6,78 (7,07) [*]		
BC	85,8 [82,4, 87,3] ^{dg}	-4,1 (3)*	-1,6 (2,7) ^c	0,5 (1,4)		
CS	82,5 [81,8, 85,4] ^{ei}	-5,7 (5,3)*	-2,3 (3,7)	-4,3 (5,6)		
GB	83,8 [80,7, 87] ^b	-2,2 (3) ^A	-1,7 (2,8)	-4,4 (4,1)*		
LU	87,3 [86,3, 88,4] ^{chi}	-1,6 (3,3) ^B	-0,1 (2,3) ^B	-3,1 (3)*		
SB	81,6 [78,5, 83,1] ^{agh}	-3,7 (2,5)* ^D	-0,4 (3,1) ^E	-3,1 (1,8)*		
TC	57,8 [53,3, 67,7] ^{abcdej}	-2,7 (4,1) ^c	0,1 (3,6)	-0,5 (2,9) ^B		

Πίνακας 9. Τιμές στιλπνότητας πριν τη γήρανση και μεταβολές στιλπνότητας μετά τις τρεις διαδικασίες γήρανσης

Όμοιοι εκθέτες συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών. * συμβολίζει στατιστικά σημαντική αύξηση ή μείωση (t-test για παρατηρήσεις ανά ζεύγη, (p<0,05).

Οι μεταβολές στιλπνότητας κυμαίνονταν από -9,48 έως -1,6 GU μετά την εμβύθιση στον καφέ, από -7,9 έως 0,1 GU μετά από υδροθερμική ανακύκλωση και από -6,78 έως 0,5 μετά τη φωτογήρανση. Το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες αλλαγές στιλπνότητας από τα υλικά σύνθετης ρητίνης που χρησιμοποιήθηκαν. Μεταξύ των σύνθετων ρητινών δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις μεταβολές στιλπνότητας σε καμία από τις τρεις ομάδες γήρανσης (p>0,05).

Οι παραμετρικές δοκιμασίες t-test για παρατηρήσεις κατά ζεύγη (Paired samples ttests) για τη σύγκριση των τιμών στιλπνότητας πριν και μετά τη γήρανση έδειξαν στατιστικά σημαντική μείωση των τιμών στιλπνότητας μετά τις τρεις διαδικασίες γήρανσης για το διπυριτικό λίθιο EC. Αναφορικά με τα υλικά σύνθετης ρητίνης, η εμβύθιση σε καφέ προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση της στιλπνότητας στα BC, CS και SB, ενώ η φωτογήρανση προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση στα GB, LU και SB (Πίνακας 9). Η υδροθερμική ανακύκλωση δεν προκάλεσε στατιστικά σημαντικές μεταβολές στιλπνότητας σε κανένα από τα υλικά που μελετήθηκαν.

3.2.3 Μεταβολές επιφανειακής τραχύτητας μετά τη γήρανση

Οι τιμές των παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας πριν τη γήρανση και οι μεταβολές τους μετά τη γήρανση παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Οι έλεγχοι Kruskal-Wallis έδειξαν ότι υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών για όλες τις παραμέτρους επιφανειακής τραχύτητας πριν τη γήρανση (p<0,001). Το υλικό TC παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές Sa (Mdn=283 nm), Sq (Mdn=359 nm), Sz (Mdn=3284 nm), Sc (0,43 μ m³/ μ m²) και Sv (Mdn=39 nm³/nm²) και Sdr (Mdn=1,22) μετά τη στίλβωση με στατιστικά σημαντική διαφορά με όλα τα άλλα υλικά.

Οι μεταβολές των παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας των υλικών που μελετήθηκαν παρουσίασαν το ακόλουθο εύρος τιμών:

- [ΔSa (nm)]: Gr₁= -23 έως 41, Gr₂= -23 έως 16, Gr₃= -22 έως 96
- $[\Delta Sq (nm)]$: Gr_1 = -31 έως 55, Gr_2 = -34 έως 65, Gr_3 = -28 έως 172,
- [ΔSz (nm)]: Gr₁= -757 έως 1819, Gr₂= -87 έως 1088, Gr₃= -540 έως 1479,
- $[\Delta Sc (\mu m^3 / \mu m^2)]$: Gr₁= -0,04 έως -0,06, Gr₂= -0,04 έως 0,04, Gr₃= -0,05 έως 0,13
- [ΔSv (nm³/nm²)]: Gr₁= -2,4 έως 6,4, Gr₂= -2,3 έως 0,9, Gr₃= -0,6 έως 25,5
- $[\Delta Str (\mu m)]$: Gr₁= -0,046 έως 0,121, Gr₂= -0,148 έως 0,050, Gr₃= -0,15 έως 0,12
- [ΔSdr (%)]: Gr₁= -0,79 έως 0,59, Gr₂= -0,34 έως 0,67, Gr₃= -0,19 έως 1,15.

Οι παραμετρικές δοκιμασίες t-test για παρατηρήσεις κατά ζεύγη (Paired samples ttests) για τη σύγκριση των τιμών επιφανειακής τραχύτητας πριν και μετά την γήρανση αποκάλυψαν ότι ο καφές προκάλεσε στατιστικά σημαντική αλλαγή των παραμέτρων Sa και Sq στο υλικό LU, της παραμέτρου Sz στα υλικά EC, LU, BC, CS και SB, του υλικού Sc στα υλικά GB και LU, της παραμέτρου Sv στο LU και της παραμέτρου Sdr στο GB και LU. Η υδροθερμική ανακύκλωση προκάλεσε σημαντικές αλλαγές της παραμέτρου Sa στα υλικά GB και LU, της παραμέτρου Sq στο υλικό GB, της παραμέτρου Sz στα υλικά LU, BC και TC, της παραμέτρου Sc στα GB και LU και της παραμέτρου Sdr στα BC και TC. Η φωτογήρανση προκάλεσε στατιστικά σημαντικές αλλαγές της παραμέτρου Sa στο SB, της παραμέτρου Sq στα υλικά BC και SB, της Sz στα υλικά LU και BC, της Sc στα BC, CS και SB, της Sv στο SB, της Str στο BC και SB και της Sdr στα CS και SB.

Μετά την εμβύθιση σε διάλυμα καφέ βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τα ζεύγη TC-GB και TC-BC στις τιμές ΔSa, για τα ζεύγη GB-LU, GB-BC, GB-CS, BC-TC και EC-GB στις τιμές ΔSz, για τα ζεύγη GB-TC στις τιμές ΔSc, για τα ζεύγη TC-BC στις τιμές ΔSv και για τα ζεύγη GB-EC, GB-LU, GB-TC, GB-CS, GB-BC στις τιμές ΔSdr.

Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών μετά την υδροθερμική ανακύκλωση για τις μεταβολές ΔSa, ΔSq, ΔSc, ΔSv και ΔStr ενώ στατιστικά σημαντική διαφορά βρέθηκε στις τιμές ΔSz μεταξύ των υλικών GB και TC και στις τιμές ΔSdr για τα ζευγη EC-GB και GB-TC.

Μετά τη φωτογήρανση, το SB είχε τη σημαντικά υψηλότερη αύξηση των Sa, Sq, Sc, Sv, Str και Sdr παραμέτρων. Οι Εικόνες 46-49 παρουσιάζουν αντιπροσωπευτικές τρισδιάστατες εικόνες από το οπτικό προφιλόμετρο των επιφανειών των CAD/CAM υλικών μετά τη στίλβωση και μετά από κάθε διαδικασία γήρανσης (μεγέθυνση 20×, περιοχή ανάλυσης 113,3×148,5 μm²).

Πίνακας 10. Τιμές παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας πριν τη γήρανση και μεταβολές των παραμέτρων μετά τις διαδικασίες γήρανσης

Descámenacia	V)	Διάμεσος	Μέση τιμή (τυπική απόκλιση)			
Παραμετρος	ΥΛΙΚΟ	[25%,75%] τιμων πριν τη γήρανση	Καφές	Υδροθερμική ανακύκλωση	Φωτογήρανση	
	EC	135 [10, 225] ^f	19 (4)	14 (6)	11 (3) ^F	
Sa (nm)	BC	120 [88, 147] ^d	-22 (36) ^в	-0.1 (30)	18 (18) * ^A	
	CS	137 [124, 145] ^e	11 (35)	-9 (17)	-8 (31) ^E	
	GB	117 [100, 127] ^b	-23 (23) ^A	-23 (21)*	-4 (27) ^D	
	LU	104 [76, 137] ^c	40 (29)*	16 (15)*	-4 (27) ^c	
	SB	128 [107, 151] ª	13 (42)	-15 (36)	96 (111) * ^{ABCDEF}	
	TC	283 [251, 333] ^{abcdef}	41 (65) ^{AB}	4 (103)	-22 (77) ^B	
	EC	175 [90, 29] ^f	36 (80)	-4 (50)	7 (40) ^F	
Sq (nm)	BC	150 [112, 184] ^d	3 (56)	1 (41)	27 (27) ^A	
	CS	173 [159, 184] ^e	34 (54)	-8 (19)	-10 (38) ^B	
	GB	151 [139, 168] ^b	-31 (31)	-34 (30)*	9 (46) ^c	
	LU	134 [98, 176] ^c	55 (38)*	65 (93)	5 (42) ^D	
	SB	169 [137, 188] ª	20 (51)	-14 (39)	172 (123) * ^{ABCDEF}	
	TC	359 [315, 421] ^{abcdef}	50 (78)	12 (125)	-28 (97) ^E	
	EC	2690 [980, 4440] ^{hi}	1040 (1100)* ^E	-39 (1020)	-540 (1010)	
Sz (nm)	BC	1395 [1156, 1750] ^{cf}	1819 (1142)* ^{BD}	588 (285)*	1479 (1592)*	
	CS	1675 [1443, 1727] ^d	1420 (891) * ^c	445 (589)	242 (417)	
	GB	1982 [1771, 2639] ^{afg}	-757 (1129) ABCE	-87 (1001) ^A	33 (1154)	
	LU	1562 [1200, 1708] ^{bgi}	1336 (851)* ^A	568 (527)*	895 (853)*	
	SB	1912 [1488, 2156] ^e	471 (367)*	14 (419)	1140 (1368)	
	TC	3284 [2864, 3537] abcdeh	209 (411) ^D	1088 (984)* ^A	54 (1282)	
-	EC	0,19 [0,09, 0,71]	0,036 (0,08)	0,011 (0,07)	0,022 (0,04)	
Sc	BC	0,19 [0,13, 0,22] ^d	-0,04 (0,07)	0,004 (0,04)	0,03 (0,03)*	
(µm³/µm²)	CS	0,21 [0,19, 0,22] ^e	0,02 (0,06)	-0,01 (0,03)	-0,03 (0,04) * ^A	
	GB	0,18 [0,16, 0,20] ^b	-0,04 (0,04)* ^A	-0,04 (0,04)*	-0,01 (0,04) ^в	
	LU	0,16 [0,1, 0,19] ^c	0,06 (0,04)*	0,04 (0,04)*	-0,01 (0,05) ^c	
	SB	0,19 [0,17, 0,22] ª	0,03 (0,08)	-0,04 (0,06)	0,13 (0,14)* ABCD	
	TC	0,43 [0,38, 0,49] abcde	0,05 (0,10) ^A	0,02 (0,12)	-0,05 (0,12) ^D	
-	EC	17,31 [10,2, 47,9]	-0,48 (6,84)	0,32 (4,42)	-1,34 (7,70) ^A	
Sv	BC	15,1 [11,9, 19,5] ^d	-2,4 (4,7) ^A	-1,6 (5,7) ^A	0,2 (3,9) ^B	
(nm³/nm²)	CS	17,5 [13,8, 19,2] ^{eg}	2,2 (2)	-2,3 (3,5) ^A	2,2 (4,2) ^C	
	GB	12,5 [11,2, 14,7] ^b	0,2 (1,5)	-0,8 (2,2) ^A	0,9 (2,7) ^D	
	LU	10,8 [9,3, 13,4] ^{cg}	6,4 (6,1)*	0,9 (1,1) ^A	-0,6 (4) ^E	
	SB	14,1 [13,1, 18] ^a	2,2 (5,3)	0,6 (4,9) ^A	25,5 (18,2) * ABCDEF	
	TC	39 [33,8, 45] ^{abcde}	6,1 (8,6) ^A	0,4 (9) ^A	0,9 (9,7) ^F	
	EC	0,28 [0,09, 0,71] ^{ab}	0,006 (0,14)	-0,148 (0,23)	-0,02 (0,095)	
---------	----	------------------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	
Str	BC	0,38 [0,25, 0,66]	-0,023 (0,14)	0,017 (0,12)	0,12 (0,126)* ^A	
	CS	0,42 [0,25, 0,6] ^a	0,047 (0,17)	0,039 (0,11)	0,02 (0,186)	
	GB	0,33 [0,13, 0,61]	0,121 (0,17)	0,050 (0,20)	0,04 (0,241)	
	LU	0,36 [0,14, 0,77]	0,089 (0,11)	-0,021 (0,11)	0,08 (0,259) ^в	
	SB	0,51 [0,29, 0,74] ^{bc}	-0,046 (0,09)	0,008 (0,16)	-0,15 (0,119)* ^{AB}	
	TC	0,31 [0,14, 0,6] ^c	0,021 (0,05)	-0,038 (0,11)	-0,02 (0,09)	
	EC	0,44 [0,12, 2,02] ^{ab}	0,26 (0,49) ^A	0,67 (1,04) ^A	0,61 (0,82)	
Sdr (%)	BC	0,29 [0,11, 1,54] ^{fg}	0,25 (0,17) ^c	0,39 (0,31)*	0,27 (0,59) ^G	
	CS	0,51 [0,08, 1,39] ^d	0,49 (0,71) ^D	-0,04 (0,31)	-0,19 (0,18)* ^{AF}	
	GB	0,99 [0,36, 1,82] ^{aefh}	-0,79 (0,42)	-0,34 (0,61) ^{AB}	0,02 (0,47) ^{AE}	
			*ABCDE			
	LU	0,54 [0,27, 1,43]	0,59 (0,44)* ^B	0,27 (0,42)	-0,01 (0,56) ^{AG}	
	SB	0,33 [0,11, 1,05] ^{ch}	0,12 (0,16)	0,13 (0,32)	1,15 (0,67)*DEFG	
	тс	1,22 [0,69, 2,62] ^{bcdeg}	0,21 (0,50) ^E	0,54 (0,64)* ^B	0,88 (1,32) ^{ABC}	

Όμοιοι εκθέτες συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών. * συμβολίζει στατιστικά σημαντική αύξηση ή μείωση (t-test για παρατηρήσεις ανά ζεύγη, (p<0,05).



Εικόνα 46: Αντιπροσωπευτικές τρισδιάστατες προφιλομετρικές εικόνες των επιφανειών των CAD/CAM υλικών μετά τη στίλβωση (μεγέθυνση 20×, περιοχή ανάλυσης 113,3×148,5 μm²).



Εικόνα 47. Αντιπροσωπευτικές τρισδιάστατες προφιλομετρικές εικόνες των επιφανειών των CAD/CAM υλικών μετά την εμβύθιση σε καφέ (μεγέθυνση 20×, περιοχή ανάλυσης 113,3×148,5 μm²).



Εικόνα 48. Αντιπροσωπευτικές τρισδιάστατες προφιλομετρικές εικόνες των επιφανειών των CAD/CAM υλικών μετά την υδροθερμική ανακύκλωση (μεγέθυνση 20×, περιοχή ανάλυσης 113,3×148,5 μm²).



Εικόνα 49. Αντιπροσωπευτικές τρισδιάστατες προφιλομετρικές εικόνες των επιφανειών των CAD/CAM υλικών μετά τη φωτογήρανση (μεγέθυνση 20×, περιοχή ανάλυσης 113,3×148,5 μm²).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Πείραμα 1°. Μελέτη της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM)

Με βάση τις διαφορές που βρέθηκαν μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών που μελετήθηκαν, η μηδενική υπόθεση δεν μπορεί να γίνει αποδεκτή. Αν και όλα τα υλικά σύνθετης ρητίνης περιείχαν ενισχυτικές ουσίες με βάση το Si-O, οι εικόνες BE έδειξαν ότι εμφανίζουν διαφορετικές μικροδομές με διαφορές στο μέγεθος, το σχήμα και τον τύπο των ενισχυτικών ουσιών. Αυτό το εύρημα είναι σύμφωνο με προηγούμενα δημοσιευμένα ερευνητικά δεδομένα [78, 95, 143, 282]. Με βάση την εικόνα αντίθεσης ατομικού αριθμού (BE) τα υλικά BC, CS, GB και TC περιέχουν δύο τύπους ενισχυτικών ουσιών, πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με τις πληροφορίες που παρέχονται από τους κατασκευαστές τους [283]. Ωστόσο, σύμφωνα με τις εικόνες ΒΕ της παρούσας μελέτης το μέγεθος των ενισχυτικών ουσιών ήταν μεγαλύτερο από το μέγεθος των ενισχυτικών ουσιών που αναφέρεται από τους κατασκευαστές για όλα τα σύνθετα πολυμερή υλικά που εξετάσθηκαν. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια (nanofillers) σχηματίζουν συσσωματώματα αρκετών μm [282]. Στην πραγματικότητα, οι κατασκευαστές του LU αναφέρουν ότι τα σωματίδια πυριτίου και ζιρκονίας σχηματίζουν συμπλέγματα με μέσο μέγεθος από 0,6 έως 10 μm [100, 282]. Όσον αφορά την μικροδομή του διπυριτικού λιθίου IPS e.max CAD (EC), σύμφωνα με τις εικόνες ΒΕ αποτελούταν από μικρούς επιμήκεις κρυστάλλους διπυριτικού λιθίου με ραβδοειδές σχήμα (σκοτεινές περιοχές) μεγέθους έως ~2μm, με διάχυτη κατανομή στην υαλώδη μήτρα (λευκή περιοχή), που βρίσκεται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες και τους κατασκευαστές [33, 143, 284, 285].

Τα στοιχεία που αναγνωρίσθηκαν με την ανάλυση EDX στην παρούσα μελέτη συμβαδίζουν με προηγούμενες μελέτες για πολυμερή CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης [143, 282, 286]. Με βάση τη στοιχειακή σύνθεση των ενισχυτικών ουσιών τα πολυμερή υλικά που εξετάσθηκαν, μπορούν να χωριστούν σε δύο διακριτές ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελούνταν από τα υλικά BC, CS, GB και TC που είχαν παρόμοια περιεκτικότητα κατά βάρος σε Si, O, Al και Ba. Η δεύτερη ομάδα αποτελούνταν από τα υλικά LU και SB των οποίων οι ενισχυτικές ουσίες περιείχαν Si, O και Zr, με το LU να έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Zr και χαμηλότερη περιεκτικότητα κατά βάρος σε Si από το SB. Σε αντίθεση με την παρούσα μελέτη, προηγούμενες παρόμοιες μελέτες συμπεριέλαβαν τον άνθρακα (C) στην ποσοτική τους ανάλυση. Ένας από τους αριθμού όπως ο άνθρακας δεν μπορούν να μετρηθούν ποσοτικά με ακρίβεια σε

ανάλυση χωρίς την χρήση προτύπων [287] και για αυτόν τον λόγο, δεν είναι δυνατή η σύγκριση των ποσοτικών αποτελεσμάτων με άλλες μελέτες.

Με βάση τα δεδομένα που παρέχουν οι κατασκευαστές, το διπυριτικό λίθιο EC αποτελείται από SiO₂, Li₂O, K₂O, P₂O5, ZrO₂, ZnO, Al₂O₃, MgO και οξείδια χρωστικών [33]. Στην παρούσα μελέτη η ανάλυση EDX δεν ανίχνευσε Mg και P. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι η συγκέντρωσή τους ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της φασματοσκοπίας EDX (0,1 wt%) [288] ή/και την ισχυρή επικάλυψη του P με τις κορυφές Zr στο φάσμα EDX του διπυριτικού λιθίου. Επίσης, το παραγόμενο από ακτίνες X σήμα του Li (Z=3) βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης EDX [289].

Δοκιμές εφελκυσμού, κάμψης και διάτμησης, που απαιτούν τυποποιημένα δοκίμια συγκεκριμένου σχήματος [290], χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για την αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων όπως το μέτρο ελαστικότητας, το όριο διαρροής, την αντοχή σε θραύση και άλλα. Η δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT) είναι μια πλήρως αυτοματοποιημένη μέθοδος που παρέχει πληροφορίες για διάφορες μηχανικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, ο δείκτης ερπυσμού και ο δείκτης ελαστικότητας, μέσα από μία μόνο σκληρομέτρηση χωρίς την ανάγκη χρήσης τυποποιημένων δοκιμίων [290, 291].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τόσο η σκληρότητα Martens (HM) όσο και η σκληρότητα Vickers (HV) λόγω των μεθοδολογικών τους διαφορών. Η HM που προκύπτει από τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (IIT) βασίζεται στην διαρκή καταγραφή του βάθους διείσδυσης του δοκιμίου και του φορτίου που εφαρμόζεται. Επομένως, οι μετρήσεις είναι απαλλαγμένες από παρεμβολές που αφορούν την οπτική αξιολόγηση του μήκους της διαγώνιου του εντυπώματος ειδικά σε διαφανή υλικά και από την επίδραση της επαναφοράς του υλικού γύρω από την εσοχή μετά την απομάκρυνση του φορτίου [292]. Από την άλλη πλευρά, η σκληρότητα Vickers προσδιορίζεται από τη μέτρηση της διαγώνιου του εντυπώματος και μπορεί να επηρεασθεί από διάφορους παράγοντες, όπως η ελαστική επαναφορά, η τραχύτητα της επιφάνειας, οι οπτικές ιδιότητες του υλικού, η αντίληψη του χρήστη και η ανάλυση του οπτικού συστήματος [292]. Παρά τον προαναφερθέντα περιορισμό, η ΗV μετρήθηκε για λόγους σύγκρισης με προηγούμενες μελέτες, καθώς χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία για έλεγχο σκληρότητας υλικών.

Παρά τα πλεονεκτήματα της δοκιμής σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (ΙΙΤ), στη βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες που συγκρίνουν τις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων ρητινών CAD/CAM με τη μέθοδο αυτή, τρεις από τις οποίες χρησιμοποιούν συνθήκες φόρτισης σε μικρο-κλίμακα [78] ή νανο-κλίμακα [95, 283] και μόνο μία που συγκρίνει δεδομένα σε μακρο-κλίμακα [293]. Το βάθος διείσδυσης σε συνθήκες μικρο-κλίμακας και νανο-κλίμακας παρέχει πληροφορίες μόνο για τις επιφανειακές ή σχεδόν επιφανειακές ιδιότητες, ενώ οι μετρήσεις εξαρτώνται από το μέγιστο φορτίο που χρησιμοποιείται και τη διαγώνιο του τετραγωνικού εντυπώματος σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων των ενισχυτικών ουσιών και την επιφανειακή τραχύτητα των δοκιμίων[95, 266]. Στην παρούσα μελέτη, οι περιορισμοί αυτοί εξαλείφθηκαν με τη χρήση συνθηκών μακρο-κλίμακας (2 N≤ F ≤ 30 kN), οι οποίες παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για τις ιδιότητες του υλικού [266].

Ένα ευρύ φάσμα τιμών HM αναφέρεται για κάθε υλικό στη βιβλιογραφία, πιθανώς λόγω των διαφορετικών συνθηκών της κάθε δοκιμής (φορτίου, μέγεθος διεισδυτή, νανο- ή μικροκλίμακα). Στην παρούσα μελέτη, το διπυριτικό λίθιο (EC) έδειξε σημαντικά υψηλότερη τιμή HM από όλα τα πολυμερή υλικά που μελετήθηκαν (p<0,05), το οποίο συμβαδίζει με παρόμοιες μελέτες [89, 143, 283, 293]. Μεταξύ των υλικών σύνθετης ρητίνης, το υλικό GB είχε σημαντικά υψηλότερή τιμή HM, ακολουθούμενο από το υλικό LU. Οι τιμές HM ταξινομούνται με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: EC:4302 > GB:953 > LU:674 > BC:550 > TC:530, CS:496, SB:449 N/mm². Παρόμοιες κατατάξεις παρουσιάσθηκαν στις μελέτες των Ilie 2021 [283] (EC > GB > LU > BC, TC, CS, SB), Alamoush και συν. 2018 [95] (GB, LU > BC, CS > SB), Niem και συν. 2021 [293] (EC>LU>TC, BC>CS), Ilie 2020 [78] (GB>LU>TC>SB) και Rosentritt και συν. 2022 (GB,LU>SB,CS,BC) [294].

Οι τιμές σκληρότητας Martens (HM) και σκληρότητας Vickers (HV) της παρούσας μελέτης κατατάσσουν τα εξεταζόμενα υλικά με παρόμοια σειρά (EC>GB>LU> SB,TC,BC,CS). Οι τιμές HV που βρέθηκαν ήταν σύμφωνες με αυτές που αναφέρθηκαν από τους κατασκευαστές ή άλλες πειραματικές μελέτες για το υλικό EC (453-617), το GB (97-155), το LU (89-122), το SB (66-84), το TC (74-86), το BC (75-83) και το CS (62-80). Η σημαντικά υψηλότερη τιμή HV μεταξύ των υλικών σύνθετης ρητίνης βρέθηκε για το υλικό GB. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι μελέτες των Alamoush και συν. 2020 [95] (GB>LU>BC,CS,SB), Ilie 2020 [78] (GB>LU>TC>SB), Grzebieluch και συν. 2021 [99] (GB>SB>BC>TC>CS) και Lauvahutanon και συν. 2014 [94] (GB>LU>CS>SB).

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας Ε_{IT} συμπίπτουν με τα δεδομένα των κατασκευαστών και τα δεδομένα ανεξάρτητης έρευνας [78, 95, 143, 283, 294], με το διπυριτικό λίθιο (EC) να εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές Ε_{IT} ακολουθούμενο από τα υλικά GB και LU. Παρόμοιες κατατάξεις βρέθηκαν σε δοκιμές σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (IIT) των Ilie 2021 [283] (EC>GB>LU>BC>TC>CS>SB), Alamoush και συν. 2018 [95] (GB>LU>BC>CS>SB) και Ilie 2020 [78] (GB>LU>TC>SB) και Rosentritt και συν. 2022 (GB>LU>SB>CS>BC) [294]. Οι τιμές που λήφθηκαν από δοκιμές κάμψης τριών σημείων ταξινομήθηκαν επίσης με την παρούσα μελέτη, στις μελέτες των Grzebieluch και συν. 2021 [99] (GB>BC>TC>CS>SB) και Lauvahutanon και συν. 2014 [94] (GB>LU>CS>SB).

Ο δείκτης ελαστικότητας η_{IT} εκφράζει το ποσοστό του έργου της ελαστικής παραμόρφωσης προς το συνολικό έργο που απαιτήθηκε για τη συνολική παραμόρφωση [266]. Οι τιμές η_{IT} στην παρούσα μελέτη κυμαίνονταν μεταξύ 41-52%, ενώ εντοπίσθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών που μελετήθηκαν με το SB να έχει την σημαντικά υψηλότερη τιμή η_{IT} (52%). Τρεις μελέτες με δοκιμές σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (IIT) αποκάλυψαν παρόμοια ταξινόμηση για τις τιμές η_{IT} με την παρούσα μελέτη, των Ilie 2020 [78] [TC(48,3) <GB(48,6) <LU(54,9) <SB(57,6)] και Niem και συν. 2021 [293] [(TC(41,6) <BC(41,8) <CS(44,5) <EC(45,8) <LU (46,2)] και Rosentritt και συν. 2022 [GB(42,1) <BC(44,1) <CS(48,3) <SB(48,5) <LU(50,4)] [294]. Μεταξύ των συνθέτων ρητινών, το υλικό GB ακολουθούμενο από το LU παρουσίασε το χαμηλότερο δείκτη ερπυσμού C_{IT} πράγμα που ήταν σε συμφωνία με προηγούμενα δημοσιευμένα δεδομένα [78].

Στα εξεταζόμενα πολυμερή υλικά, η σκληρότητα Martens (HM) και το μέτρο ελαστικότητας Ειτ αυξάνονταν αναλογικά με την αύξηση της περιεκτικότητας ανόργανων ενισχυτικών ουσιών, με τα υλικά GB και LU με υψηλή περιεκτικότητα ενισχυτικών ουσιών 86% και 80% αντίστοιχα να έχουν τις υψηλότερες τιμές ΗΜ, ΗV και Ειτ. Οι τιμές ΗV ακολούθησαν αυτήν την ακολουθία με μια ελαφρά απόκλιση, ενώ ο δείκτης ερπυσμού C_{IT} αυξανόταν αντιστρόφως ανάλογα σε σχέση με το περιεχόμενο σε ενισχυτικές ουσίες του κάθε πολυμερούς υλικού. Ισχυρή συσχέτιση της ποσοστού ενισχυτικών ουσιών με τις παραμέτρους σκληρότητας και το μέτρο ελαστικότητας βρέθηκε και σε άλλες παρόμοιες μελέτες σε σύνθετες ρητίνες [78, 95]. Προηγούμενη μελέτη ανέδειξε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού ενισχυτικών ουσιών και του συνολικού έργου της παραμόρφωσης, με το συνολικό έργο που απαιτείται για την παραμόρφωση να αυξάνεται όταν μειώνεται το ποσοστό ενισχυτικών ουσιών [283]. Ωστόσο, το συνολικό έργο αποτελείται από πλαστικό και ελαστικό τμήμα. Ίσως αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο ο δείκτης ελαστικότητας που αντιπροσωπεύει την αναλογία του ελαστικού προς το συνολικό έργο δεν επηρεάσθηκε από την ποσοστό ενισχυτικών ουσιών στην παρούσα μελέτη [283]. Ισχυρές συσχετίσεις βρέθηκαν επίσης μεταξύ των παραμέτρων ΗΜ, ΗV, Ειτ και Cιτ στην παρούσα μελέτη, ενώ ο δείκτης ελαστικότητας ηπ δεν είχε καμία συσχέτιση με τις άλλες ιδιότητες που εξετάσθηκαν. Τα αποτελέσματα συμβαδίζουν με άλλες αναφορές [78, 95, 283, 293]. Οι μηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν με τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (ΙΙΤ) επηρεάζουν την κλινική συμπεριφορά των

φόρτισης / βάθους διείσδυσης (ΙΙΤ) επηρεάζουν την κλινική συμπεριφορά των υλικών. Η σκληρότητα σχετίζεται με την αντοχή στη φθορά και τα υλικά με υψηλότερες τιμές σκληρότητας είναι προτιμότερα για την κατασκευή έμμεσων οδοντικών αποκαταστάσεων που εκτίθενται σε φαινόμενα φθοράς λόγω της μάσησης και των συγκλεισιακών δυνάμεων [295, 296].

Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την αντίσταση σε φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας και σχετίζεται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αποκαταστάσεων. Τα υλικά με μέτρο ελαστικότητας επιτρέπουν την κατασκευή λεπτότερων υψηλότερο αποκαταστάσεων με την ίδια αντίσταση σε τάσεις, ενώ για γεωμετρικά πανομοιότυπες αποκαταστάσεις αυτές με υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας μπορούν να αντέξουν υψηλότερες τάσεις [295, 296]. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας απορροφούν και μειώνουν τις τάσεις που μεταφέρονται στα δόντια στηρίγματα και στη διεπιφάνεια υλικού-κονίας [295, 296]. Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω οι βέλτιστες τιμές για αυτήν την ιδιότητα παραμένουν υπό αμφισβήτηση. Επιπλέον, ο δείκτης ελαστικότητας είναι ενδεικτικός της ολκιμότητας των υλικών. Τα υλικά με χαμηλότερο δείκτη ελαστικότητας είναι πιο όλκιμα και λιγότερο επιρρεπή σε ψαθυρή θραύση και ρωγμές [295, 297]. Τα υλικά με χαμηλότερο δείκτη ερπυσμού παρουσιάζουν υψηλότερη αντίσταση στον ερπυσμό και συνεπώς λιγότερη παραμόρφωση με την πάροδο του χρόνου παρέχοντας υψηλότερη σταθερότητα διαστάσεων των αποκαταστάσεων ειδικά στο όριό τους όπου το πάχος του υλικού μειώνεται [295]. Από μηχανικής σκοπιάς, το διπυριτικό λίθιο ΕC εμφάνισε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης, ενώ το υλικό GB επέδειξε τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων μεταξύ των πολυμερών υλικών έχοντας την υψηλότερη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας, τον χαμηλότερο δείκτη ερπυσμού (υψηλότερη αντίσταση στον ερπυσμό) και σχετικά χαμηλό δείκτη ελαστικότητας (χαμηλότερη ψαθυρότητα).

Στην παρούσα μελέτη οι μηχανικές ιδιότητες των CAD/CAM υλικών εξετάσθηκαν με τη δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (IIT). Παρόλα αυτά ο πλήρης χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων αυτών των νέων υλικών απαιτεί την εξέταση τους και με συμβατικές δοκιμές (πχ δοκιμή εφελκυσμού, κάμψης, συμπίεσης, ερπυσμού κτλ) για χρονοεξαρτώμενες και μη μηχανικές ιδιότητες. Ένας εγγενής περιορισμός όλων των πειραματικών μελετών είναι ότι δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για διαφορές στην κλινική απόδοση των υλικών με βάση τις στατιστικές διαφορές των ιδιοτήτων που μελετήθηκαν εργαστηριακά. Επομένως, διαφορές στην κλινική συμπεριφορά των υλικών που αναμένονται λόγω διαφορετικών μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών μπορούν να επαληθευτούν μόνο κλινικά.

4.2 Πείραμα 2°. Σταθερότητα χρώματος, στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας υλικών για προσθετικές αποκαταστάσεις ψηφιακής σχεδίασης και κατασκευής (CAD/CAM) μετά από τεχνικές γήρανσης

Η παρούσα μελέτη εξέτασε την επίδραση τριών διαδικασιών γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την επιφανειακή τραχύτητα CAD/CAM υλικών για έμμεσες οδοντικές

αποκαταστάσεις. Η μηδενική υπόθεση ότι δεν θα υπήρχαν διαφορές μεταξύ των διαφορετικών υλικών απορρίφθηκε για μεταβολές στην στιλπνότητα και στις παραμέτρους επιφανειακής τραχύτητας. Παράλληλα, η μηδενική υπόθεση έγινε αποδεκτή μόνο για αλλαγές στο χρώμα μετά από εμβύθιση σε καφέ και υδροθερμική ανακύκλωση.

Η σταθερότητα του χρώματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την αισθητική εμφάνιση και την επιτυχία των οδοντικών αποκαταστάσεων και μπορεί να επηρεασθεί από διάφορους παράγοντες όπως είναι η υδροφιλία του υλικού, το είδος των μονομερών, το μέγεθος και ο τύπος των ενισχυτικών ουσιών, ο βαθμός πολυμερισμού και το ποσοστό ενισχυτικών ουσιών [131, 134]. Ωστόσο, υπάρχει περιορισμένη τεκμηρίωση για την επίδραση της γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την τραχύτητα της επιφάνειας των σύνθετων ρητινών CAD/CAM[37, 72, 127, 132-134, 136, 139-141, 146-150]. Οι περισσότερες μελέτες μελετούν ένα μόνο υλικό σύνθετης ρητίνης και λίγες συνέκριναν ένα μικρό αριθμό διαφορετικών CAD/CAM υλικών σύνθετης ρητίνης [37, 134, 141, 148-150], ενώ η παρούσα μελέτη συνέκρινε τη σταθερότητα χρώματος έξι διαφορετικών πολυμερών υλικών.

Οι χρωματικές μεταβολές ΔΕ*_{ab} υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο υπολογισμού CIE 76 (CIELAB) σύμφωνα με το ISO TR 28642:2016 [199]. Η νεότερη μέθοδος CIEDE2000 έχει επίσης προταθεί για τον υπολογισμό χρωματικών μεταβολών [198]. Κλινικά υπάρχει υψηλή συσχέτιση και εναλλαξιμότητα μεταξύ των δύο μεθόδων [146]. Για τον λόγο αυτό στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος CIE 76 (CIELAB) για την αξιολόγηση της διαφοράς χρώματος επιτρέποντας συγκρίσεις με τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία [139, 146, 148, 149, 162].

Μια πολυκεντρική προοπτική μελέτη από τους Paravina και συν. προσδιόρισε το όριο αντιληπτών μεταβολών 50:50% (PT) και το όριο αποδεκτών μεταβολών 50:50% (AT) που αντιστοιχεί στη διαφορά που το 50% των παρατηρητών θα μπορούσε να ανιχνεύσει ή να αποδεχτεί κλινικά, αντίστοιχα [198]. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, υιοθετήθηκε από το ISO TR28642/2016 ένα όριο αντιληπτών μεταβολών 50:50% (PT) με τιμή $\Delta E_{ab} = 1,2$ και ένα όριο αποδεκτών μεταβολών 50:50% (AT) με τιμή $\Delta E_{ab} = 2,7$ [198, 199]. Τα όρια αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Η χρωματική αλλαγή των αποκαταστατικών υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του διαλύματος χρωστικών [127, 162]. Ο καφές που επιλέξαμε στην παρούσα μελέτη είναι ένα ρόφημα που επιλέγεται συχνά ως διάλυμα εμβύθισης λόγω της δυνατότητας να προκαλεί χρωματικές αλλαγές αλλά και της υψηλής συχνότητας κατανάλωσης από τους ασθενείς. Η χρωματική αλλαγή που προκαλεί ο καφές έχει αποδοθεί στην παρουσία χρωστικών κίτρινου χρώματος με διαφορετικές πολικότητες οι οποίες είτε προσροφώνται στην επιφάνεια των υλικών είτε απορροφώνται από τη μάζα του υλικού [135, 150, 163-165]. Το ταννικό οξύ θεωρείται ότι παίζει σημαντικό ρόλο ικανότητα χρώσης του καφέ [164]. Εκτός στην από την απορρόφηση/προσρόφηση χρωστικών, ο καφές αυξάνει την επιφανειακή τραχύτητα των επανορθωτικών υλικών λόγω των ταννικών οξέων που προκαλούν χημική αποσύνθεση της μήτρας του πολυμερούς [150, 164]. Η περίοδος εμβύθισης των 30 ημερών που επιλέχθηκε έχει χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενες μελέτες [131, 133, 134, 149] και αντιστοιχεί σύμφωνα με παλαιότερη αναφορά σε έκθεση στον καφέ 10 λεπτών την ημέρα για 12 χρόνια [150].

Η εμβύθιση σε καφέ προκάλεσε χρωματικές αλλαγές που κυμαίνονταν από 3,03 έως 4,41, ενώ δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές για τις μεταβολές μεταξύ των υλικών.

Όλα τα υλικά που μελετήθηκαν έδειξαν υψηλότερες χρωματικές αλλαγές από το όριο αντιληπτών μεταβολών (PT) αλλά όχι σημαντικά υψηλότερες από το αποδεκτό όριο AT. Σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη, μια προηγούμενη μελέτη που συνέκρινε τρία CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης μετά από 30 ημέρες εμβύθισης καφέ έδειξε παρόμοιες τιμές ΔΕ*_{ab} για τα υλικά CS (2,7), SB (3,7) και LU (3,6), υψηλότερες από το όριο PT χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους [149]. Μια άλλη παρόμοια μελέτη που συνέκρινε τα CS, SB, GB και BC βρήκε μη αποδεκτές αλλαγές χρώματος χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών [134]. Κλινικά μη αποδεκτές αλλαγές χρώματος χωρίς σημαντικές διαφορές εμβύθισης σε καφέ βρέθηκαν επίσης για τα LU, CS και SB με το LU να έχει τον υψηλότερο αποχρωματισμό, ακολουθούμενο από το SB [150]. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά LU και SB εμφάνισαν απαράδεκτο αποχρωματισμό μετά από 7 ημέρες εμβύθισης σε καφέ, ΔΕ*_{ab}=4,01 και ΔΕ*_{ab}=4,08 αντίστοιχα [140].

Επιπλέον, τέσσερεις μελέτες ανέφεραν κλινικά μη αποδεκτό αποχρωματισμό για το υλικό LU μετά από διαφορετικές περιόδους εμβύθισης [72, 133, 146, 162]. Ωστόσο, οι συγκρίσεις των ευρημάτων της παρούσας μελέτης με τις βιβλιογραφικές αναφορές θα πρέπει να γίνονται με προσοχή λόγω διαφορών στην προετοιμασία των δοκιμίων, στα πρωτόκολλα λείανσης και στίλβωσης, στη χρονική περίοδο εμβύθισης, στα διαλύματα καφέ και στις μεθόδους αξιολόγησης που ακολουθήθηκαν.

Η υδροθερμική ανακύκλωση μπορεί να εφαρμοσθεί ως μέθοδος τεχνητής γήρανσης, που συνίσταται κυρίως σε εμβύθιση σε νερό και εναλλαγή θερμοκρασίας υπό τυποποιημένες εργαστηριακές συνθήκες [169] με σκοπό την προσομοίωση της υδρολυτικής αποδόμησης που συμβαίνει σε αποκαταστάσεις με βάση τη ρητίνη σε λειτουργία και των θερμικών αλλαγών στο στοματικό περιβάλλον που συμβαίνουν κατά τη διατροφή, την κατανάλωση ποτών και την αναπνοή, προκαλώντας μηχανική καταπόνηση στα πολυμερή υλικά από διαστολή/συστολή που οφείλονται σε διαφορές στους συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ ενισχυτικών ουσιών και οργανικής μήτρας ρητίνης [145, 170]. Η υδροθερμική ανακύκλωση μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση νερού, διόγκωση της οργανικής μήτρας και αποδόμηση της διεπιφάνειας μήτρας-ενισχυτικών ουσιών [170]. Μπορεί επίσης να επηρεάσει την επιφανειακή τραχύτητα μιας επιφάνειας μέσω των εναλλαγών θερμοκρασίας που παράγουν εσωτερικές τάσεις στη δομή της σύνθετης ρητίνης λόγω διαφορετικών συντελεστών γραμμικής θερμικής διαστολής της οργανικής μήτρας και των ενισχυτικών ουσιών που τελικά οδηγεί σε αποδόμηση και μικρορωγμές [173]. Σύμφωνα με το ISO 11405, η υδροθερμική ανακύκλωση με χρήση 500 θερμικών κύκλων μεταξύ 5°C και 55°C θεωρείται κατάλληλη για την προσομοίωση της βραχυπρόθεσμης γήρανσης των οδοντιατρικών υλικών [171]. Ωστόσο, μια προηγούμενη μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι 10000 κύκλοι αντιστοιχούν σε 1 έτος κλινικής λειτουργίας με βάση την υπόθεση ότι περίπου 20 έως 50 κύκλοι ολοκληρώνονται ανά ημέρα [172]. Σύμφωνα με αυτήν την υπόθεση, οι 5000 θερμικοί κύκλοι που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη μας αντιπροσωπεύουν 6 μήνες γήρανσης. Η υδροθερμική ανακύκλωση προκάλεσε αλλαγές χρώματος που κυμαίνονταν από 1,33 έως 2,55, ενώ δεν υπήρχαν διαφορές μεταξύ των υλικών (p>0,05). Αλλαγές χρώματος σημαντικά χαμηλότερες από το όριο αποδεκτών μεταβολών ΑΤ καταγράφηκαν για τα υλικά GB, TC, SB και EC αλλά όχι σημαντικά διαφορετικές από το όριο PT, ενώ τα υλικά BC και CS ξεπερνούσαν το όριο αντιληπτών μεταβολών PT αλλά δεν διέφεραν σημαντικά από το όριο ΑΤ. Επιπλέον, οι τιμές ΔΕ*_{ab} για το υλικό LU ήταν αντιληπτές αλλά αποδεκτές [132]. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με μια προηγούμενη μελέτη που ανέφερε αντιληπτές αλλά αποδεκτές αλλαγές χρώματος για τα υλικά LU και CS μετά από 5000 θερμικούς κύκλους [132]. Αντιθέτως δύο εργαστηριακές μελέτες βρήκαν μη αποδεκτό αποχρωματισμό για το υλικό LU μετά από υδροθερμική ανακύκλωση σε διάλυμα καφέ μετά από 5000 και 6000 θερμικούς κύκλους [127, 147]. Αντίθετα, μια προηγούμενη μελέτη βρήκε μη αποδεκτή τιμή ΔΕ*_{ab} για δοκίμια BC (5,13), LU (3,95) και CS (3,66) που έχουν συγκολληθεί με διαφορετικούς τύπους ρητινωδών κονιών μετά από 5000 θερμικούς κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης [148].

Τα υλικά υποβλήθηκαν επίσης σε συνεχή ακτινοβόληση 150000 kJ/m², που αντιστοιχεί σε έκθεση σε φωτεινή πηγή περίπου 405000 lux. Προηγούμενες μελέτες ανέφεραν ότι έκθεση σε φωτεινή πηγή 135000 Lux μήκους κύματος 400 nm ισοδυναμεί με έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία στην Κεντρική Ευρώπη για 30 ημέρες. Επομένως, η παρούσα μελέτη προσομοίωσε 3 μήνες έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία στην Κεντρική Ευρώπη [278, 298].

Οι τιμές ΔΕ*_{ab} που βρέθηκαν μετά τη φωτογήρανση κυμάνθηκαν από 1,02 έως 2,75, ενώ το υλικό CS έδειξε την υψηλότερη αλλαγή χρώματος ακολουθούμενο από το υλικό BC, με αμφότερα τα υλικά να έχουν τιμές σημαντικά μεγαλύτερες από το όριο αντιληπτών μεταβολών PT. Τα υλικά LU, TC, SB και EC παρουσίασαν τιμές ΔΕ*_{ab} κάτω από το όριο αποδεκτών μεταβολών AT, ενώ η χρωματική μεταβολή του GB ήταν αντιληπτή αλλά αποδεκτή. Σε αντίθεση με την παρούσα μελέτη, μια προηγούμενη μελέτη ανέφερε μη αποδεκτό αποχρωματισμό μετά από επιταχυνόμενη γήρανση για τα υλικά CS, LU και SB μετά από συνολική έκθεση 300 kJ/m² [150]. Ομοίως, εργασία των Kilinc και Turgut ανέφερε μη αποδεκτές αλλαγές χρώματος μετά από 300 ώρες γήρανσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και συνολική έκθεση 150 kJ/m² για τα υλικά LU ($\Delta E^*_{ab} = 20,18$) και CS ($\Delta E^*_{ab} = 16,64$) [139].

Στην παρούσα εργασία το διπυριτικό λίθιο ΕC παρουσίασε αποδεκτές χρωματικές αλλαγές μετα την εμβύθιση σε καφέ ($\Delta E^*_{ab}=4,41\pm2,2$), την υδροθερμική ανακύκλωση ($\Delta E^*_{ab}=1,46\pm1,1$) και τη φωτογήρανση ($\Delta E^*_{ab}=1,09\pm0,42$), ενώ οι τιμές ΔE^*_{ab} ξεπέρασαν το όριο αντιληπτών μεταβολών μόνο μετά την εμβύθιση σε καφέ. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με παλαιότερες πειραματικές δοκιμές. Δύο μελέτες έδειξαν αποδεκτή χρωματική αλλαγή ($\Delta E^*_{ab}=1,23$) και οριακά αποδεκτή αλλαγή ($\Delta E^*_{ab}=2,62-2,8$) αντίστοιχα, μετά από 28 ημέρες εμβύθισης σε καφέ [299, 300]. Μελέτη των Palla και συν. αναφέρει μη αντιληπτές μεταβολές χρώματος μετά από εμβύθιση σε καφέ για 54 ώρες ($\Delta E^*_{ab}=0,65$) και 21900 θερμικούς κύκλους ($\Delta E^*_{ab}=0,85$) [301]. Οι Stamenkovic και συν. έδειξαν επίσης αποδεκτές μεταβολές χρώματος μετά από 5 μέρες εμβύθισης σε καφέ και μετά από φωτογήρανση [150]. Σε μελέτες των Acar και συν. και των Arif και συν. το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε μη αντιληπτές χρωματικές αλλαγές μετά από 5000 και 6000 κύκλους υδροθερμικής ανακύκλωσης σε καφέ αντίστοιχα [127, 147]. Επίσης, μη αντιληπτές μεταβολές βρέθηκαν για το διπυριτικό λίθιο μετά από 5000 θερμικούς κύκλους [132].

Επιπρόσθετα, μεγάλος αριθμός εργαστηριακών μελετών έχει τεκμηριώσει τη μεγαλύτερη χρωματική σταθερότητα του διπυριτικού λιθίου σε σχέση με τις CAD/CAM σύνθετες ρητίνες μετά από γήρανση όπως εμβύθιση σε ποτά καθημερινής κατανάλωσης [150, 152, 299, 300], υδροθερμική ανακύκλωση[127, 147] και φωτογήρανση [150]. Παρόλα αυτά, στην παρούσα μελέτη δεν εντοπίσθηκαν διαφορές μεταξύ του διπυριτικού λιθίου και των συνθέτων ρητινών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον τρόπο προετοιμασίας των δοκιμίων διπυριτικού λιθίου τα οποία μόνο γυαλίσθηκαν και στιλβώθηκαν και δεν πραγματοποιήθηκε στάδιο εφυάλωσης (glaze). Προηγούμενη μελέτη των Mota και συν. έδειξε ότι η επιφανειακή τραχύτητα του διπυριτικού λιθίου επηρεάζεται σημαντικά από την μηχανική κατεργασία κοπής (milling) και για αυτό τον λόγο απαιτείται εφυάλωση του υλικού μετά τη λείανση [302]. Συγκεκριμένα, κατά την μηχανική κατεργασία του υλικού δημιουργούνται μικρορωγμές, επιφανειακές ατέλειες και πόροι που μπορεί να διευκολύνουν τη διείσδυση του νερού και τη συνακόλουθη διάλυση του δικτύου SiO₂, με αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας και τη μεγαλύτερη απορρόφηση των χρωστικών ουσιών [301]. Αυτοί οι πόροι εμφανίστηκαν λόγω της παρουσίας ιδιαίτερα διαλυτών σφαιρικών κρυστάλλων φωσφορικού λιθίου που απομακρύνθηκαν κατά τη διάρκεια της μηχανικής κατεργασίας στην ενδιάμεση μερικώς κρυσταλλοποιημένη «blue» φάση του διπυριτικού λιθίου [302]. Αντίθετα, η εφυάλωση μπορεί να εξαλείψει επιφανειακές ανωμαλίες και πόρους, εμποδίζοντας τη διάχυση του νερού, την

επακόλουθη διάλυση του δικτύου SiO₂ και την απορρόφηση χρωστικών [301]. Τη σημασία της εφυάλωσης ανέδειξε μία προηγούμενη μελέτη η οποία εξέτασε την επίδραση 5000 κύκλων υδροθερμικής ανακύκλωσης σε δοκίμια διπυριτικού λιθίου με διαφορετικές διαδικασίες προετοιμασίας επιφάνειας (εφυάλωση ή λείανσηστίλβωση) βρίσκοντας ότι τα δοκίμια του διπυριτικού λιθίου που είχαν εφυαλωθεί παρουσίασαν χαμηλότερη χρωματική αλλαγή σε σχέση με γυαλισμένα δοκίμια [303]. Στη μη εφυάλωση των δοκιμίων διπυριτικού λιθίου μπορεί να οφείλεται και το γεγονός ότι στην παρούσα εργασία το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες μεταβολές στιλπνότητας σε σχέση με τα υλικά σύνθετης ρητίνης μετά από όλες τις διαδικασίες γήρανσης (p>0,05).

Η στιλπνότητα είναι ένα οπτικό φαινόμενο που αντιπροσωπεύει την ικανότητα μιας επιφάνειας να ανακλά το προσπίπτον φως και επηρεάζει σημαντικά την αισθητική εμφάνιση των οδοντικών αποκαταστάσεων [211]. Η στιλπνότητα μπορεί να επηρεασθεί από διάφορους εγγενείς παράγοντες όπως η ποσότητα και το μέγεθος ενισχυτικών ουσιών καθώς και ο δείκτης διάθλασης των ενισχυτικών ουσιών [211, 304]. Πριν τη γήρανση βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις αρχικές τιμές στιλπνότητας μεταξύ των υλικών με το LU να έχει σημαντικά υψηλότερη στιλπνότητα (87,3 [86,3, 88,4]), ακολουθούμενο από το BC (85,8 [82,4, 87,3]). Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχεται από το πρότυπο ASTM D523 [280] για την κατοπτρική στιλπνότητα 60°, όλα τα υλικά εκτός από το TC επέδειξαν υψηλές τιμές στιλπνότητας (>70 GU) πριν και μετά τη γήρανση. Αντίθετα, το TC, το οποίο είχε την υψηλότερη επιφανειακή ταχύτητα, παρουσίασε μέτρια στιλπνότητα (semi-gloss 10-70 GU) πριν και μετά τη γήρανση, δείχνοντας ότι η στιλπνότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιφανειακή τραχύτητα [304]. Οι τιμές στιλπνότητας που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν σύμφωνες με αυτές που αναφέρθηκαν από τους κατασκευαστές ή άλλες εργαστηριακές μελέτες για τα υλικά LU (69-93,2 GU) [72, 138, 178, 305], TC (66 GU [102]), SB (56,3-84,4 GU) [138, 178, 306], CS (73,8-86,3 GU) [138, 178] και EC (72-95,8 GU) [72, 151, 307]. Από την άλλη πλευρά, το GB είχε υψηλότερες τιμές στιλπνότητας από αυτές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη μελέτη [128].

Στη βιβλιογραφία παρουσιάζεται ένα ευρύ φάσμα τιμών στιλπνότητας για κάθε υλικό πιθανώς λόγω διαφορετικών πειραματικών συνθηκών και πρωτοκόλλων λείανσης και στίλβωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην κάθε μελέτη για την προετοιμασία των δοκιμίων. Για το υλικό BC δεν υπήρξαν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα όσον αφορά τις τιμές στιλπνότητας.

Στην παρούσα εργασία μεταξύ των CAD/CAM σύνθετων ρητινών δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις μεταβολές στιλπνότητας σε καμία από τις τρεις διαδικασίες γήρανσης (p>0,05). Σύμφωνα με τους Malaga και Bengtsson [236], μεταβολές στιλπνότητας μικρότερες από 2 GU θεωρούνται μη ορατές ενώ μεταβολές μεγαλύτερες από 2 GU είναι ορατές από τους περισσότερους ανθρώπους. Επίσης, μεταβολές 4-10 GU θεωρούνται μικρές για αδρές επιφάνειες ενώ μεταβολές έως 20 GU θεωρούνται μικρές για λείες επιφάνειες. Μεταβολές μεγαλύτερες από 20 GU θεωρούνται υψηλές για λείες επιφάνειες. Στην παρούσα διατριβή βρέθηκε μια μικρή μείωση της τιμής της στιλπνότητας (<20 GU) μετά την εμβύθιση σε καφέ για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν, με όλα τα υλικά να παρουσιάζουν ορατές αλλαγές (>2 GU) εκτός από το LU που ήταν κάτω από το όριο αντιληπτών μεταβολών των 2 GU. Επίσης, μετά την υδροθερμική ανακύκλωση μικρές αλλαγές στιλπνότητας βρέθηκαν για όλα τα πολυμερή υλικά αλλά μόνο η μεταβολή στιλπνότητας του CS ήταν ορατή. Η φωτογήρανση προκάλεσε μικρές ορατές αλλαγές στιλπνότητας σε όλα τα υλικά εκτός από το BC και το TC, που εμφάνισαν αλλαγές μικρότερες από 2 GU. Μία πρόσφατη μελέτη των Rocha και συν. έδειξε ότι μια διαφορά στιλπνότητας 6,4 GU απαιτήθηκε από το 50% των παρατηρητών για να παρατηρήσουν διαφορά στην στιλπνότητα, ενώ για την αποδοχή, οι παρατηρητές θεώρησαν διαφορές στιλπνότητας 35,7 GU ως μη αποδεκτές [237]. Με βάση αυτά τα όρια αποδεκτών και αντιληπτών αλλαγών όλα τα υλικά παρουσίασαν κλινικά αποδεκτές μεταβολές στιλπνότητας. Δυστυχώς, δεν υπάρχουν παρόμοιες μελέτες στη βιβλιογραφία που να αναφέρουν μεταβολές στιλπνότητας για τα υπό μελέτη υλικά, επομένως δεν είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μελέτης αυτής με την βιβλιογραφία.

Η επιφανειακή τραχύτητα που εκφράζεται είτε από τη δισδιάστατη παράμετρο Ra είτε την τρισδιάστατη παράμετρο Sa, σχετίζεται σημαντικά με την ικανότητα των αποκαταστατικών υλικών για κατακράτηση μικροβιακής πλάκας καθώς και τον αποχρωματισμό τους [129, 308]. Η επιφανειακή τραχύτητα μπορεί να επηρεασθεί από διάφορους παράγοντες, όπως η σύνθεση, το μέγεθος, το σχήμα και η ποσότητα των ανόργανων ενισχυτικών ουσιών και υλικά με ενισχυτικές ουσίες μικρότερου μεγέθους παρουσιάζουν πιο λείες επιφάνειες [137, 309]. Στην παρούσα μελέτη το ΤC, ένα υλικό με μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων ενισχυτικών ουσιών (<1μm), είχε σημαντικά υψηλότερη τιμή των παραμέτρων Sa (Mdn=283nm), Sg (Mdn=359 nm), Sz (Mdn=3284 nm), Sc (0,43 μm³/μm²) και Sv (Mdn=39 nm³/nm²). Η επιφανειακή τραχύτητα ενός υλικού εξαρτάται και από τις διαδικασίες λείανσης και στίλβωσης που ακολουθούνται [310]. Τα δοκίμια ΤC στο δεύτερο πείραμα γυαλίσθηκαν χρησιμοποιώντας λείανση ενός σταδίου (Optrapol diamond polisher), ενώ όλα τα άλλα υλικά γυαλίσθηκαν σε δύο ή περισσότερα στάδια με τη χρήση λειαντικών μέσων διαφορετικής τραχύτητας ή/και λειαντικές πάστες. Οι Pierre και συν. σε μια προηγούμενη μελέτη που συνέκρινε την τραχύτητα της επιφάνειας τεσσάρων συμβατικών ρητινών γυαλισμένων με δώδεκα διαφορετικά συστήματα -πρωτόκολλα στίλβωσης διαπίστωσε ότι με εξαίρεση ένα σύστημα, τα συστήματα λείανσηςστίλβωσης πολλαπλών σταδίων παρείχαν πιο λείες επιφάνειες από αυτά ενός σταδίου [311]. Αντιθέτως, δύο άλλες μελέτες διαπίστωσαν ότι τα πρωτόκολλα στίλβωσης ενός σταδίου είχαν καλύτερα αποτελέσματα από τη στίλβωση πολλών βημάτων [310, 312]. Επιπλέον, προηγούμενες μελέτες υποστήριξαν ότι η εφαρμογή μιας πάστας λείανσης (διαμαντόπαστας) μετά τη χρήση λειαντικών μέσων μπορεί να προσφέρει καλύτερη ποιότητα επιφάνειας [302, 313]. Αυτή η διαφωνία μεταξύ των μελετών υποδηλώνει ότι ένα σύστημα στίλβωσης δεν παρέχει την ίδια λείανση επιφάνειας σε όλα τα αποκαταστατικά υλικά και ότι ο τύπος, η σκληρότητα και το μέγεθος των σωματιδίων του λειαντικού μέσου αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της διαδικασίας λείανσης και στίλβωσης κάθε υλικού [311].

Οι μέσες τιμές της παραμέτρου Sa επιφανειακής αδρότητας που βρέθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν εντός του εύρους των τιμών Ra ή Sa που αναφέρθηκαν από προηγούμενες μελέτες για τα υλικά LU (0,8-164 nm) [130, 138, 178, 314-316], SB (65-180 nm) [105, 138, 306] και CS (9,7-56 nm) [130, 138, 178, 316] και EC (26-410 nm) [151, 302, 307, 314, 315].

Αντίθετα, το υλικό TC παρουσίασε υψηλότερες τιμές επιφανειακής τραχύτητας από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (30nm-130nm) [102, 317] ενώ δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για τα υλικά BC και GB.

Ωστόσο, οι συγκρίσεις των τιμών Sa της παρούσας μελέτης με τις τιμές της δισδιάστατης (2D) παραμέτρου Ra που αναφέρονται στη βιβλιογραφία με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών μέτρησης και πρωτοκόλλων λείανσης-στίλβωσης θα πρέπει να γίνονται με προσοχή. Επιπλέον, δεν υπήρχαν μελέτες που να αναφέρουν τιμές για τις παραμέτρους επιφανειακής τραχύτητας Sq, Sz, Str, Sdr, Sc και Sv για τα έξι υλικά σύνθετης ρητίνης CAD/CAM.

Οι παράμετροι επιφανειακής τραχύτητας των υλικών CAD/CAM που μελετήθηκαν επηρεάσθηκαν σημαντικά από τη γήρανση, αλλά οι διαδικασίες γήρανσης επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο τα υλικά αυτά. Δυστυχώς, απουσιάζουν βιβλιογραφικές αναφορές για μεταβολές επιφανειακής τραχύτητας μετά από εμβύθιση σε καφέ, υδροθερμική ανακύκλωση και φωτογήρανση CAD/CAM συνθέτων ρητινών για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Παρόλα αυτά, δύο εργαστηριακές μελέτες τεκμηρίωσαν την αρνητική επίδραση της υδροθερμικής ανακύκλωσης [176] και εμβύθισης σε καφέ για 28 ημέρες (ΔRa=30 nm) [300] στην επιφανειακή τραχύτητα του διπυριτικού λιθίου.

Στατιστικά σημαντικές μεταβολές των παραμέτρων ύψους (Sa, Sq και Sz) σε σχέση με τις αρχικές τιμές πριν τη γήρανση, βρέθηκαν μετά από τις τρεις διαδικασίες γήρανσης για τα υλικά που μελετήθηκαν που αντιστοιχούν σε αλλαγές στις κορυφές και τις κοιλάδες της επιφάνειάς τους. Η αξιολόγηση των λειτουργικών παραμέτρων (Sc και Sv) που εκφράζουν την ικανότητα συγκράτησης υγρών, μικροβιακής πλάκας και χρωστικών, είναι πιο σημαντική από τη μέτρηση των παραμέτρων ύψους κατά την αξιολόγηση των μεταβολών της επιφανειακής τραχύτητας μετά τη γήρανση [318, 319]. Στην παρούσα μελέτη, εκτός από την παράμετρο Sv μετά την υδροθερμική ανακύκλωση, όλες οι διαδικασίες γήρανσης προκάλεσαν σημαντικές μεταβολές στις τιμές των λειτουργικών παραμέτρων που υποδηλώνουν διαφορές στη δυνατότητα συγκράτησης υγρών και χρωστικών και συνεπώς την τάση αποχρωματισμού.

Για μια επιφάνεια με σαφή προσανατολισμό επιφανειακής τραχύτητας, η παράμετρος Str πλησιάζει το 0. Αντιθέτως όταν τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση (ισότροπη) η παράμετρος πλησιάζει το 1 [246, 256-258, 261, 262]. Οι μέσες τιμές Str κυμάνθηκαν μεταξύ 0,28 έως 0,51 και από 0,15 έως 0,50 πριν και μετά τη γήρανση αντίστοιχα, που σημαίνει ότι η επιφανειακή υφή που προκαλείται από τις παράλληλες γραμμές φρεζαρίσματος κατά την κοπή του δοκιμίου διατηρείται μετά τις διαδικασίες γήρανσης.

Ένας εγγενής περιορισμός των πειραματικών μελετών είναι ότι δεν μπορούν να προσομοιώσουν επαρκώς το στοματικό περιβάλλον και συνεπώς τα αποτελέσματά τους δεν μπορούν να αντιπαραβάλλονται άμεσα με τις κλινικές συνθήκες. Κυρίως, οι μεταβολές που συμβαίνουν στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων στο στόμα πραγματοποιούνται μέσω της ανάπτυξης βιοϋμενίων στην επιφάνειά τους τα οποία φυσικά δεν μπορούν να αναπτυχθούν στο πλαίσιο πειραματικών δοκιμών. Επιπλέον, άλλοι παράγοντες, όπως οι μεταβολές του pH, η στοματική υγιεινή, η φθορά λόγω των μηχανικών καταπονήσεων της μάσησης, του βουρτσίσματος των δοντιών ή των παραλειτουργικών συνηθειών και άλλοι δεν έχουν συμπεριληφθεί στην παρούσα μελέτη [74]. Συγχυτικοί παράγοντες που δεν μπορούν να ελεγχθούν σε εργαστηριακές συνθήκες, όπως η συχνότητα και η ποσότητα των ποτών που καταναλώνονται καθώς και ο τύπος των κονιών που χρησιμοποιούνται θα μπορούσαν επίσης να έχουν κάποια επίδραση στη γήρανση των αποκαταστάσεων σε κλινικές συνθήκες [74, 135, 148]. Παρόλο που στην παρούσα μελέτη τα δοκίμια είχαν την μορφή μπλοκ και όχι μορφή προσθετικών αποκαταστάσεων για τη διευκόλυνση των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και απαιτούσαν επίπεδη επιφάνεια, η επιφάνειά τους προετοιμάσθηκε σύμφωνα με τις συστάσεις των κατασκευαστών για ενδοκλινική χρήση. Επίσης, οι μετρήσεις χρώματος πραγματοποιήθηκαν σε μπλοκ αυξημένου πάχους, αν και έχει διαπιστωθεί ότι το πάχος των αποκαταστάσεων επηρεάζει την οπτική τους συμπεριφορά [314]. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι απαιτούνται περαιτέρω κλινικές μελέτες για τη διερεύνηση των μηχανισμών ενδοστοματικής γήρανσης που επηρεάζουν τις οπτικές και επιφανειακές ιδιότητες των σύνθετων ρητινών CAD/CAM.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υπό τους περιορισμούς της παρούσας εργασίας μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ανάλυση SEM-EDX έδειξε διαφορές στη μικροδομή και τη στοιχειακή σύνθεση των σύνθετων πολυμερών CAD/CAM υλικών.
- Όλα τα υλικά που μελετήθηκαν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές τους ιδιότητες που μπορεί να συνεπάγονται διαφορές στην κλινική τους συμπεριφορά.
- Το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε καλύτερο συνδυασμό σκληρότητας, μέτρου ελαστικότητας και δείκτη ερπυσμού από όλα τα πολυμερή υλικά της μελέτης.
- 4. Μεταξύ των σύνθετων ρητινών που εξετάσθηκαν, υλικά με αυξημένο ποσοστό ενισχυτικών ουσιών, όπως το GB και το LU παρουσίασαν τον πιο ευνοϊκό συνδυασμό σκληρότητας, μέτρου ελαστικότητας και δείκτη ερπυσμού υποδεικνύοντας ότι αυτά τα υλικά μπορεί να έχουν καλύτερη κλινική απόδοση υπό συνθήκες ενδοστοματικής φόρτισης.
- Με εξαίρεση το δείκτη ελαστικότητας η_{IT}, οι μηχανικές ιδιότητες που εξετάσθηκαν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ τους.
- 6. Οι διαδικασίες γήρανσης προκάλεσαν αντιληπτές αλλά αποδεκτές χρωματικές αλλαγές, ενώ δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη σταθερότητα χρώματος μεταξύ των υλικών μετά από εμβύθιση σε καφέ και υδροθερμική ανακύκλωση.
- Τα CAD/CAM υλικά παρουσίασαν μικρές αλλά ορατές αλλαγές στιλπνότητας, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών σύνθετης ρητίνης μετά τις διαδικασίες γήρανσης.
- 8. Οι παράμετροι επιφανειακής τραχύτητας των υλικών CAD/CAM που μελετήθηκαν επηρεάσθηκαν σημαντικά από τη γήρανση, αλλά οι διαδικασίες γήρανσης επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο τα υλικά αυτά.
- 9. Οι διαδικασίες γήρανσης επηρέασαν τα υπό μελέτη CAD/CAM υλικά υποδεικνύοντας ότι μπορεί να είναι επιρρεπή σε μεταβολές στις οπτικές και επιφανειακές τους ιδιότητες στο στοματικό περιβάλλον που θα μπορούσαν να έχουν αρνητική επίδραση στην αισθητική και τη μακροβιότητα των προσθετικών αποκαταστάσεων. Συνεπώς, είναι απαραίτητες επιπρόσθετες πειραματικές και κλινικές μελέτες για την κατανόηση των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών τους μαζί με τη βελτιστοποίηση της χρήσης τους στην κλινική πράξη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] G. Marchesi, A. Camurri Piloni, V. Nicolin, G. Turco, R. Di Lenarda, Chairside CAD/CAM Materials: Current Trends of Clinical Uses, Biology (Basel) 10(11) (2021).

[2] I. Rexhepi, M. Santilli, G. D'Addazio, G. Tafuri, E. Manciocchi, S. Caputi, B. Sinjari, Clinical Applications and Mechanical Properties of CAD-CAM Materials in Restorative and Prosthetic Dentistry: A Systematic Review, J Funct Biomater 14(8) (2023).

[3] Amber Mill. New Frontier of Lithium Disilicate-Based CAD/CAM Blocks & Disks. HASS, Gangwon-do, Korea.

https://www.memodent.nl/uploads/pdf/Amber%20Mill%20brochure%202020_1333 9.pdf.

[4] CEREC Tessera. White paper. Dentsply Sirona 2021 https://assets.dentsplysirona.com/master/regions-countries/north-america/productprocedure-brand/cad-cam/CEREC-EN-US-document-Tessera-Clinical-

WhitePaper Final(2).pdf.

[5] R. Fabian Fonzar, M. Carrabba, M. Sedda, M. Ferrari, C. Goracci, A. Vichi, Flexural resistance of heat-pressed and CAD-CAM lithium disilicate with different translucencies, Dent Mater 33(1) (2017) 63-70.

[6] L. Mavriqi, F. Valente, G. Murmura, B. Sinjari, M. Macrì, O. Trubiani, S. Caputi, T. Traini, Lithium disilicate and zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramics for CAD/CAM dental restorations: biocompatibility, mechanical and microstructural properties after crystallization, J Dent 119 (2022) 104054.

[7] VITA SUPRINITY PC Instructions for use. Available online: <u>https://mam.vita-zahnfabrik.com/portal/ecms mdb download.php?id=113290&sprache=en&fallback =de&cls session id=&neuste version=1</u>.

[8] G. D'Addazio, M. Santilli, M.L. Rollo, P. Cardelli, I. Rexhepi, G. Murmura, N. Al-Haj Husain, B. Sinjari, T. Traini, M. Özcan, S. Caputi, Fracture Resistance of Zirconia-Reinforced Lithium Silicate Ceramic Crowns Cemented with Conventional or Adhesive Systems: An In Vitro Study, Materials (Basel) 13(9) (2020).

[9] S. Ban, Classification and Properties of Dental Zirconia as Implant Fixtures and Superstructures, Materials (Basel) 14(17) (2021).

[10] S. Kongkiatkamon, D. Rokaya, S. Kengtanyakich, C. Peampring, Current classification of zirconia in dentistry: an updated review, PeerJ 11 (2023) e15669.

[11] C.F. Selz, J.R. Strub, K. Vach, P.C. Guess, Long-term performance of posterior InCeram Alumina crowns cemented with different luting agents: a prospective, randomized clinical split-mouth study over 5 years, Clin Oral Investig 18(6) (2014) 1695-703.

[12] VITA ENAMIC Instructions for use. VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co.KG, BadSäckingen(Germany),1-32,Availableonline:https://mam.vita-141

zahnfabrik.com/portal/ecms mdb download.php?id=122077&sprache=en&fallback =de&cls_session_id=&neuste_version=1.

[13] G. Alp, S. Murat, B. Yilmaz, Comparison of Flexural Strength of Different CAD/CAM PMMA-Based Polymers, J Prosthodont 28(2) (2019) e491-e495.

[14] I. Papathanasiou, P. Kamposiora, G. Papavasiliou, M. Ferrari, The use of PEEK in digital prosthodontics: A narrative review, BMC Oral Health 20(1) (2020) 217.

[15] P. Cevik, M. Schimmel, B. Yilmaz, New generation CAD-CAM materials for implantsupported definitive frameworks fabricated by using subtractive technologies, Biomed Res Int 2022 (2022) 3074182.

[16] Vitablocs. Available online: <u>https://www.vita-zahnfabrik.com/en/VITABLOCS-</u> <u>Mark-II-25030,27568.html</u>.

[17] A. Skorulska, P. Piszko, Z. Rybak, M. Szymonowicz, M. Dobrzyński, Review on Polymer, Ceramic and Composite Materials for CAD/CAM Indirect Restorations in Dentistry-Application, Mechanical Characteristics and Comparison, Materials (Basel) 14(7) (2021).

[18] A. Goujat, H. Abouelleil, P. Colon, C. Jeannin, N. Pradelle, D. Seux, B. Grosgogeat, Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials, J Prosthet Dent 119(3) (2018) 384-389.

[19] Initial LiSi Block. Fully Crystallized Lithium Disilicate. 2023 GC America Inc. https://www.gc.dental/america/sites/america.gc.dental/files/products/downloads/g cinitiallisiblock/brochure/gc-initial-lisi-block-brochure.pdf.

[20] A. Winter, A. Schurig, A.L. Odenthal, M. Schmitter, Impact of different layers within a blank on mechanical properties of multi-layered zirconia ceramics before and after thermal aging, Dent Mater 38(5) (2022) e147-e154.

[21] R. Belli, M. Wendler, D. de Ligny, M.R. Cicconi, A. Petschelt, H. Peterlik, U. Lohbauer, Chairside CAD/CAM materials. Part 1: Measurement of elastic constants and microstructural characterization, Dent Mater 33(1) (2017) 84-98.

[22] American Dental Association - Professional Product Review. Ceramic CAD/CAM Materials: An Overview of Clinical Uses and Considerations. April 2017, 1-9.

[23] Scientific report. Grandio blocs- In vitro performance and fracture resistance of CAD/CAM crowns. Voco GmbH, Cuxhaven, Germany, July 2019 <u>https://www.voco.dental/en/portaldata/1/resources/products/scientific-</u>

<u>reports/gb/grandio-blocs scr InVitro Performance FractureResistance Crowns.pdf</u> [24] Telio CAD Monolithic Solutions. Available online: https://ivodent.hu/ docs/975 c9c103f498cce643cd9184179c56693a.pdf.

[25] Y. Yan, C. Jiang, Y. Huo, C. Li, Preparation and Tribological Behaviors of Lubrication-Enhanced PEEK Composites, Applied Sciences 10(21) (2020) 7536.

[26] H. Lambert, J.C. Durand, B. Jacquot, M. Fages, Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: State of the art, J Adv Prosthodont 9(6) (2017) 486-495.

[27] S. Morimoto, F.B. Rebello de Sampaio, M.M. Braga, N. Sesma, M. Özcan, Survival Rate of Resin and Ceramic Inlays, Onlays, and Overlays: A Systematic Review and Metaanalysis, J Dent Res 95(9) (2016) 985-94.

[28] B. Reiss, Clinical results of Cerec inlays in a dental practice over a period of 18 years, Int J Comput Dent 9(1) (2006) 11-22.

[29] Ahmed, H. Craig's Restorative Dental Materials, 14th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; p. 226.

[30] A.G. Schulte, A. Vöckler, R. Reinhardt, Longevity of ceramic inlays and onlays luted with a solely light-curing composite resin, J Dent 33(5) (2005) 433-42.

[31] M. Guazzato, M. Albakry, S.P. Ringer, M.V. Swain, Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics, Dent Mater 20(5) (2004) 441-8.

[32] J.R. Kelly, P. Benetti, Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice, Aust Dent J 56 Suppl 1 (2011) 84-96.

[33] Scientific Documentation IPS e.max[®] CAD-on. 4. Technical Data & Materials Science Investigations. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein, October 2011, pg 17, https://ivodent.hu/ docs/769 0b0bfa527ac0e5b766299f6c1a4ab53b.pdf.

[34] A. Willard, T.M. Gabriel Chu, The science and application of IPS e.Max dental ceramic, Kaohsiung J Med Sci 34(4) (2018) 238-242.

[35] R.W. Li, T.W. Chow, J.P. Matinlinna, Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art, J Prosthodont Res 58(4) (2014) 208-16.

[36] F. Zarone, M. Ferrari, F.G. Mangano, R. Leone, R. Sorrentino, "Digitally Oriented Materials": Focus on Lithium Disilicate Ceramics, Int J Dent 2016 (2016) 9840594.

[37] B. Stawarczyk, A. Liebermann, M. Eichberger, J.F. Güth, Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites, J Mech Behav Biomed Mater 55 (2015) 1-11.

[38] Vivadent I. IPS e. max lithium disilicate: the future of allceramic dentistry material science, practical applications, keys to success. Amherst, NY: Ivoclar Vivadent; 2009. p. 1-15.

[39] X.P. Luo, L. Zhang, Effect of veneering techniques on color and translucency of Y-TZP, J Prosthodont 19(6) (2010) 465-70.

[40] S. Pieger, A. Salman, A.S. Bidra, Clinical outcomes of lithium disilicate single crowns and partial fixed dental prostheses: a systematic review, J Prosthet Dent 112(1) (2014) 22-30.

[41] S. Reich, S. Fischer, B. Sobotta, H.U. Klapper, S. Gozdowski, A preliminary study on the short-term efficacy of chairside computer-aided design/computer-assisted manufacturing- generated posterior lithium disilicate crowns, Int J Prosthodont 23(3) (2010) 214-6. [42] D.J. Fasbinder, J.B. Dennison, D. Heys, G. Neiva, A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM crowns: a two-year report, J Am Dent Assoc 141 Suppl 2 (2010) 10s-4s.

[43] A. Rauch, S. Reich, L. Dalchau, O. Schierz, Clinical survival of chair-side generated monolithic lithium disilicate crowns:10-year results, Clin Oral Investig 22(4) (2018) 1763-1769.

[44] M. Kern, M. Sasse, S. Wolfart, Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic, J Am Dent Assoc 143(3) (2012) 234-40.

[45] T.A. Sulaiman, A.J. Delgado, T.E. Donovan, Survival rate of lithium disilicate restorations at 4 years: A retrospective study, J Prosthet Dent 114(3) (2015) 364-6.

[46] L.F. Cooper, C. Stanford, J. Feine, M. McGuire, Prospective assessment of CAD/CAM zirconia abutment and lithium disilicate crown restorations: 2.4 year results, J Prosthet Dent 116(1) (2016) 33-9.

[47] J. Pitta, F. Burkhardt, M. Mekki, V. Fehmer, P. Mojon, I. Sailer, Effect of airborneparticle abrasion of a titanium base abutment on the stability of the bonded interface and retention forces of crowns after artificial aging, J Prosthet Dent 126(2) (2021) 214-221.

[48] S. Rinke, T. Pfitzenreuter, A. Leha, M. Roediger, D. Ziebolz, Clinical evaluation of chairside-fabricated partial crowns composed of zirconia-reinforced lithium silicate ceramics: 3-year results of a prospective practice-based study, J Esthet Restor Dent 32(2) (2020) 226-235.

[49] K. Jitwirachot, P. Rungsiyakull, J.A. Holloway, W. Jia-Mahasap, Wear Behavior of Different Generations of Zirconia: Present Literature, Int J Dent 2022 (2022) 9341616.
[50] E.W. Leib, U. Vainio, R.M. Pasquarelli, J. Kus, C. Czaschke, N. Walter, R. Janssen, M. Müller, A. Schreyer, H. Weller, T. Vossmeyer, Synthesis and thermal stability of zirconia and yttria-stabilized zirconia microspheres, J Colloid Interface Sci 448 (2015) 582-92.

[51] Y. Zhang, Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent, Dent Mater 30(10) (2014) 1195-203.

[52] A. Abdulmajeed, T. Sulaiman, A. Abdulmajeed, S. Bencharit, T. Närhi, Fracture Load of Different Zirconia Types: A Mastication Simulation Study, J Prosthodont 29(9) (2020) 787-791.

[53] L.V.C. Arcila, N.C. Ramos, T.M.B. Campos, K.S. Dapieve, L.F. Valandro, R.M. de Melo, M.A. Bottino, Mechanical behavior and microstructural characterization of different zirconia polycrystals in different thicknesses, J Adv Prosthodont 13(6) (2021) 385-395.

[54] A.M. Arellano Moncayo, L. Peñate, M. Arregui, L. Giner-Tarrida, R. Cedeño, State of the Art of Different Zirconia Materials and Their Indications According to Evidence-Based Clinical Performance: A Narrative Review, Dent J (Basel) 11(1) (2023).

[55] V. Lughi, V. Sergo, Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry, Dent Mater 26(8) (2010) 807-20.

[56] F. Zhang, M. Inokoshi, M. Batuk, J. Hadermann, I. Naert, B. Van Meerbeek, J. Vleugels, Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations, Dent Mater 32(12) (2016) e327-e337.

[57] E. Camposilvan, R. Leone, L. Gremillard, R. Sorrentino, F. Zarone, M. Ferrari, J. Chevalier, Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttriastabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications, Dent Mater 34(6) (2018) 879-890.

[58] E.N.S. de Araújo-Júnior, E.T.P. Bergamo, T.M.C. Bastos, E.B. Benalcázar Jalkh, A.C.O. Lopes, K.N. Monteiro, P.F. Cesar, F.C. Tognolo, R. Migliati, R. Tanaka, E.A. Bonfante, Ultra-translucent zirconia processing and aging effect on microstructural, optical, and mechanical properties, Dent Mater 38(4) (2022) 587-600.

[59] M. Moscovitch, Consecutive case series of monolithic and minimally veneered zirconia restorations on teeth and implants: up to 68 months, Int J Periodontics Restorative Dent 35(3) (2015) 315-23.

[60] W. Bömicke, P. Rammelsberg, T. Stober, M. Schmitter, Short-Term Prospective Clinical Evaluation of Monolithic and Partially Veneered Zirconia Single Crowns, J Esthet Restor Dent 29(1) (2017) 22-30.

[61] S.M. Čokić, M. Cóndor, J. Vleugels, B.V. Meerbeek, H.V. Oosterwyck, M. Inokoshi,
F. Zhang, Mechanical properties-translucency-microstructure relationships in commercial monolayer and multilayer monolithic zirconia ceramics, Dent Mater 38(5) (2022) 797-810.

[62] J.F. Güth, B. Stawarczyk, D. Edelhoff, A. Liebermann, Zirconia and its novel compositions: What do clinicians need to know?, Quintessence Int 50(7) (2019) 512-520.

[63] B. Stawarczyk, C. Keul, M. Eichberger, D. Figge, D. Edelhoff, N. Lümkemann, Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part I, Quintessence Int 48(5) (2017) 369-380.

[64] W. Bömicke, S. Rues, V. Hlavacek, P. Rammelsberg, M. Schmitter, Fracture Behavior of Minimally Invasive, Posterior, and Fixed Dental Prostheses Manufactured from Monolithic Zirconia, J Esthet Restor Dent 28(6) (2016) 367-381.

[65] M.L. Auzani, K.S. Dapieve, C.P. Zucuni, G.K. Rocha Pereira, L.F. Valandro, Influence of shading technique on mechanical fatigue performance and optical properties of a 4Y-TZP ceramic for monolithic restorations, J Mech Behav Biomed Mater 102 (2020) 103457.

[66] Y.E. Cho, Y.J. Lim, J.S. Han, I.L. Yeo, H.I. Yoon, Effect of Yttria Content on the Translucency and Masking Ability of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal, Materials (Basel) 13(21) (2020).

[67] B.T. Leung, J.K. Tsoi, J.P. Matinlinna, E.H. Pow, Comparison of mechanical properties of three machinable ceramics with an experimental fluorophlogopite glass ceramic, J Prosthet Dent 114(3) (2015) 440-6.

[68] Y. Kawajiri, H. Ikeda, Y. Nagamatsu, C. Masaki, R. Hosokawa, H. Shimizu, PICN Nanocomposite as Dental CAD/CAM Block Comparable to Human Tooth in Terms of Hardness and Flexural Modulus, Materials (Basel) 14(5) (2021).

[69] L. Kang, Y. Zhou, J. Lan, Y. Yu, Q. Cai, X. Yang, Effect of resin composition on performance of polymer-infiltrated feldspar-network composites for dental restoration, Dent Mater J 39(5) (2020) 900-908.

[70] F.A. Spitznagel, K.J. Scholz, J.R. Strub, K. Vach, P.C. Gierthmuehlen, Polymerinfiltrated ceramic CAD/CAM inlays and partial coverage restorations: 3-year results of a prospective clinical study over 5 years, Clin Oral Investig 22(5) (2018) 1973-1983.

[71] N.D. Ruse, M.J. Sadoun, Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications, J Dent Res 93(12) (2014) 1232-4.

[72] N.C. Lawson, J.O. Burgess, Gloss and Stain Resistance of Ceramic-Polymer CAD/CAM Restorative Blocks, J Esthet Restor Dent 28 Suppl 1 (2016) S40-5.

[73] C. Stöckl, R. Hampe, B. Stawarczyk, M. Haerst, M. Roos, Macro- and microtopographical examination and quantification of CAD-CAM composite resin 2- and 3-body wear, J Prosthet Dent 120(4) (2018) 537-545.

[74] J.F. Nguyen, V. Migonney, N.D. Ruse, M. Sadoun, Resin composite blocks via highpressure high-temperature polymerization, Dent Mater 28(5) (2012) 529-34.

[75] F.A. Spitznagel, J. Boldt, P.C. Gierthmuehlen, CAD/CAM Ceramic Restorative Materials for Natural Teeth, J Dent Res 97(10) (2018) 1082-1091.

[76] J.L. Ferracane, Resin composite--state of the art, Dent Mater 27(1) (2011) 29-38.

[77] Randolph, L. D., Palin, W. M. & Leprince, J. G. (2018). 'Developing a More Appropriate Classification System for Modern Resin-Based Composite Technologies', in Miletic, V. (ed.) Dental Composite Materials for Direct Restorations (1st ed.). Cham: Springer International Publishing, pp. 89-96.

[78] N. Ilie, Spatial Distribution of the Micro-Mechanical Properties in High-Translucent CAD/CAM Resin-Composite Blocks, Materials (Basel) 13(15) (2020).

[79] I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, Biomaterials 23(8) (2002) 1819-29.

[80] I.D. Sideridou, M.M. Karabela, Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins, Dent Mater 27(10) (2011) 1003-10.

[81] Y. Tanimoto, T. Hayakawa, K. Nemoto, Analysis of photopolymerization behavior of UDMA/TEGDMA resin mixture and its composite by differential scanning calorimetry, J Biomed Mater Res B Appl Biomater 72(2) (2005) 310-5.

[82] F. Gonçalves, C.L. Azevedo, J.L. Ferracane, R.R. Braga, BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress, Dent Mater 27(6) (2011) 520-6.

[83] N.R. Fróes-Salgado, V. Gajewski, B.P. Ornaghi, C.S. Pfeifer, M.M. Meier, T.A. Xavier, R.R. Braga, Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials, Odontology 103(2) (2015) 160-8.

[84] L.C. Boaro, F. Gonçalves, T.C. Guimarães, J.L. Ferracane, A. Versluis, R.R. Braga, Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites, Dent Mater 26(12) (2010) 1144-50.

[85] V.E. Gajewski, C.S. Pfeifer, N.R. Fróes-Salgado, L.C. Boaro, R.R. Braga, Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility, Braz Dent J 23(5) (2012) 508-14.

[86] A.K. Mainjot, N.M. Dupont, J.C. Oudkerk, T.Y. Dewael, M.J. Sadoun, From Artisanal to CAD-CAM Blocks: State of the Art of Indirect Composites, J Dent Res 95(5) (2016) 487-95.

[87] Anusavice, K., Shen, C., Rawls, H. Phillips' Science of Dental Materials (12th ed.). 2013 Missouri: Elsevier.

[88] V. Alt, M. Hannig, B. Wöstmann, M. Balkenhol, Fracture strength of temporary fixed partial dentures: CAD/CAM versus directly fabricated restorations, Dent Mater 27(4) (2011) 339-47.

[89] W.H. Mörmann, B. Stawarczyk, A. Ender, B. Sener, T. Attin, A. Mehl, Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness, J Mech Behav Biomed Mater 20 (2013) 113-25.

[90] B. Stawarczyk, M. Özcan, A. Trottmann, F. Schmutz, M. Roos, C. Hämmerle, Twobody wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists, J Prosthet Dent 109(5) (2013) 325-32.

[91] J.F. Nguyen, D. Ruse, A.C. Phan, M.J. Sadoun, High-temperature-pressure polymerized resin-infiltrated ceramic networks, J Dent Res 93(1) (2014) 62-7.

[92] A. Coldea, M.V. Swain, N. Thiel, Mechanical properties of polymer-infiltratedceramic-network materials, Dent Mater 29(4) (2013) 419-26.

[93] A. Della Bona, P.H. Corazza, Y. Zhang, Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material, Dent Mater 30(5) (2014) 564-9.

[94] S. Lauvahutanon, H. Takahashi, M. Shiozawa, N. Iwasaki, Y. Asakawa, M. Oki, W.J. Finger, M. Arksornnukit, Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM, Dent Mater J 33(5) (2014) 705-10.

[95] R.A. Alamoush, N. Silikas, N.A. Salim, S. Al-Nasrawi, J.D. Satterthwaite, Effect of the Composition of CAD/CAM Composite Blocks on Mechanical Properties, Biomed Res Int 2018 (2018) 4893143.

[96] A. Awada, D. Nathanson, Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials, J Prosthet Dent 114(4) (2015) 587-93.

[97] R. Hampe, B. Theelke, N. Lümkemann, M. Eichberger, B. Stawarczyk, Fracture Toughness Analysis of Ceramic and Resin Composite CAD/CAM Material, Oper Dent 44(4) (2019) E190-e201.

[98] M. Wendler, R. Belli, A. Petschelt, D. Mevec, W. Harrer, T. Lube, R. Danzer, U. Lohbauer, Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing, Dent Mater 33(1) (2017) 99-109.

[99] W. Grzebieluch, M. Mikulewicz, U. Kaczmarek, Resin Composite Materials for Chairside CAD/CAM Restorations: A Comparison of Selected Mechanical Properties, J Healthc Eng 2021 (2021) 8828954.

[100] Lava[™] Ultimate CAD/CAM Restorative. Technical Product Profile. <u>https://www.d-way.cz/data/product/13/23/files/Lava Ult TPP.pdf</u>.

[101] Böhner R., Claude M., Kopfmann C., Characteristic of polymer based CAD/CAM blocks for permanent restorations, #597, IADR 2015, Antalya, Turkey.

[102] Tetric CAD Scientific Documentation, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, June 2018

https://www.ivoclar.com3Zjk2Y2ZjY2QyYjExZTk4MGI0YzU2Yjc0ODUxOTdmNjlmMmI 0Mjk3YzdjMmY5NDQ0NTE5MQ.

[103] Cerasmart from GC. The new hybrid ceramic CAD/CAM solution. GC Europe N.V.,Leuven,Belgium,February2015https://www.gc.dental/europe/sites/europe.gc.dental/files/products/downloads/cer

asmart/leaflet/LFL CERASMART en.pdf.

[104] E. Coşkun, Y.U. Aslan, Y.K. Özkan, Evaluation of two different CAD-CAM inlayonlays in a split-mouth study: 2-year clinical follow-up, J Esthet Restor Dent 32(2) (2020) 244-250.

[105] SHOFU Block & Disk HC Brochure, <u>https://www.shofu.com/wp-content/uploads/SHOFU-HC-Block-Disk-BRO-US.pdf</u>.

[106] M.S. Zafar, Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA): An Update, Polymers (Basel) 12(10) (2020).

[107] J.F. Güth, E.S.J.S. Almeida, F.F. Beuer, D. Edelhoff, Enhancing the predictability of complex rehabilitation with a removable CAD/CAM-fabricated long-term provisional prosthesis: a clinical report, J Prosthet Dent 107(1) (2012) 1-6.

[108] M. Arslan, S. Murat, G. Alp, A. Zaimoglu, Evaluation of flexural strength and surface properties of prepolymerized CAD/CAM PMMA-based polymers used for digital 3D complete dentures, Int J Comput Dent 21(1) (2018) 31-40.

[109] Z.N. Al-Dwairi, K.Y. Tahboub, N.Z. Baba, C.J. Goodacre, A Comparison of the Flexural and Impact Strengths and Flexural Modulus of CAD/CAM and Conventional Heat-Cured Polymethyl Methacrylate (PMMA), J Prosthodont 29(4) (2020) 341-349.

[110] Z.N. Al-Dwairi, K.Y. Tahboub, N.Z. Baba, C.J. Goodacre, M. Özcan, A Comparison of the Surface Properties of CAD/CAM and Conventional Polymethylmethacrylate (PMMA), J Prosthodont 28(4) (2019) 452-457.

[111] A.S. Bidra, T.D. Taylor, J.R. Agar, Computer-aided technology for fabricating complete dentures: systematic review of historical background, current status, and future perspectives, J Prosthet Dent 109(6) (2013) 361-6.

[112] N. Kalberer, A. Mehl, M. Schimmel, F. Müller, M. Srinivasan, CAD-CAM milled versus rapidly prototyped (3D-printed) complete dentures: An in vitro evaluation of trueness, J Prosthet Dent 121(4) (2019) 637-643.

[113] J.P.J. de Oliveira Limírio, J.M.L. Gomes, M.C.R. Alves Rezende, C.A.A. Lemos, C. Rosa, E.P. Pellizzer, Mechanical properties of polymethyl methacrylate as a denture base: Conventional versus CAD-CAM resin - A systematic review and meta-analysis of in vitro studies, J Prosthet Dent 128(6) (2022) 1221-1229.

[114] S. Murat, G. Alp, C. Alatalı, M. Uzun, In Vitro Evaluation of Adhesion of Candida albicans on CAD/CAM PMMA-Based Polymers, J Prosthodont 28(2) (2019) e873-e879. [115] V. Preis, S. Hahnel, M. Behr, L. Bein, M. Rosentritt, In-vitro fatigue and fracture testing of CAD/CAM-materials in implant-supported molar crowns, Dent Mater 33(4) (2017) 427-433.

[116] P. Zoidis, E. Bakiri, I. Papathanasiou, A. Zappi, Modified PEEK as an alternative crown framework material for weak abutment teeth: a case report, Gen Dent 65(5) (2017) 37-40.

[117] P. Zoidis, I. Papathanasiou, G. Polyzois, The Use of a Modified Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report, J Prosthodont 25(7) (2016) 580-584.

[118] P. Zoidis, The all-on-4 modified polyetheretherketone treatment approach: A clinical report, J Prosthet Dent 119(4) (2018) 516-521.

[119] P. Zoidis, E. Bakiri, G. Polyzois, Using modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report, J Prosthet Dent 117(3) (2017) 335-339.

[120] P. Zoidis, I. Papathanasiou, Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement, J Prosthet Dent 116(5) (2016) 637-641.

[121] A. Schwitalla, W.D. Müller, PEEK dental implants: a review of the literature, J Oral Implantol 39(6) (2013) 743-9.

[122] N. Kaleli, D. Sarac, S. Külünk, Ö. Öztürk, Effect of different restorative crown and customized abutment materials on stress distribution in single implants and peripheral

bone: A three-dimensional finite element analysis study, J Prosthet Dent 119(3) (2018) 437-445.

[123] M. Beretta, P.P. Poli, S. Pieriboni, S. Tansella, M. Manfredini, M. Cicciù, C. Maiorana, Peri-Implant Soft Tissue Conditioning by Means of Customized Healing Abutment: A Randomized Controlled Clinical Trial, Materials (Basel) 12(18) (2019).

[124] S. Costa-Palau, J. Torrents-Nicolas, M. Brufau-de Barberà, J. Cabratosa-Termes, Use of polyetheretherketone in the fabrication of a maxillary obturator prosthesis: a clinical report, J Prosthet Dent 112(3) (2014) 680-2.

[125] E. Alexakou, M. Damanaki, P. Zoidis, E. Bakiri, N. Mouzis, G. Smidt, S. Kourtis, PEEK High Performance Polymers: A Review of Properties and Clinical Applications in Prosthodontics and Restorative Dentistry, Eur J Prosthodont Restor Dent 27(3) (2019) 113-121.

[126] A. Katzer, H. Marquardt, J. Westendorf, J.V. Wening, G. von Foerster, Polyetheretherketone--cytotoxicity and mutagenicity in vitro, Biomaterials 23(8) (2002) 1749-59.

[127] O. Acar, B. Yilmaz, S.H. Altintas, I. Chandrasekaran, W.M. Johnston, Color stainability of CAD/CAM and nanocomposite resin materials, J Prosthet Dent 115(1) (2016) 71-5.

[128] S. Ardu, O. Duc, I. Krejci, E. Bétrisey, E. Di Bella, R. Daher, Gloss retention of direct composites and corresponding CAD/CAM composite blocks, Clin Exp Dent Res 8(1) (2022) 282-286.

[129] C.M. Bollen, P. Lambrechts, M. Quirynen, Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature, Dent Mater 13(4) (1997) 258-69.

[130] F. Egilmez, G. Ergun, I. Cekic-Nagas, P.K. Vallittu, L.V.J. Lassila, Comparative color and surface parameters of current esthetic restorative CAD/CAM materials, J Adv Prosthodont 10(1) (2018) 32-42.

[131] I. Papathanasiou, G. Papavasiliou, P. Kamposiora, P. Zoidis, Effect of Staining Solutions on Color Stability, Gloss and Surface Roughness of Removable Partial Dental Prosthetic Polymers, J Prosthodont 31(1) (2022) 65-71.

[132] M.D. Al Amri, N. Labban, S. Alhijji, H. Alamri, M. Iskandar, J.A. Platt, In Vitro Evaluation of Translucency and Color Stability of CAD/CAM Polymer-Infiltrated Ceramic Materials after Accelerated Aging, J Prosthodont 30(4) (2021) 318-328.

[133] M.A. Arocha, J. Basilio, J. Llopis, E. Di Bella, M. Roig, S. Ardu, J.R. Mayoral, Colour stainability of indirect CAD-CAM processed composites vs. conventionally laboratory processed composites after immersion in staining solutions, J Dent 42(7) (2014) 831-8.

[134] N. Aydın, S. Karaoglanoglu, E.A. Oktay, Investigation the effects of whitening toothpastes on color change of resin-based CAD/CAM blocks, J Esthet Restor Dent 33(6) (2021) 884-890.

[135] R. Bagheri, M.F. Burrow, M. Tyas, Influence of food-simulating solutions and surface finish on susceptibility to staining of aesthetic restorative materials, J Dent 33(5) (2005) 389-98.

[136] Ç. Barutçugil, D. Bilgili, K. Barutcigil, A. Dündar, U. Büyükkaplan, B. Yilmaz, Discoloration and translucency changes of CAD-CAM materials after exposure to beverages, J Prosthet Dent 122(3) (2019) 325-331.

[137] S.D. Heintze, M. Forjanic, K. Ohmiti, V. Rousson, Surface deterioration of dental materials after simulated toothbrushing in relation to brushing time and load, Dent Mater 26(4) (2010) 306-19.

[138] K. Kamonkhantikul, M. Arksornnukit, S. Lauvahutanon, H. Takahashi, Toothbrushing alters the surface roughness and gloss of composite resin CAD/CAM blocks, Dent Mater J 35(2) (2016) 225-32.

[139] H. Kilinc, S. Turgut, Optical behaviors of esthetic CAD-CAM restorations after different surface finishing and polishing procedures and UV aging: An in vitro study, J Prosthet Dent 120(1) (2018) 107-113.

[140] S.H.Q. Quek, A.U.J. Yap, V. Rosa, K.B.C. Tan, K.H. Teoh, Effect of staining beverages on color and translucency of CAD/CAM composites, J Esthet Restor Dent 30(2) (2018) E9-e17.

[141] M. Reymus, A. Liebermann, S. Spintzyk, B. Stawarczyk, Food solutions and cigarette smoke-dependent changes in color and surface texture of CAD/CAM resin composites - an in vitro study, Int J Prosthodont (2021).

[142] N. Ilie, N.D. Ruse, Shear bond strength vs interfacial fracture toughness - Adherence to CAD/CAM blocks, Dent Mater 35(12) (2019) 1769-1775.

[143] R. Hampe, N. Lümkemann, B. Sener, B. Stawarczyk, The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials, J Mech Behav Biomed Mater 86 (2018) 191-198.

[144] T. Niem, N. Youssef, B. Wöstmann, Influence of accelerated ageing on the physical properties of CAD/CAM restorative materials, Clin Oral Investig 24(7) (2020) 2415-2425.

[145] A. Tsujimoto, W.W. Barkmeier, T. Takamizawa, M.A. Latta, M. Miyazaki, Influence of Thermal Cycling on Flexural Properties and Simulated Wear of Computeraided Design/Computer-aided Manufacturing Resin Composites, Oper Dent 42(1) (2017) 101-110.

[146] A. Alharbi, S. Ardu, T. Bortolotto, I. Krejci, Stain susceptibility of composite and ceramic CAD/CAM blocks versus direct resin composites with different resinous matrices, Odontology 105(2) (2017) 162-169.

[147] R. Arif, B. Yilmaz, W.M. Johnston, Invitro color stainability and relative translucency of CAD-CAM restorative materials used for laminate veneers and complete crowns, J Prosthet Dent 122(2) (2019) 160-166.

[148] I. Gürdal, A. Atay, M. Eichberger, E. Cal, A. Üsümez, B. Stawarczyk, Color change of CAD-CAM materials and composite resin cements after thermocycling, J Prosthet Dent 120(4) (2018) 546-552.

[149] S. Lauvahutanon, M. Shiozawa, H. Takahashi, N. Iwasaki, M. Oki, W.J. Finger, M. Arksornnukit, Discoloration of various CAD/CAM blocks after immersion in coffee, Restor Dent Endod 42(1) (2017) 9-18.

[150] D.D. Stamenković, R.N. Tango, A. Todorović, D. Karasan, I. Sailer, R.D. Paravina, Staining and aging-dependent changes in color of CAD-CAM materials, J Prosthet Dent 126(5) (2021) 672-678.

[151] G.S. de Andrade, M.G. Augusto, B.V. Simões, C. Pagani, G. Saavedra, E. Bresciani, Impact of simulated toothbrushing on surface properties of chairside CAD-CAM materials: An in vitro study, J Prosthet Dent 125(3) (2021) 469.e1-469.e6.

[152] G. Paolone, M. Mandurino, F. De Palma, C. Mazzitelli, N. Scotti, L. Breschi, E. Gherlone, G. Cantatore, A. Vichi, Color Stability of Polymer-Based Composite CAD/CAM Blocks: A Systematic Review, Polymers (Basel) 15(2) (2023).

[153] S.Y. Kim, H.J. Bae, H.H. Lee, J.H. Lee, Y.J. Kim, Y.S. Choi, J.H. Lee, S.Y. Shin, The Effects of Thermocycling on the Physical Properties and Biocompatibilities of Various CAD/CAM Restorative Materials, Pharmaceutics 15(8) (2023).

[154] Ç. Barutcigil, K. Barutcigil, M.M. Özarslan, A. Dündar, B. Yilmaz, Color of bulk-fill composite resin restorative materials, J Esthet Restor Dent 30(2) (2018) E3-e8.

[155] S.B. Patel, V.V. Gordan, A.A. Barrett, C. Shen, The effect of surface finishing and storage solutions on the color stability of resin-based composites, J Am Dent Assoc 135(5) (2004) 587-94; quiz 654.

[156] S. Elsaka, S. Taibah, A. Elnaghy, Effect of staining beverages and bleaching on optical properties of a CAD/CAM nanohybrid and nanoceramic restorative material, BMC Oral Health 22(1) (2022) 96.

[157] S. Flury, E. Diebold, A. Peutzfeldt, A. Lussi, Effect of artificial toothbrushing and water storage on the surface roughness and micromechanical properties of tooth-colored CAD-CAM materials, J Prosthet Dent 117(6) (2017) 767-774.

[158] S. Turgut, H. Kılınç, B. Bağış, Effect of UV aging on translucency of currently used esthetic CAD-CAM materials, J Esthet Restor Dent 31(2) (2019) 147-152.

[159] C. Llena, S. Fernández, L. Forner, Color stability of nanohybrid resin-based composites, ormocers and compomers, Clin Oral Investig 21(4) (2017) 1071-1077.

[160] G. Vasudeva, Monomer systems for dental composites and their future: a review, J Calif Dent Assoc 37(6) (2009) 389-98.

[161] A. Seyidaliyeva, S. Rues, Z. Evagorou, A.J. Hassel, P. Rammelsberg, A. Zenthöfer, Color stability of polymer-infiltrated-ceramics compared with lithium disilicate ceramics and composite, J Esthet Restor Dent 32(1) (2020) 43-50.

[162] I. Sarıkaya, K. Yerliyurt, Y. Hayran, Effect of surface finishing on the colour stability and translucency of dental ceramics, BMC Oral Health 18(1) (2018) 40.

[163] W.F. Sepúlveda-Navarro, B.E. Arana-Correa, C.P. Borges, J.H. Jorge, V.M. Urban, N.H. Campanha, Color stability of resins and nylon as denture base material in beverages, J Prosthodont 20(8) (2011) 632-8.

[164] A.U. Guler, F. Yilmaz, T. Kulunk, E. Guler, S. Kurt, Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials, J Prosthet Dent 94(2) (2005) 118-24.

[165] C.M. Um, I.E. Ruyter, Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea, Quintessence Int 22(5) (1991) 377-86.

[166] A. Liebermann, D. Vehling, M. Eichberger, B. Stawarczyk, Impact of storage media and temperature on color stability of tooth-colored CAD/CAM materials for final restorations, J Appl Biomater Funct Mater 17(4) (2019) 2280800019836832.

[167] L.S. Türkün, E.A. Leblebicioğlu, Stain retention and surface characteristics of posterior composites polished by one-step systems, Am J Dent 19(6) (2006) 343-7.

[168] M.E.M. Cruz, R. Simões, S.B. Martins, F.Z. Trindade, L.N. Dovigo, R.G. Fonseca, Influence of simulated gastric juice on surface characteristics of CAD-CAM monolithic materials, J Prosthet Dent 123(3) (2020) 483-490.

[169] S. Taşın, A. Ismatullaev, Comparative evaluation of the effect of thermocycling on the mechanical properties of conventionally polymerized, CAD-CAM milled, and 3Dprinted interim materials, J Prosthet Dent 127(1) (2022) 173.e1-173.e8.

[170] M. Ghavami-Lahiji, M. Firouzmanesh, H. Bagheri, T.S. Jafarzadeh Kashi, F. Razazpour, M. Behroozibakhsh, The effect of thermocycling on the degree of conversion and mechanical properties of a microhybrid dental resin composite, Restor Dent Endod 43(2) (2018) e26.

[171] ISO TR 11405. Guidance on testing of adhesion to tooth structure,, International Organization for Standardization, Geneva (Switzerland) 1994, pp. 1-14.

[172] M.S. Gale, B.W. Darvell, Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations, J Dent 27(2) (1999) 89-99.

[173] M.S. Ibrahim, Y.K. Wen, M.A. Gonzalez, N.A. Yahya, Surface Roughness of Tooth Coloured Restorative Materials. Annals of Dentistry (2020). 27. 41-49.

[174] R.D. Vasiliu, S.D. Porojan, M.I. Bîrdeanu, L. Porojan, Effect of Thermocycling, Surface Treatments and Microstructure on the Optical Properties and Roughness of CAD-CAM and Heat-Pressed Glass Ceramics, Materials (Basel) 13(2) (2020). [175] M. Hoorizad, S. Valizadeh, H. Heshmat, S.F. Tabatabaei, T. Shakeri, Influence of resin cement on color stability of ceramic veneers: in vitro study, Biomater Investig Dent 8(1) (2021) 11-17.

[176] J.C. Yuan, V.A.R. Barão, A.G. Wee, M.F. Alfaro, F.S. Afshari, C. Sukotjo, Effect of brushing and thermocycling on the shade and surface roughness of CAD-CAM ceramic restorations, J Prosthet Dent 119(6) (2018) 1000-1006.

[177] A. Di Fiore, E. Stellini, M. Basilicata, P. Bollero, C. Monaco, Effect of Toothpaste on the Surface Roughness of the Resin-Contained CAD/CAM Dental Materials: A Systematic Review, J Clin Med 11(3) (2022).

[178] H. Koizumi, O. Saiki, H. Nogawa, H. Hiraba, T. Okazaki, H. Matsumura, Surface roughness and gloss of current CAD/CAM resin composites before and after toothbrush abrasion, Dent Mater J 34(6) (2015) 881-7.

[179] G. Hong, H. Murata, Y. Li, S. Sadamori, T. Hamada, Influence of denture cleansers on the color stability of three types of denture base acrylic resin, J Prosthet Dent 101(3) (2009) 205-13.

[180] G. Layet, [Light, the eye, and the tooth. A divertissement in 3 acts. 3], Rev Fr Prothes Dent (12) (1990) 37-50.

[181] E.H. Land, The retinex theory of color vision, Sci Am 237(6) (1977) 108-28.

[182] S.M. Burkinshaw, Colour in relation to dentistry. Fundamentals of colour science, Br Dent J 196(1) (2004) 33-41; discussion 29.

[183] Leydhecher W. Οφθαλμολογία 21η έκδοση. Λίτσας. Αθήνα. 1984.

[184] Γαϊνταντζοπούλου Μ. Μελέτη της χρωματικής σταθερότητας αισθητικών υλικών συντηρητικών αποκαταστάσεων με την τεχνική της φωτογήρανσης. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2003, σελ. 14-71.

[185] Γιαννακόπουλος Κ. Μελέτη των οπτικών χαρακτηριστικών σύγχρονων σκευασμάτων συνθέτων ρητινών. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη 2010, σελ. 15-17, 76-82.

[186] Bureau central de la CIE, Recommendations on Uniform Color Spaces, Colordifference Equations, Psychometric Color Terms, Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15, Cambridge International Examinations, Paris, France, 1978.

[187] A. Joiner, Tooth colour: a review of the literature, J Dent 32 Suppl 1 (2004) 3-12.[188] ISO/CIE 11664-4:2019. Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space.

[189] Y. Li, Tooth color measurement using Chroma Meter: techniques, advantages, and disadvantages, J Esthet Restor Dent 15 Suppl 1 (2003) S33-41.

[190] ISO/CIE 11664-6:2022(E) Colorimetry-Part 6: CIEDE2000 Colour-Difference Formula.

[191] Y.K. Lee, Comparison of CIELAB DeltaE(*) and CIEDE2000 color-differences after polymerization and thermocycling of resin composites, Dent Mater 21(7) (2005) 678-82.

[192] A. Sarafianou, S. Iosifidou, T. Papadopoulos, G. Eliades, Color stability and degree of cure of direct composite restoratives after accelerated aging, Oper Dent 32(4) (2007) 406-11.

[193] I.E. Ruyter, K. Nilner, B. Moller, Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers, Dent Mater 3(5) (1987) 246-51.

[194] Y.L. Lai, H.F. Lui, S.Y. Lee, In vitro color stability, stain resistance, and water sorption of four removable gingival flange materials, J Prosthet Dent 90(3) (2003) 293-300.

[195] S. Heimer, P.R. Schmidlin, B. Stawarczyk, Discoloration of PMMA, composite, and PEEK, Clin Oral Investig 21(4) (2017) 1191-1200.

[196] W.M. Johnston, E.C. Kao, Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry, J Dent Res 68(5) (1989) 819-22.

[197] Nimeroff I. Colorimetery. National Bureau of Standards Monograph 104, 1968:47.

[198] R.D. Paravina, R. Ghinea, L.J. Herrera, A.D. Bona, C. Igiel, M. Linninger, M. Sakai, H. Takahashi, E. Tashkandi, M. Perez Mdel, Color difference thresholds in dentistry, J Esthet Restor Dent 27 Suppl 1 (2015) S1-9.

[199] ISO/TR 28642. Dentistry-Guidance on color measurement.

, Geneva, 2016, pp. 1-18.

[200] S. Paul, A. Peter, N. Pietrobon, C.H. Hämmerle, Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth, J Dent Res 81(8) (2002) 578-82.

[201] H. Kurtulmus, O. Kumbuloglu, R.T. Aktas, A. Kurtulmus, H. Boyacioglu, O. Oral, A. User, Effects of saliva and nasal secretion on some physical properties of four different resin materials, Med Oral Patol Oral Cir Bucal 15(6) (2010) e969-75.

[202] Motevasselian F, Cheung E, Soo S, Petrie A, Petridis H. The Effect of Parylene-C Coating on the Surface Free Energy, Water Sorption, Solubility and Staining of PMMA. J Chem Applications. 2014;1(1):7.

[203] J.D. Brewer, A. Wee, R. Seghi, Advances in color matching, Dent Clin North Am 48(2) (2004) v, 341-58.

[204] S.J. Chu, Use of a reflectance spectrophotometer in evaluating shade change resulting from tooth-whitening products, J Esthet Restor Dent 15 Suppl 1 (2003) S42-8.

[205] M.C. Goiato, D.M. Santos, M.F. Haddad, A.A. Pesqueira, Effect of accelerated aging on the microhardness and color stability of flexible resins for dentures, Braz Oral Res 24(1) (2010) 114-9.

[206] Dr Lange Operating Instructions MICRO COLOR II, Edition 2, Dr. Bruno Lange GmbH, Hannover.Deutschland, pg 1-24.

[207] F. Keyf, I. Etikan, Evaluation of gloss changes of two denture acrylic resin materials in four different beverages, Dent Mater 20(3) (2004) 244-51.

[208] A.C. Chadwick, R.W. Kentridge, The perception of gloss: a review, Vision Res 109 (2015) 221-35.

[209] Ingersoll LR. The Glarimeter: An instrument for measuring the gloss of paper. Journal of the Optical Society of America 1921;5(3):213–215.

[210] Hunter RS. Methods of determining gloss. Journal of Research of the Nation-al Bureau of Standards 1937;18(1);19–41.

[211] V. Jain, J.A. Platt, K. Moore, A.M. Spohr, G.A. Borges, Color stability, gloss, and surface roughness of indirect composite resins, J Oral Sci 55(1) (2013) 9-15.

[212] Sève R. Problems connected with the concept of gloss. Color Research & Application 1993;18(4):241–252.

[213] Hammond H, Nimeroff I. Measurement of Sixty-Degree Specular Gloss. J. Res. Nat. Bur. of Stand. 1950; 44:585-598.

[214] Adelson EH. On seeing stuff: the perception of materials by humans and machines. Proc. SPIE Human Vision and Electronic Imaging 2001;4299:1-12.

[215] M. Olkkonen, D.H. Brainard, Perceived glossiness and lightness under real-world illumination, J Vis 10(9) (2010) 5.

[216] S. Nishida, M. Shinya, Use of image-based information in judgments of surfacereflectance properties, J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis 15(12) (1998) 2951-65.

[217] M. Olkkonen, D.H. Brainard, Joint effects of illumination geometry and object shape in the perception of surface reflectance, Iperception 2(9) (2011) 1014-34.

[218] Harrison V, Poulter, S. Gloss measurement of papers – The effect of luminance factor. British Journal of Applied Physics 1951; 2(4):92.

[219] Beck J. The effect of gloss on perceived lightness. The American Journal of Psychology, 1964; 77(1):54–63.

[220] K. Doerschner, R.W. Fleming, O. Yilmaz, P.R. Schrater, B. Hartung, D. Kersten, Visual motion and the perception of surface material, Curr Biol 21(23) (2011) 2010-6.

[221] Y.X. Ho, L.T. Maloney, M.S. Landy, The effect of viewpoint on perceived visual roughness, J Vis 7(1) (2007) 1.

[222] Y.X. Ho, M.S. Landy, L.T. Maloney, How direction of illumination affects visually perceived surface roughness, J Vis 6(5) (2006) 634-48.

[223] Y.X. Ho, M.S. Landy, L.T. Maloney, Conjoint measurement of gloss and surface texture, Psychol Sci 19(2) (2008) 196-204.

[224] S.D. Heintze, M. Forjanic, V. Rousson, Surface roughness and gloss of dental materials as a function of force and polishing time in vitro, Dent Mater 22(2) (2006) 146-65.

[225] Lindstrand M. Instrumental gloss characterization – In the light of visual evaluation: A review. Journal of Imaging Science and Technology 2005;49(1):61–70.

[226] G. Obein, K. Knoblauch, F. Viénot, Difference scaling of gloss: nonlinearity, binocularity, and constancy, J Vis 4(9) (2004) 711-20.

[227] ASTM D532. Standard Test Method for Specular Gloss. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1995.

[228] ISO 2813. Paint and Varnishes-Measurements of Specular Gloss of Nonmetallic Paint Films at 20°, 60°, and 85. International Organization for Standardization 2014.

[229] Commission International de l'Eclairage: International Lighting Vocabulary, CIE Publ. 1987; No. 15.2.

[230] S.A. Whitehead, A.C. Shearer, D.C. Watts, N.H. Wilson, Comparison of two stylus methods for measuring surface texture, Dent Mater 15(2) (1999) 79-86.

[231] Hsia JJ. The NBS 20-, 60-, and 85- Degree Specular Gloss Scales. NIST Tech. Note 1975:594-10.

[232] Nadal ME, Zwinkels JC, Nöel, M. Journal of Coatings Technology 2003; 75: 45.

[233] ISO 2813. Paint and Varnishes-Measurements of Specular Gloss of Nonmet-allic Paint Films at 20°, 60°, and 85. International Organization for Standardization 1978.

[234] American Dental Association. Product Review: Polishing systems. Chicago: American dental Association. 2010; 5: 2-16.

[235] Cook MP, Thomas K. Evaluation of gloss meters for measurement of moulded plastics. Polym Test 1990; 9: 233-244.

[236] K. Malaga, T. Bengtsson, The Nordic Method: Performance Tests for Protective Sacrificial Coatings on Mineral Surfaces, Hydrophobe V. 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Aedificatio Publishers, Brussels, 2008, pp. 169-180.

[237] R.S. Rocha, T.C. Fagundes, T. Caneppele, E. Bresciani, Perceptibility and Acceptability of Surface Gloss Variations in Dentistry, Oper Dent 45(2) (2020) 134-142. [238] M. Quirynen, M. Marechal, H.J. Busscher, A.H. Weerkamp, P.L. Darius, D. van Steenberghe, The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation. An in vivo study in man, J Clin Periodontol 17(3) (1990) 138-44.

[239] M. Quirynen, C.M. Bollen, The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature, J Clin Periodontol 22(1) (1995) 1-14.

[240] M. Quirynen, C.M. Bollen, W. Papaioannou, J. Van Eldere, D. van Steenberghe, The influence of titanium abutment surface roughness on plaque accumulation and gingivitis: short-term observations, Int J Oral Maxillofac Implants 11(2) (1996) 169-78. [241] C.M. Bollen, W. Papaioanno, J. Van Eldere, E. Schepers, M. Quirynen, D. van Steenberghe, The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri-implant mucositis, Clin Oral Implants Res 7(3) (1996) 201-11.

[242] B. Nyvad, O. Fejerskov, Scanning electron microscopy of early microbial colonization of human enamel and root surfaces in vivo, Scand J Dent Res 95(4) (1987) 287-96.
[243] M. Brecx, J. Theilade, R. Attström, An ultrastructural quantitative study of the significance of microbial multiplication during early dental plaque growth, J Periodontal Res 18(2) (1983) 177-86.

[244] Leach RK. The measurement of surface texture using stylus instruments, NPL Good Practice Guide No. 37, 2001.

[245] M. Salerno, L. Giacomelli, G. Derchi, N. Patra, A. Diaspro, Atomic force microscopy in vitro study of surface roughness and fractal character of a dental restoration composite after air-polishing, Biomed Eng Online 9 (2010) 59.

[246] Stout KJ, Sullivan PJ, Dong WP, Mainsah E, Luo N, Mathia T, Zahouani H. The Development Of Methods For The Chracterisation Of Roughness In Three Dimensions. Published On Behalf Of The Commission Of The European Communities, 1993.

[247] P.J. Caber, Interferometric profiler for rough surfaces, Appl Opt 32(19) (1993) 3438-41.

[248] Bennett JM, Mattsson L. Introduction to surface roughness and scattering. Optical Society of America, Washington DC, 1989.

[249] Schmit J. High speed measurements using optical profiler. Veeco Instruments Inc., 2650 E. Elvira Road, Tucson, AZ, USA.

[250] Leach RK, Blunt LA, Brown L, Conroy M, Mauger D. Guide to the measure-ment of smooth surface topography using coherence scanning interferometry. NPL Good practice guide No 10, 2008.

[251] A. Harasaki, J. Schmit, J.C. Wyant, Improved vertical-scanning interferometry, Appl Opt 39(13) (2000) 2107-15.

[252] Hidemitsu O, Hirabayashi A, Kitagawa K. Sampling Theorem for Surface Profiling by White-Light Interferometry. Proc. of Int. Conf. of Sampling Theory and Applications 2001; 91-96.

[253] A. Hirabayashi, H. Ogawa, K. Kitagawa, Fast surface profiler by white-light interferometry by use of a new algorithm based on sampling theory, Appl Opt 41(23) (2002) 4876-83.

[254] Ορφανός Ιωάννης. Οπτική προφιλομετρία λευκού φωτός (Μεταπτυχιακή εργασία). Πανεπιστήμιο Κρήτης. <u>https://elocus.lib.uoc.gr//dlib/c/4/9/attached-metadata-dlib-</u>

588f3dde6b0e10a1feaa0024d563e81e 1267522547/master orfanos ioannis 30-7-2008 .pdf.

[255] I. Kurganskaya, A. Luttge, and A. R. Barron, The application of VSI (Vertical Scanning Interferometry) to the study of crystal surface processes. Connexions, 2009. [256] ISO 25178 part 2 (2012) Geometrical product specification (GPS)—surface texture: areal—part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. International Organization for Standardization.

[257] ANSI/ASME B46.1 (2010) Surface texture, surface roughness, waviness and lay. American National Standards Institute.

[258] Blateyron, F. The Areal Field Parameters. Characterisation of Areal Surface Texture. R. Leach, Springer Berlin Heidelberg. 2013; 15-43.

[259] Dong WP, Sullivan PJ, Stout KJ. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography III: Parameters for characterizing amplitude and some functional properties. Wear 1994;178: 29.

[260] Stout KJ, Blunt L. (2000) Three Dimensional Surface Topography. CPD Wales, Ebbw Wale, Great Britain.

[261] Cohen D. Glossary of Surface Texture Parameters. Michingan Metrology LLC. pg 23-35.

[262] Dong WP, Sullivan PJ, Stout KJ. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography IV: Parameters for characterizing spatial and hybrid properties. Wear 1994;178: 45.

[263] A. Arvidsson, B.A. Sater, A. Wennerberg, The role of functional parameters for topographical characterization of bone-anchored implants, Clin Implant Dent Relat Res 8(2) (2006) 70-6.

[264] ISO 14577-1:2015. Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method.

[265] Oliver, W.C., Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research 7, 1564–1583 (1992). <u>https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564</u>.

[266] S. Zinelis, Y.S. Al Jabbari, M. Gaintantzopoulou, G. Eliades, T. Eliades, Mechanical properties of orthodontic wires derived by instrumented indentation testing (IIT) according to ISO 14577, Prog Orthod 16 (2015) 19.

[267] ISO 6507-1:2018. Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method.

[268] A.V. Girão , G. Caputo, M. Ferro, Chapter 6 - Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),

Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Volume 75, 2017, Pages 153-168, <u>https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002</u>.

[269] Σ. Τερζάκης, Π. Τρικαλίτης. Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας. Εργαστήριο Ανόργανη Χημεία ΙΙ, Τμήμ Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης, Έκδοση 1, Απρίλιος 2020 https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/CHEM-

UNDER144/%CE%A0%CE%B5%CE%AF%CF%81%CE%B1%CE%BC%CE%B1%207%20%C E%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA% CE%AE_%CE%9C%CE%B9%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80 <u>%CE%AF%CE%B1</u> %CE%A3%CE%AC%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7%CF%82 SEM. pdf.

[270] Skoog D., Holler J., Nieman T. 1998 Principles of Instrumental analysis 5th edition Saunders College Publishing p.535.

[271] Γ. Κυριακίδης, Β. Μπίνας. «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <u>https://opencourses.uoc.gr</u>.

[272] Δ. Κουζούδης. SEM: ΗΛΕΚΤΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ. ΤΕΧΝΙΚΕΣ XAPAKTHPIΣMOY ΥΛΙΚΩΝ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ. https://eclass.upatras.gr/modules/units/index.php?course=PHY1973&id=7657.

[273] Δ. Φ. Αναγνωστόπουλος. Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ. Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 2013. σελ. 1-34 <u>http://users.uoi.gr/danagno/TXY/EX 09 2013.pd</u>.

[274] S. Reed. Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). 1995 https://cfamm.ucr.edu/media/126/download?attachment.

[275] ISO 14577-1:2002. Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters.

[276] S.M. Chung, A.U. Yap, W.K. Koh, K.T. Tsai, C.T. Lim, Measurement of Poisson's ratio of dental composite restorative materials, Biomaterials 25(13) (2004) 2455-60.

[277] F.Z. Trindade, L.F. Valandro, N. de Jager, M.A. Bottino, C.J. Kleverlaan, Elastic Properties of Lithium Disilicate Versus Feldspathic Inlays: Effect on the Bonding by 3D Finite Element Analysis, J Prosthodont 27(8) (2018) 741-747.

[278] Atlas Suntest Bulletin. Atlas material testing solutions, Corporate Bulletin, Gelnhausen, Germany, 1998.

[279] CIE Technical report: Colorimetry. CIE Pub No 15.3. Commission International de l'Eclairage, Vienna, Austria, 2004.

[280] ASTM D532-14. Standard Test Method for Specular Gloss.

American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2018, pp. 1-5. [281] I.O.f. Standardization, ISO 25178. Geometrical product specification (GPS)— Surface texture: Areal—Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. , 2021.

[282] A. Koenig, J. Schmidtke, L. Schmohl, S. Schneider-Feyrer, M. Rosentritt, H. Hoelzig, G. Kloess, K. Vejjasilpa, M. Schulz-Siegmund, F. Fuchs, S. Hahnel, Characterisation of the Filler Fraction in CAD/CAM Resin-Based Composites, Materials (Basel) 14(8) (2021).

[283] N. Ilie, Frequency-related viscoelastic properties in high translucent CAD-CAM resin-based composites, J Mech Behav Biomed Mater 118 (2021) 104427.

[284] L.D.N. Tavares, K. Zancopé, A.C.A. Silva, L.H.A. Raposo, C.J. Soares, F.D.D. Neves, Microstructural and mechanical analysis of two CAD-CAM lithium disilicate glassreinforced ceramics, Braz Oral Res 34 (2020) e004.

[285] N. Sen, Y.O. Us, Mechanical and optical properties of monolithic CAD-CAM restorative materials, J Prosthet Dent 119(4) (2018) 593-599.

[286] B. Hussain, M.K.L. Thieu, G.F. Johnsen, J.E. Reseland, H.J. Haugen, Can CAD/CAM resin blocks be considered as substitute for conventional resins?, Dent Mater 33(12) (2017) 1362-1370.

[287] Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, et al. Special topics in electron beam X-ray microanalysis. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Springer; 2003. p. 499–509 [Chapter 10].

[288] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., Joy, D.C. (2018). Trace Analysis by SEM/EDS. In: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, New York, NY. <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-</u>9 21 pp 341–357.

[289] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., Joy, D.C. (2018). Low Beam Energy X-Ray Microanalysis. In: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, New York, NY. <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_22</u>.

[290] A. Iliadi, T. Eliades, N. Silikas, G. Eliades, Development and testing of novel bisphenol A-free adhesives for lingual fixed retainer bonding, Eur J Orthod 39(1) (2017) 1-8.

[291] S.N. Papageorgiou, G. Polychronis, N. Panayi, S. Zinelis, T. Eliades, New aesthetic in-house 3D-printed brackets: proof of concept and fundamental mechanical properties, Prog Orthod 23(1) (2022) 6.

[292] V. Diener, G. Polychronis, J. Erb, S. Zinelis, T. Eliades, Surface, Microstructural, and Mechanical Characterization of Prefabricated Pediatric Zirconia Crowns, Materials (Basel) 12(20) (2019).

[293] T. Niem, S. Gonschorek, B. Wöstmann, New method to differentiate surface damping behavior and stress absorption capacities of common CAD/CAM restorative materials, Dent Mater 37(4) (2021) e213-e230.

[294] M. Rosentritt, S. Hahnel, S. Schneider-Feyrer, T. Strasser, A. Schmid, Martens Hardness of CAD/CAM Resin-Based Composites. Appl. Sci. 2022, 12, 7698.

[295] M.A. Hassan, S. Zinelis, M. Hersberger-Zurfluh, T. Eliades, Creep, Hardness, and Elastic Modulus of Lingual Fixed Retainers Adhesives, Materials (Basel) 12(4) (2019).

[296] V. Diener, S. Zinelis, T. Eliades, Water-induced Effects on the Hardness and Modulus of Contemporary Sealants Derived from Instrumented Indentation Testing (IIT), J Contemp Dent Pract 20(6) (2019) 653-656.

[297] J.D.o.m.p.b.i.i.M. Menčík, 19–29 (2007).

[298] T. Eliades, A. Kakaboura, G. Eliades, T.G. Bradley, Comparison of enamel colour changes associated with orthodontic bonding using two different adhesives, Eur J Orthod 23(1) (2001) 85-90.

[299] E. Eldwakhly, D.R.M. Ahmed, M. Soliman, M.M. Abbas, W. Badrawy, Color and translucency stability of novel restorative CAD/CAM materials, Dent Med Probl 56(4) (2019) 349-356.

[300] M.H.D. Al Wadei, Comparison of the Degree of Staining of Computer-Aided Design-Computer-Aided Manufacture (CAD-CAM) Ceramic Veneers by Green Tea, Coffee, and Coca-Cola Using a Digital Spectrophotometer, Med Sci Monit 29 (2023) e939341.

[301] E.S. Palla, E. Kontonasaki, N. Kantiranis, L. Papadopoulou, T. Zorba, K.M. Paraskevopoulos, P. Koidis, Color stability of lithium disilicate ceramics after aging and immersion in common beverages, J Prosthet Dent 119(4) (2018) 632-642.

[302] E.G. Mota, L.N. Smidt, L.M. Fracasso, L.H. Burnett, Jr., A.M. Spohr, The effect of milling and postmilling procedures on the surface roughness of CAD/CAM materials, J Esthet Restor Dent 29(6) (2017) 450-458.

[303] G. Alp, M.G. Subasi, W.M. Johnston, B. Yilmaz, Effect of surface treatments and coffee thermocycling on the color and translucency of CAD-CAM monolithic glass-ceramic, J Prosthet Dent 120(2) (2018) 263-268.

[304] A. Liebermann, S. Spintzyk, M. Reymus, E. Schweizer, B. Stawarczyk, Nine prophylactic polishing pastes: impact on discoloration, gloss, and surface properties of a CAD/CAM resin composite, Clin Oral Investig 23(1) (2019) 327-335.

[305] N. Şen, B. Tuncelli, G. Göller, Surface deterioration of monolithic CAD/CAM restorative materials after artificial abrasive toothbrushing, J Adv Prosthodont 10(4) (2018) 271-278.

[306] T. Sugiyama, A. Kameyama, T. Enokuchi, A. Haruyama, A. Chiba, S. Sugiyama, M. Hosaka, T. Takahashi, Effect of professional dental prophylaxis on the surface gloss and roughness of CAD/CAM restorative materials, J Clin Exp Dent 9(6) (2017) e772-e778.

[307] S.S. Al-Angari, S. Meaigel, N. Almayouf, S. Quwayhis, A. Aldahash, N.S. Al-Angari, The Effects of a coffee beverage and whitening systems on surface roughness and gloss of CAD/CAM lithium disilicate glass ceramics, J Appl Biomater Funct Mater 19 (2021) 22808000211058866.

[308] H. Lu, L.B. Roeder, L. Lei, J.M. Powers, Effect of surface roughness on stain resistance of dental resin composites, J Esthet Restor Dent 17(2) (2005) 102-8; discussion 109.

[309] M.A. Ruivo, R.R. Pacheco, M. Sebold, M. Giannini, Surface roughness and filler particles characterization of resin-based composites, Microsc Res Tech 82(10) (2019) 1756-1767.

[310] N.S. Ereifej, Y.G. Oweis, G. Eliades, The effect of polishing technique on 3-D surface roughness and gloss of dental restorative resin composites, Oper Dent 38(1) (2013) E1-12.

[311] L. St-Pierre, C. Martel, H. Crépeau, M.A. Vargas, Influence of Polishing Systems on Surface Roughness of Composite Resins: Polishability of Composite Resins, Oper Dent 44(3) (2019) E122-e132.

[312] D. Kara, N. Tekçe, S. Fidan, M. Demirci, S. Tuncer, S. Balcı, The Effects of Various Polishing Procedures on Surface Topography of CAD/CAM Resin Restoratives, J Prosthodont 30(6) (2021) 481-489.

[313] G.B. Camacho, D. Vinha, H. Panzeri, T. Nonaka, M. Gonçalves, Surface roughness of a dental ceramic after polishing with different vehicles and diamond pastes, Braz Dent J 17(3) (2006) 191-4.

[314] D. Awad, B. Stawarczyk, A. Liebermann, N. Ilie, Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness, J Prosthet Dent 113(6) (2015) 534-40.

[315] M. Matzinger, S. Hahnel, V. Preis, M. Rosentritt, Polishing effects and wear performance of chairside CAD/CAM materials, Clin Oral Investig 23(2) (2019) 725-737. [316] L. Porojan, R.D. Vasiliu, M.I. Bîrdeanu, S.D. Porojan, Surface Characterisation of Dental Resin Composites Related to Conditioning and Finishing, Polymers (Basel) 13(23) (2021).

[317] D.J. Fasbinder, G.F. Neiva, Surface Evaluation of Polishing Techniques for New Resilient CAD/CAM Restorative Materials, J Esthet Restor Dent 28(1) (2016) 56-66.

[318] A. Petropoulou, M. Dimitriadi, S. Zinelis, A. Sarafianou, G. Eliades, Surface Characteristics and Color Stability of Gingiva-Colored Resin Composites, Materials (Basel) 13(11) (2020).

[319] A.K. Papadopoulou, A. Cantele, G. Polychronis, S. Zinelis, T. Eliades, Changes in Roughness and Mechanical Properties of Invisalign([®]) Appliances after One- and Two-Weeks Use, Materials (Basel) 12(15) (2019).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός

Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν ο χαρακτηρισμός της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης και των μηχανικών ιδιοτήτων σύγχρονων σύνθετων πολυμερών υλικών CAD/CAM που χρησιμοποιούνται για προσθετικές αποκαταστάσεις καθώς και η αξιολόγηση της επίδρασης των διαδικασιών γήρανσης στο χρώμα, τη στιλπνότητα και την τραχύτητα της επιφάνειας αυτών των υλικών.

Υλικά και Μέθοδοι

Έξι CAD/CAM υλικά σύνθετης ρητίνης [Brilliant CRIOS (Coltene Whaledent AG), Cerasmart (GC), Lava Ultimate (3M ESPE), Tetric CAD (Ivoclar Vivadent), Shofu Block HC (Shofu), Grandio Blocs (VOCO GmbH)] και ένα υλικό διπυριτικού λιθίου [IPS e.max CAD, Ivoclar Vivadent] χρησιμοποιήθηκαν.

Τα δοκίμια διπυριτικού λιθίου αφού επεξεργάσθηκαν αρχικά στην ενδιάμεση κρυσταλλική τους φάση (blue state), τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο πορσελάνης (Programat[®] CS, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) για την όπτηση και πυρηνοποίηση των κρυστάλλων διπυριτικού λιθίου σε ειδικό πρόγραμμα όπως ορίζεται από τον κατασκευαστή, 20 έως 25 min σε θερμοκρασία 840°C. Για τους σκοπούς της μελέτης πραγματοποιήθηκαν δύο επιμέρους πειράματα:

1. Δέκα ορθογώνια μπλοκ απόχρωσης A2, υψηλής ημιδιαφάνειας (high translucency, HT) μεγέθους 14 (size 14, με διαστάσεις 14 X 12 X 18 mm) από κάθε υλικό χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων. Τα δοκίμια λειάνθηκαν με χαρτιά SiC με μέγεθος κόκκου έως 4000 grit και πάστα λείανσης αλουμίνας 1 μm (Buehler, Lake Bluff, III) σε μηχανή μεταλλογραφικής λείανσης (Dap-V, Struers, Ballerup, Denmark) με συνεχή καταιονισμό νερού. Εννιά δοκίμια από κάθε υλικό υποβλήθηκαν σε δοκιμή σκληρομέτρησης ελεγχόμενης φόρτισης / βάθους διείσδυσης (Instrumented Indentation Testing, IIT)]] με τη βοήθεια αναλυτικής συσκευής (ZHU0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany) με σκοπό τη μέτρηση της σκληρότητας Martens [Martens Hardness, (HM)], του μέτρου ελαστικότητας [Indentation Elastic Modulus (E_{IT})], και των δεικτών ελαστικότητας [Elastic Index (η_{IT})] και ερπυσμού [Indentation Creep (C_{IT}) σύμφωνα με το ISO 14577-1. Από τη μέτρηση του μήκους της διαγώνιου του εντυπώματος με οπτικά μέσα υπολογίσθηκε η σκληρότητα Vickers (Vickers Hardness, HV) χρησιμοποιώντας 10Χ ονομαστική μεγέθυνση. Τα αποτελέσματα των ΗΜ, Ειτ, ηιτ, ΗV και Cιτ ελέγχθηκαν με μονόπλευρη ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) και δοκιμασίες πολλαπλής σύγκρισης Tukey post hoc για κάθε παράμετρο με εξαρτημένη

μεταβλητή την τιμή των παραμέτρων για να εξετασθεί εάν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές των παραμέτρων μεταξύ των διαφορετικών υλικών (α=0,05). Πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των διαφορετικών παραμέτρων - μηχανικών ιδιοτήτων εξετάσθηκαν με τη δοκιμασία συσχέτισης Spearman (Spearman's correlation test) (α=0,01). Ένα δοκίμιο κάθε υλικού υποβλήθηκε σε Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)/ Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-X (EDX).

2. Τριάντα ορθογώνια δοκίμια (14 mm X 10 mm X 10 mm) για κάθε υλικό κατασκευάσθηκαν με τη χρήση μηχανής υγρής κοπής (DGSHAPE DWX-42 W, Roland DG Corporation, Shizuoka-ken, Ιαπωνία). Τα δοκίμια λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών για κάθε υλικό. Όλα τα δοκίμια καθαρίσθηκαν και αποθηκεύθηκαν σε απεσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Δέκα δοκίμια από κάθε υλικό υποβλήθηκαν σε μία από τις ακόλουθες τεχνικές γήρανσης· Gr₁: Εμβύθιση σε καφέ (30 ημέρες, 37°C), Gr₂: Υδροθερμική ανακύκλωση (5000 κύκλοι, 5-55°C σύμφωνα με το ISO TR 11450), Gr₃: Φωτογήρανση σε ειδική συσκευή (Suntest CPS plus, Atlas material testing technology, Gelnhausen, Germany) εφαρμόζοντας 300-800 nm μήκος κύματος, 765 W/m² ακτινοβολία, 64800 kJ/m² ημερήσια έκθεση σε ακτινοβολία, 37°C θερμοκρασία θαλάμου και συνολική ενέργεια 150000 kJ/m².

Οι μεταβολές του χρώματος (ΔΕ*_{ab}) και των χρωματικών παραμέτρων L*,α* και b* μετά τη γήρανση υπολογίσθηκαν με τη βοήθεια χρωματόμετρου σύμφωνα με το ISO/TR 28642:2016. Οι μεταβολές των τιμών στιλπνότητας και των παραμέτρων επιφανειακής τραχύτητας (Sa, Sz, Sq, Sc, Sv, Str, Sdr) υπολογίσθηκαν, καθώς και οι χρωματικές διαφορές ΔΕ*_{ab} των υλικών πριν την γήρανση και της απόχρωσης A2 του χρωματολογίου Vita Classical.

Δοκιμασίες Kruskal-Wallis, δοκιμασίες t-test για παρατηρήσεις κατά ζεύγη, one-way ANOVA και Bonferroni post-hoc δοκιμασίες χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική ανάλυση (α=0, 05). Το όριο αντιληπτών μεταβολών 50:50% (PT perceptibility threshold) με τιμή ΔE^*_{ab} =1,2 και το όριο αποδεκτών μεταβολών 50:50% (AT, acceptability threshold) με τιμή ΔE^*_{ab} =2,7 χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των παρατηρούμενων χρωματικών μεταβολών.

Αποτελέσματα

 Οι εικόνες ΒΕ και η ανάλυση ΕDX έδειξαν διαφορές στο μέγεθος, στο σχήμα και το είδος των ενισχυτικών ουσιών καθώς και στη στοιχειακή σύνθεση μεταξύ των υλικών. Στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν μεταξύ των υλικών για όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν (p<0,05). Το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες τιμές HM (4302±135 N/mm²), HV (586±12) και E_{IT} (101±5 GPa) και σημαντικά χαμηλότερο δείκτη ερπυσμού C_{IT} (2,1±0,2%) από όλες τις σύνθετες ρητίνες. Μεταξύ των συνθέτων ρητινών, το Grandio Blocs είχε σημαντικά υψηλότερες τιμές HM (953±7 N/mm²), HV (136±1) και E_{IT} (23±1 GPa) ακολουθούμενο από το Lava Ultimate (HM=674±25 N/mm², HV=105±1 2, E_{IT}=15±1 GPa). Ο δείκτης ελαστικότητας κυμαινόταν από 41% έως 52%, με το Shofu Block να παρουσιάζει τις σημαντικά υψηλότερες τιμές η_{IT} (52 ± 1%). Το Cerasmart είχε την υψηλότερη τιμή C_{IT} (8,4±0,1) με στατιστικά σημαντική διαφορά με όλα τα υλικά που εξετάσθηκαν, ενώ το διπυριτικό λίθιο EC παρουσίασε τη χαμηλότερη τιμή (C_{IT} =2,1±0,2). Όλες οι μηχανικές ιδιότητες που εξετάσθηκαν παρουσίασαν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ τους, εκτός από το δείκτη ελαστικότητας η_{IT}.

2. Οι αλλαγές χρώματος ΔΕ*_{ab} κυμαίνονταν από 3,03 έως 4,41 μετά την εμβύθιση σε καφέ, από 1,33 έως 2,55 μετά την υδροθερμική ανακύκλωση και από 1,02 έως 2,75 μετά τη φωτογήρανση. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις τιμές ΔΕ*_{ab} μεταξύ των υλικών μετά από την εμβύθιση σε καφέ και την υδροθερμική ανακύκλωση (p>0,05). Μη αποδεκτές χρωματικές διαφορές (ΔΕ*_{ab}>2,7) βρέθηκαν μεταξύ όλων των υλικών πριν από τη γήρανση και της απόχρωσης Α2 του χρωματολογίου Vita Classical.

Οι μεταβολές στιλπνότητας κυμαίνονταν από -9,48 έως -1,6 GU μετά την εμβύθιση στον καφέ, από -7,9 έως 0,1 GU μετά την υδροθερμική ανακύκλωση και από -6,78 έως 0,5 μετά τη φωτογήρανση. Το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες αλλαγές στιλπνότητας από τα υλικά σύνθετης ρητίνης που χρησιμοποιήθηκαν. Μεταξύ των σύνθετων ρητινών δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις μεταβολές σε καμία από τις τρεις ομάδες γήρανσης (p>0,05). Το υλικό Tetric CAD παρουσίασε τη σημαντικά χαμηλότερη στιλπνότητα και τις σημαντικά υψηλότερες τιμές επιφανειακής τραχύτητας πριν τη γήρανση.

Οι μεταβολές επιφανειακής τραχύτητας των υλικών που μελετήθηκαν παρουσίασαν το ακόλουθο εύρος τιμών· [ΔSa (nm)]: Gr₁: -23 έως 41, Gr₂: -23 έως 16, Gr₃: -22 έως 96, [ΔSq (nm)]: Gr₁: -31 έως 55, Gr₂: -34 έως 65, Gr₃: -28 έως 172, [ΔSz (nm)]: Gr₁: -757 έως 1819, Gr₂: -87 έως 1088, Gr₃: -540 έως 1479, [ΔSc (μ m³/ μ m²)]: Gr₁: -0,04 έως -0,06, Gr₂: -0,04 έως 0,04, Gr₃: -0,05 έως 0,13, [ΔSv (nm³/nm²)]: Gr₁: -2,4 έως 6,4, Gr₂:-2,3 έως 0,9, Gr₃: -0,6 έως 25,5, [ΔStr (μ m)]: Gr₁: -0,046 έως 0,121, Gr₂: -0,148 έως 0,050, Gr₃: -0,15 έως 0,12, [ΔSdr (%)]: Gr₁: -0,79 έως 0,59, Gr₂: -0,34 έως 0,67, Gr₃: -0,19 έως 1,15.

Με εξαίρεση τη στιλπνότητα μετά τη φωτογήρανση, οι διαδικασίες γήρανσης προκάλεσαν στατιστικά σημαντικές μεταβολές των τιμών στιλπνότητας και επιφανειακής τραχύτητας σε σχέση με τις αρχικές τιμές.

Συμπεράσματα

- Η ανάλυση SEM-EDX έδειξε διαφορές στη μικροδομή και τη στοιχειακή σύνθεση των CAD/CAM υλικών. Όλα τα υλικά που μελετήθηκαν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές τους ιδιότητες που μπορεί να συνεπάγονται διαφορές στην κλινική τους συμπεριφορά. Το διπυριτικό λίθιο παρουσίασε καλύτερο συνδυασμό σκληρότητας, μέτρου ελαστικότητας και δείκτη ερπυσμού από όλα τα πολυμερή υλικά της μελέτης. Μεταξύ των συνθέτων ρητινών που εξετάσθηκαν, υλικά με αυξημένο ποσοστό ενισχυτικών ουσιών, όπως το Grandio Blocs και το Lava Ultimate παρουσίασαν τον πιο ευνοϊκό συνδυασμό σκληρότητας, μέτρου ελαστικότητας και δείκτη ερπυσμού υποδεικνύοντας ότι αυτά τα υλικά μπορεί να έχουν καλύτερη κλινική απόδοση υπό συνθήκες ενδοστοματικής φόρτισης. Με εξαίρεση το δείκτη ελαστικότητας η_{ιτ}, οι μηχανικές ιδιότητες που εξετάσθηκαν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ τους.
- 2. Οι διαδικασίες γήρανσης προκάλεσαν αντιληπτές αλλά αποδεκτές χρωματικές αλλαγές, ενώ δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη σταθερότητα χρώματος μεταξύ των υλικών μετά από εμβύθιση σε καφέ και υδροθερμική ανακύκλωση. Τα CAD/CAM υλικά παρουσίασαν μικρές αλλά ορατές αλλαγές στιλπνότητας, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών σύνθετης ρητίνης μετά τις διαδικασίες γήρανσης. Οι παράμετροι επιφανειακής τραχύτητας των υλικών CAD/CAM που μελετήθηκαν επηρεάσθηκαν σημαντικά από τη γήρανση, αλλά οι διαδικασίες γήρανσης επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο τα υλικά αυτά.

Οι διαδικασίες γήρανσης επηρέασαν τα υλικά CAD/CAM της μελέτης υποδεικνύοντας ότι αυτά τα υλικά μπορεί να είναι επιρρεπή σε μεταβολές στο χρώμα και την επιφάνειά τους στο στοματικό περιβάλλον που θα μπορούσαν να έχουν αρνητική επίδραση στην αισθητική και τη μακροβιότητα των αποκαταστάσεων. Περισσότερες κλινικές μελέτες απαιτούνται για τη διερεύνηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς αυτών των νεοεισαχθέντων υλικών στην Οδοντιατρική.

ABSTRACT

EVALUATION OF MECHANICAL, OPTICAL AND SURFACE PROPERTIES OF RESIN BASED COMPOSITE MATERIALS USED FOR CAD/CAM PROSTHETIC RESTORATIONS

Objectives

The purpose of this study was the microstructural, elemental and mechanical characterization of contemporary CAD/CAM resin-based composite (RBC) materials used for prosthetic restorations and the assessment of the effect of aging procedures on color, gloss and surface roughness of these materials.

Materials and Methods

Six CAD/CAM RBC materials [Brilliant CRIOS (Coltene Whaledent AG), Cerasmart (GC), Lava Ultimate (3M ESPE), Tetric CAD (Ivoclar Vivadent), Shofu Block HC (Shofu), Grandio Blocs (VOCO GmbH)] and a lithium disilicate material [IPS e.max CAD, Ivoclar Vivadent] were tested. Lithium disilicate specimens were processed in the precrystallized ("blue") state and then they were crystallized for 20 to 25 minutes at a temperature of 840°C in a ceramic furnace approved by the manufacturers without glazing (Programat P510, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). Two independent experiments were performed to address the aims of the study as follows:

- 1. Ten high translucency (HT) A2 shade rectangular blocks (14 X 12 X 18 mm) for each material, after metallographic grinding and polishing under continuous water cooling up to 4000 grit SiC paper and 1 μ m alumina slurry were subjected to Instrumented Indentation Testing (IIT) with the use of a universal hardness testing machine (ZHU0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany). Martens Hardness (HM), Indentation Elastic Modulus (E_{IT}), Elastic (η_{IT}) and Creep indices (C_{IT}) were determined according to formulas provided by ISO 14577. The diagonal length of each indentation was measured and HV was determined. The results of HM, E_{IT} , η_{IT} , HV, and C_{IT} were statistically analyzed by one-way ANOVA and Tukey post hoc test employing the material as a discriminating variable (α =0.05), while the possible correlations were determined by Spearman's correlation test. One specimen from each group was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).
- Thirty rectangular specimens (14 mm X 10 mm X 10 mm) for each material were fabricated with the use of a wet milling machine (DGSHAPE DWX-42 W, Roland DG Corporation, Shizuoka-ken, Japan). The specimens were polished

and finished according to manufacturers' recommendations for each material. All specimens were cleaned and stored in distilled water at room temperature for 24 h. Specimens of each material were randomly divided into three subgoups (n = 10) and each subgroup was subjected to one of the following aging procedures: immersion in coffee solution for 30 days at 37°C (Group 1), water thermocycling for 5000 cycles at 5-55°C according to ISO TR 11450 (Group 2) and photoaging in a light-emitting apparatus operated under the following conditions: 300–800 nm wavelength, 765 W/m² irradiance, 64800 kJ/m² daily radiant exposure, 37 °C chamber temperature and 150000 kJ/m² total energy delivered (Group 3). Changes of color (ΔE^*_{ab}) and color coordinates L*, a* and b* after aging were calculated with a colorimeter according to ISO/TR 28642:2016. Changes in the values of gloss and 3D surface roughness parameters (Sa, Sz, Sq, Sc, Sv, Str, Sdr) after aging were measured. The color differences ΔE^*_{ab} of the seven materials before aging with the A2 Vita Classical Shade guide tab were also calculated. Kruskal-Wallis tests, paired ttests, one-way ANOVA and Bonferroni post-hoc tests were used for statistical analysis (α =0.05). The 50:50% perceptibility threshold (PT) of ΔE^*_{ab} =1.2 and the 50:50% acceptability threshold (AT) of $\Delta E_{ab}^*=2.7$ were used to interpret the results.

Results

- 1. Backscattered Electron images and EDX analysis demonstrated differences in size, shape and type of fillers along with elemental composition among materials tested. Statistically significant differences were identified for all mechanical properties tested. Lithium disilicate showed significantly higher HM (4302±135 N/mm²), HV (586±12) and E_{IT} (101±5 GPa) values and significantly lower C_{IT} (2.1±0.2%) than all resin based composite materials. Among composite materials, Grandio Blocs had the significantly higher HM (953±7 N/mm²), HV (136±1) and E_{IT} (23±1 GPa) followed by Lava Ultimate (HM=674±25 N/mm², HV=105±2, E_{IT}=15±1 GPa). The elastic index ranged from 41% to 52%, with Shofu Block demonstrating the significantly highest η_{IT} (52 ± 1%) values. Cerasmart had a significantly higher C_{IT} value (8.4 ± 0.1%) than all other materials tested, while lithium disilicate had the lower one (C_{IT}=2,1±0,2). Spearman's correlation revealed that all mechanical properties tested exhibited correlations with each other, apart from η_{IT} .
- 2. Color changes ranged from 3.03 to 4.41 after coffee immersion, from 1.33 to 2.55 after thermocycling and from 1.02 to 2.75 after photoaging. No statistically significant differences for ΔE^*_{ab} were found among materials after

coffee immersion and thermocycling (p>0.05). Unacceptable color differences $(\Delta E_{ab}^*>2.7)$ were found between all materials before aging and Vita Classical shade guide A2 tab. Gloss changes ranged from -9.48 to -1.6 GU after coffee immersion, from -7.9 to 0.1 GU after thermocycling and from -6.78 to 0.5 after photoaging. Lithium disilicate had significantly higher gloss changes than all composite materials after aging. No significant differences in gloss changes were found among composite materials after aging (p>0.05). Tetric CAD demonstrated the significantly lower gloss and the higher surface roughness after polishing. Surface roughness alterations of the materials tested presented the following range of values: [Δ Sa (nm)]; Gr₁:-23 to 41, Gr₂:-23 $\dot{\epsilon}\omega$ to 16, Gr₃:-22 to 96, $[\Delta Sq (nm)]$; Gr₁:-31 to 55, Gr₂:-34 to 65, Gr₃:-28 to 172, $[\Delta Sz (nm)]$; Gr₁:-757 to 1819, Gr₂:-87 to 1088, Gr₃: -540 to 1479, $[\Delta Sc (\mu m^3/\mu m^2)]$; Gr₁:-0.04 to -0.06, Gr₂:-0.04 to 0.04, Gr₃:-0.05 to 0.13, [ΔSv (nm³/nm²)]; Gr₁:-2.4 to 6.4, Gr₂:-2.3 to 0.9, Gr₃:-0.6 to 25.5, [ΔStr (μm)]; Gr₁: -0.046 to 0.121, Gr₂:-0.148 to 0.050, Gr₃:-0.15 to 0.12, [ΔSdr (%)]; Gr₁:-0.79 to 0.59, Gr₂:-0.34 to 0.67, Gr₃:-0.19 to 1.15. Apart from gloss after thermocycling, aging procedures caused significant alteration of gloss and surface roughness parameters from baseline levels.

Conclusions

- 1. SEM-EDX analysis demonstrated differences in microstructure and elemental composition of CAD/CAM materials tested. All materials tested demonstrated significant differences in their mechanical properties and thus differences in their clinical performance may be anticipated. Lithium disilicate had a better combination of hardness, elastic modulus and creep than all resin-based composites tested. Among RBCs tested, materials with increased filler loading, such as GB and LU had the most favorable combination of hardness, elastic modulus and creep index indicating that these materials may have better clinical performance under intraoral loading conditions. All mechanical properties tested exhibited significant correlations with each other, apart from $\eta_{\rm IT}$.
- 2. Aging procedures caused perceptible but acceptable color changes, while no significant differences in color stability were found among materials after coffee immersion and thermocycling. CAD/CAM materials demonstrated small but visible gloss changes, with no significant differences among composite materials after aging procedures. Surface roughness parameters of the tested CAD/CAM materials were significantly affected by aging, but aging procedures influenced materials differently.

3. Aging procedures affected the CAD/CAM materials tested indicating that these materials may be prone to color and surface alterations in the oral environment that could compromise the esthetics and the longevity of the restorations. Clinical studies are needed to investigate the long-term behavior of these newly introduced materials.