

ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ

Αξιολόγηση της επίδρασης της γήρανσης στην αντοχή συγκόλλησης της ζirkονίας μετά από διαφορετικές επεξεργασίες καθαρισμού της επιφάνειας

Δημήτρης Κολοβός

ΑΘΗΝΑ 2022

Επιβλέπων Καθηγητής για την εκπόνηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας κ.
Σπυρίδων Σιλβέστρος

Τριμελής Επιτροπή για την Αξιολόγηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας:

1. κ. Σπυρίδων Σιλβέστρος
2. κ. Γεώργιος Παπαβασιλείου
3. κα. Φώφη Καμποσιώρα

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Οφείλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, προς τον επιβλέποντα της εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή Σιλβέστρο Σπύρο, για την καθοδήγησή του, και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε σε κάθε στάδιο εκπόνησης της διατριβής μου. Επίσης, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. κ. Παπαβασιλείου Γιώργο για την βοήθεια του στην προσπέραση κάθε σκοπέλου σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Χωρίς τη συμπαράσταση και συνεχή βοήθειά τους, η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου Νίκο και Δήμητρα για την διαρκή τους αφοσίωση στην εξέλιξη μου και για όσα απλόχερα μου προσέφεραν προς εκπλήρωση κάθε στόχου που έθεσα. Ακόμα, ευχαριστώ τη Σύζυγο μου Αναστασία και τον αδερφό μου Γιώργη για την κατανόηση και συμπαράσταση που έδειξαν ολόκληρη την περίοδο των μεταπτυχιακών αυτών σπουδών. Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον συνέταιρο μου κ. Δημήτρη Πάλλη για τη βοήθεια του, τη στήριξη του και την άψογη συνεργασία του στα χρόνια των μεταπτυχιακών σπουδών μας, τα επόμενα που ήρθαν και τα καλύτερα που έρχονται.

Η παρούσα Διπλωματική εργασία αφιερώνεται στο Μαράκι μου.

Περιεχόμενα	
Ευχαριστίες	3
Περίληψη	6
Αγγλική Περίληψη	8
A Γενικό Μέρος	
A.1 Εισαγωγή	9
A.2 Ιστορική αναδρομή	9
A.3.1 Ορισμός Ζιρκονίου	10
A.3.2 Ορισμός Διοξειδίου του Ζιρκονίου (Ζιρκονία)	10
A.4 Ζιρκονία – Κρυσταλλική δομή, διάγραμμα φάσεων	11
A.4.1 Οξείδια σταθεροποίησης φάσεων	12
A.4.2 Μορφές ενισχυμένης Ζιρκονίας από μετατροπή φάσης	12
A.4.3 Μερικώς σταθεροποιημένη Ζιρκονία (PSZ)	12
A.5.1 Φυσικές ιδιότητες μερικώς σταθεροποιημένης Ζιρκονίας (PSZ)	13
A.5.2 Χημικές ιδιότητες Ζιρκονίας	13
A.5.3 Μετασχηματισμός φάσεων	14
A.5.4 Γήρανση-Οξείδωση Ζιρκονίας	15
A.5.5 Οπτικές ιδιότητες Ζιρκονίας	16
A.5.6 Μηχανικές ιδιότητες Ζιρκονίας	16
A.6 Ζιρκονία στην Οδοντιατρική	16
A.7.1 Επεξεργασία επιφάνειας Ζιρκονίας για συγκόλληση	18
A.7.2 Σιλάνια ως χημικός παράγοντας επεξεργασίας επιφάνειας της Ζιρκονίας	18
A.7.3 Μηχανική επεξεργασία επιφάνειας για συγκόλληση	19
A.7.4 Ενεργοποιητές μετάλλων και MDPs	20
A.7.5 Καθαρισμός της επιφάνειας από την επιμόλυνση σάλιου	21
B Ειδικό Μέρος	
B. 1 Σκοπός	23
B. 2 Μηδενική υπόθεση	23
B. 3 Μέθοδος και υλικά	23

Γ	Στατιστική Ανάλυση	
Γ.1	Ανάλυση Διακύμανσης (one-way ANOVA) ...	27
Γ.2	Προϋποθέσεις (Assumptions)	27
Γ.3	Σχεδιασμός στατιστικής ανάλυσης αποτελεσμάτων	28
Γ.4	Αποτελέσματα	28
Γ.4.1	Περιγραφικά μέτρα (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, διάμεσος)	28
Γ.4.2	Γραφική απεικόνιση	29
Γ.5	Έλεγχος κανονικότητας	30
Γ.5.1	Γραφήματα Q-Q (quantile-quantile plots)	30
Γ.5.2	Έλεγχος Shapiro Wilk	32
Γ.5.3	Έλεγχος ομοιογένειας της διακύμανσης	32
Γ.5.4	Σχεδιασμός στατιστικής ανάλυσης αποτελεσμάτων με τη χρήση μη παραμετρικής μεθόδου	32
Γ.6	ANOVA ...	32
Γ.6.1	ANOVA (all measurements included)	32
Γ.6.2	ANOVA (outliers are excluded)	33
Γ.6.3	Kruskal Wallis Test ...	33
Γ.7	Post hoc έλεγχος ...	33
Δ	Συζήτηση	35
Ε	Συμπεράσματα	38
	Βιβλιογραφία	39

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εισαγωγή

Τα κεραμικά με βάση τη ζirkονία, ιδίως τα πολυκρυσταλλικά τετραγωνικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (Y-TZP), είναι τα πιο εκτενώς μελετημένα στην οδοντιατρική. Η επιβίωση των αποκαταστάσεων Y-TZP εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από την ανθεκτικότητα της διεπιφάνειας, μεταξύ της αποκατάστασης και του δοντιού, η οποία αποτελεί τον πιο αδύναμο κρίκο αυτών των αποκαταστάσεων. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία και τον καθαρισμό της εσωτερικής επιφάνειας της αποκατάστασης πριν από τη συγκόλληση.

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση της επίδρασης της γήρανσης στην αντοχή της συγκόλλησης μετά από διαφορετικές επεξεργασίες καθαρισμού της επιφάνειας ζirkονίας .

Υλικά και μέθοδοι

Πρώτη φάση: Κατασκευάστηκαν 30 δοκίμια με την ενσωμάτωση των ράβδων ζirkονίας σε κυλινδρικές προσαρμοσμένες μήτρες ακρυλικής ρητίνης. Στη συνέχεια οι δίσκοι εμβαπτίστηκαν σε φρέσκο ανθρώπινο σάλιο για 60 s.

Δεύτερη φάση: 10 δείγματα καθαρίστηκαν με καταιονισμό νερού (CG), 10 δείγματα όμοια με τα προηγούμενα καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων(UL), 10 ακόμη δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διάλυμα καθαρισμού Ivoclean(IV). Όλα τα δοκίμια συγκολλήθηκαν με SpeedCem Plus.

Τρίτη φάση :Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε 500 κύκλους thermocycling από 5ο C έως 55ο C σύμφωνα με το πρότυπο ISO 11405:2003.

Τέταρτη φάση: Μετά τη θερμική κόπωση των δοκιμίων διενεργήθηκε δοκιμή αντοχής του δεσμού συγκόλλησης σε διαμητικές τάσεις στο Tensometer 10, Monsanto , (ικανότητα 10kN, 1.000 kgf/2200lbf) Part No. TC914

Αποτελέσματα

Η επίδραση του καθαριστικού παράγοντα στην αντοχή δεσμού μεταξύ ζirkονίας και ρητινώδους κόνιας ήταν στατιστικά σημαντική . Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με τον παράγοντα Ivoclean παρουσίασαν την υψηλότερη αντοχή συγκόλλησης.

Συμπέρασμα

Ο επιφανειακός καθαρισμός των αποκαταστάσεων ζirkονίας μετά από κλινική δοκιμή με το Ivoclean φαίνεται να είναι μια αξιόπιστη μέθοδος που δίνει υψηλότερη αντοχή δεσμού από άλλες προτεινόμενες μεθόδους στη βιβλιογραφία.

ABSTRACT

Introduction

Zirconia-based ceramics, especially yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) are the most extensively studied ones in dentistry. The survival of Y-TZP restorations relies, among other aspects, on the durability of the interface, between the restoration and the tooth which is the weakest link of these restorations. Several methods have been proposed for the pre-cementation treatment and cleaning of the restoration's interior surface.

Aim

The aim of this study was to evaluate the effect of ageing on the bonding strength after different zirconia surface cleaning treatments.

Materials and Methods

phase one: 30 specimens were fabricated by embedding the zirconia ingots in cylindrical customized acrylic resin matrices. Thereafter the discs were immersed in fresh human saliva for 60 s.

phase two: 10 specimens were cleaned with water-spray rinsing (CG), 10 specimens identical to the previous ones were cleaned in an ultrasonic bath (UL), 10 more specimens were treated with Ivoclean cleaning solution(IV). All specimens were bonded with SpeedCem Plus.

phase three: The specimens underwent 500 cycles of thermocycling from 5° C to 55° C according to ISO 11405:2003.

phase four: After thermocycling a shear bond strength test was performed in the Tensometer 10, Monsanto , (Capacity 10kN, 1.000 kgf/2200lbf) Part No. TC914

Results

The effect of the cleaning agent on the bond strength between zirconia and composite resin was statistically significant . The specimens treated with agent Ivoclean showed the highest bond strength.

Conclusion

Surface cleaning of Zirconia restorations after clinical trial with Ivoclean seems to be a reliable method that gives a higher bond strength than other proposed methods in the literature.

A Γενικό Μέρος

A.1 Εισαγωγή

Με την πάροδο των ετών και την ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν επέλθει σημαντικές αλλαγές στο χώρο της οδοντιατρικής επιστήμης. Η πρόοδος της έρευνας στον τομέα των οδοντιατρικών βιολικών σε συνδυασμό με τη διαρκή ανάγκη και απαίτηση των ανθρώπων για βιολικά συνεχώς πιο αισθητικά έχουν οδηγήσει σε εμφάνιση στην αγορά νέων υλικών όπως η ζirkονία. Η ζirkονία πριν την είσοδό της στην οδοντιατρική πραγματικότητα έχει χρησιμοποιηθεί για χρόνια στο πεδίο της ορθοπεδικής (1).

Η χρήση της ζirkονίας στην οδοντιατρική εντάσσεται στα κεραμικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες στην οδοντική και επιεμφυτευματική προσθετική. Τα κεραμικά υλικά πλεονεκτούν έναντι των κλασσικών μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων όσον αφορά την αισθητική απόδοση και τη μίμηση του φυσικού δοντιού καθώς δεν φέρουν μεταλλικό πυρήνα. Σημαντικό, όμως, μειονέκτημα των ολοκεραμικών υλικών αποτελεί η μειωμένη αντοχή τους στην θραύση παρά τις πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις στην σύστασή τους οι οποίες έχουν επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια (2). Η ζirkονία έρχεται να περιορίσει το τελευταίο πρόβλημα στην χρήση των ολοκεραμικών βιολικών στην οδοντιατρική επιστήμη, έχοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογής της.

A.2 Ιστορική Αναδρομή

Το ζirkόνιο ως στοιχείο δεν ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, ήταν όμως τα ορυκτά του τα οποία αναφέρονται ως γιαργκόν και υακινθίτης. Το μέταλλο ζirkόνιο (Zr) προέρχεται από την αραβική λέξη zargon (χρυσό χρώμα), το οποίο με τη σειρά του προέρχεται από δύο περσικές λέξεις: zar (χρυσός) και όπλο (χρώμα). Το μέταλλο διοξείδιο του ζirkονίου (ζirkονία) ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth το 1789 και απομονώθηκε από τον Σουηδό χημικό Jöns Jakob Berzelius, το 1824.

Σήμερα, η ζirkονία χρησιμοποιείται εκτενώς για βιομηχανικούς σκοπούς. Η έρευνα και η ανάπτυξη της ζirkονίας ως βιοϋλικού άρχισαν στα τέλη της δεκαετίας του εξήντα του περασμένου αιώνα, όταν οι Helmer και Driskell δημοσίευσαν την πρώτη εργασία σχετικά με διαφορετικές βιοϊατρικές εφαρμογές της ζirkονίας (3). Από τότε, η έρευνα βασίστηκε στο έργο των Garvie και Nicholson (4), και επικεντρώθηκε στην μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με οξείδια υτρίου (Y-TZP) η οποία εμφανίζει υψηλή βιοσυμβατότητα (5),(6) και βελτιωμένη αντοχή σε θραύση. Σήμερα, τα σύγχρονα

βιοϋλικά ζirkονίας πρέπει να πληρούν τις απαιτήσεις που περιγράφονται από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης, σύμφωνα με το ISO 13556.

Τα κεραμικά ζirkονίας έχουν πολλές διαφορετικές εφαρμογές στη σύγχρονη ιατρική, ωστόσο, η πιο διαδεδομένη εφαρμογή τους είναι η κατασκευή κεφαλών Y-TZP για ολικές αντικαταστάσεις ισχίου (THR) ή ολική αρθροπλαστική ισχίου (THA), που παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Christel (5).

Επιπλέον, με τη συνεχιζόμενη ανάπτυξη των συστημάτων CAD/CAM, η οδοντιατρική έγινε ένα πεδίο με πολλές διαφορετικές εφαρμογές της ζirkονίας (π.χ. ολοκεραμικές στεφάνες, ενδοδοντικοί άξονες, οδοντικά εμφυτεύματα, ορθοδοντικοί μηχανισμοί κ.λπ.).

A.3.1 Ορισμός Ζirkονίου

Το Ζirkόνιο με σύμβολο Zr είναι ένα μεταβατικό μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 40 και βάρος 91,22. Είναι λαμπερό και κατ' εξαίρεση ανθεκτικό στη διάβρωση. Το καθαρό ζirkόνιο υπάρχει σε κρυσταλλική μορφή ως λευκό και μέταλλο και σε άμορφη μορφή ως μπλε-μαύρη σκόνη. Το ζirkόνιο έχει οξύτητα 6,49 g / cm³, σημείο τήξεως 2,128 K (1,855 ° C ή 3,371 ° F) και σημείο βρασμού 4,682 K (4,409 ° C ή 7,968 ° F). Μεταξύ των στοιχείων του φλοιού της γης το ζirkόνιο κατατάσσεται 18ο σε αφθονία, ωστόσο, αυτό το συγκεκριμένο στοιχείο δεν εμφανίζεται στη φύση σε καθαρή κατάσταση αλλά μόνο σε συνδυασμό με πυριτικά οξείδια (ZrO₂ x SiO₂) ή ως ελεύθερο οξείδιο (ZrO₂) (1)(7)(8).

A.3.2 Ορισμός Διοξειδίου του Ζirkονίου (Ζirkονία)

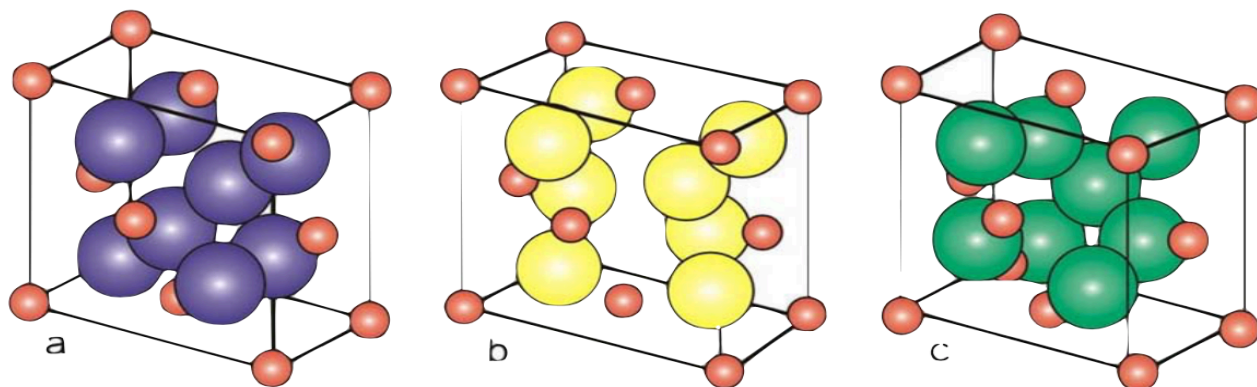
Το διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂), γνωστό ως ζirkονία, είναι ένα λευκό κρυσταλλικό οξείδιο του ζirkονίου. Αν και το καθαρό οξείδιο του ζirkονίου δεν εμφανίζεται από μόνο του στη φύση, το συναντάμε στα ορυκτά βαδελίτη και γαρκόν (ZrSiO₄). Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, έχει μια εξαγωνική κρυσταλλική δομή και σχηματίζει έναν αριθμό ενώσεων όπως άλατα ζirkονικού (ZrO₃-2) και ζirkονύλιο (ZrO + 2). Η ζirkονία λαμβάνεται ως λευκή σκόνη και διαθέτει τόσο όξινες όσο και βασικές ιδιότητες.

A.4 Ζιρκονία – Κρυσταλλική δομή, διάγραμμα φάσεων

Η ζιρκονία εμφανίζει πολυμορφισμό και οι κρύσταλλοί της είναι διατεταγμένοι σε πλέγμα το οποίο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κρυσταλλογραφικές φάσεις: 1) την κυβική (C) με τη μορφή ευθέως πρίσματος με τετράγωνες πλευρές 2) το τετραγωνικό (T) με τη μορφή ευθέως πρίσματος με ορθογώνιες πλευρές και 3) το μονοκλινικό (M) με τη μορφή ενός παραμορφωμένου πρίσματος με παραλληλεπίπεδες πλευρές. Η μορφή του υλικού έχει άμεση σχέση με τις ιδιότητες του υλικού (9).

Η κυβική φάση είναι σταθερή πάνω από 2.370°C και έχει μέτριες μηχανικές ιδιότητες καθώς παρουσιάζει μεγάλα δομικά κενά λόγω της μεγάλης διαφοράς των ακτίνων των ιόντων του πλέγματός της. Η τετραγωνική φάση είναι σταθερή μεταξύ 1.170°C και 2.370°C και επιτρέπει την απόκτηση κεραμικού με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την τελευταία σχηματίζεται η κυβική μορφή. Τέλος, η μονοκλινή φάση είναι σταθερή σε θερμοκρασίες δωματίου έως 1.170°C και παρουσιάζει μειωμένη μηχανική απόδοση σε σχέση με την τετραγωνική μορφή.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η μετατροπή της ζιρκονίας από μια μορφή σε μία άλλη συνεπάγεται και μεταβολή διαστάσεων του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, κατά την μετατροπή από τετραγωνική σε μονοκλινή παρατηρείται αύξηση του όγκου του υλικού κατά 4,5% (10).



Εικ. 1: Κρυσταλλικές μορφές ζιρκονίας α) μονοκλινής β) τετραγωνική γ) κυβική

In vitro Study of the Effectiveness to Fractures of the Aesthetic Fixed Restorations Achieved from Zirconium and Alumina

REV. CHIM. (Bucharest) ♦ 65 ♦ No. 6 ♦ 2014

A.4.1 Οξείδια σταθεροποίησης φάσεων

Η ζirkονία σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε μονοκλινή μορφή έχοντας υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες από την τετραγωνική μορφή. Για να μπορέσει να έχει τις απαιτούμενες ιδιότητες ώστε να ανταποκριθεί σε ιατρική και βιομηχανική χρήση θα πρέπει να σταθεροποιηθεί η τετραγωνική μορφή και σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη στη ζirkονία προσμίξεων – σταθεροποιητών τα πιο συνηθισμένα εκ των οποίων είναι το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) και το τριοξείδιο του υτρίου (Y_2O_3).

A.4.2 Μορφές ενισχυμένης Ζirkονίας από μετατροπή φάσης

Ο όρος αυτός αναφέρεται σε μια ευρεία γκάμα υλικών και μικροδομών, χωριζόμενη σε τρεις κατηγορίες όσον αφορά την περιεκτικότητα του υλικού σε διαφορετικές φάσεις ζirkονίας. Στις δύο πρώτες, το υλικό περιέχει δύο τουλάχιστον φάσεις ζirkονίας με την τετραγωνική να αποτελεί την μικρότερη φάση, ενώ στην τρίτη κατηγορία το υλικό περιλαμβάνει κατά βάση μονοφασική ζirkονία t μορφής (10). Από τις κατηγορίες αυτές, δηλαδή τα κεραμικά ενισχυμένα με ζirkονία, τη μερικώς σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία και την πλήρως σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ερευνητικά και εμπορικά παρουσιάζει η δεύτερη.

A.4.3 Μερικώς σταθεροποιημένη Ζirkονία (PSZ)

Σε αυτά τα κεραμικά η τετραγωνική t-φάση σχηματίζεται σε μήτρα σταθεροποιημένης κυβικής c-φάσης. Για τη σταθεροποίηση αυτή προστίθενται στη μάζα του υλικού οξείδια όπως το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), η μαγνησία (MgO), ή η ύττρια (Y_2O_3) σε συγκεντρώσεις μικρότερες από τις απαιτούμενες για την πλήρη σταθεροποίηση της τετραγωνικής ζirkονίας. Η μικροδομή των υλικών αυτών είναι πολύπλοκη και η t-φάση σχηματίζεται ως ίζημα στο εσωτερικό των κόκκων μέσα σε μήτρα c-σταθεροποιημένης φάσης. Έτσι, τα υλικά αυτά αποτελούν πολυφασικά υλικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περιλαμβάνοντας σε μικρή συγκέντρωση μονοκλινική και τετραγωνική φάση σε υπόστρωμα σταθεροποιημένης κυβικής ζirkονίας (11).

Η PSZ αποτελεί την ανθεκτικότερη μορφή ζirkονίας λόγω των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού (12). Η δομή της στο σύμπλεγμα των κρυστάλλων του υλικού αυτού προσδίδει αυξημένες δυνατότητες αντίδρασης στη διάδοση των μικρορωγμών. Αυτό επιτυγχάνεται καθώς σε αρχικό στάδιο εμφάνισης των ρωγμών προκαλείται μετασχηματισμός φάσης από τετραγωνική σε μονοκλινή στην

περιοχή συνοδευόμενη με αύξηση του όγκου των κρυστάλλων κατά 3-5%, δημιουργώντας έτσι συμπιεστικές τάσεις, κλείνοντας το κενό (12).

Όσο πιο ομοιόμορφη είναι η κατανομή ομοιογενών κρυστάλλων μονοκλινούς φάσης, τόσο καλύτερες μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζει το υλικό (12). Οι μέγιστες τιμές αντοχής εμφανίζονται όταν το κρίσιμο μέσο μέγεθος κόκκων του υλικού είναι μικρότερο από 0,3 μ m (13). Το ποσοστό της τετραγωνικής φάσης που διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία παρασκευής, το ποσοστό του σταθεροποιητή, το μέγεθος των κόκκων καθώς και το βαθμό συμπίεσης που ασκείται σε αυτούς από το πλέγμα (10).

Στην PSZ, σταθεροποιημένη με ύτριο, που χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική επιστήμη σημαντικότερο ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες παίζει το μέγεθος των κόκκων, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται από τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή. Ελάττωση του μεγέθους των κόκκων ή αύξηση της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή μειώνουν το βαθμό μετατροπής των κόκκων από τετραγωνική σε μονοκλινή μορφή. Ωστόσο, δραστική μείωση του μεγέθους των κόκκων κάτω από 0,3 μ m εμποδίζει το μετασχηματισμό φάσεων και συνεπώς οδηγεί σε μικρότερη διαθραυστότητα (13).

Η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία παρουσιάζει αυξημένη σκληρότητα και ανθεκτικότητα όταν η επιφάνειά της είναι λεία. Κύριο ρόλο σε αυτή την ιδιότητα του υλικού παίζει ο μετασχηματισμός φάσης που συμβαίνει κατά την λείανση του υλικού.

A.5.1 Φυσικές ιδιότητες μερικώς σταθεροποιημένης Ζirkονίας (PSZ)

Κύριο ρόλο στις φυσικές ιδιότητες των υλικών αυτών διαδραματίζει ο σταθεροποιητής όσον αφορά το είδος του καθώς και την ποσότητά του. Ένα βασικό χαρακτηριστικό αποτελεί το μεγάλο μέγεθος κόκκων του υλικού αλλά και το πορώδες της δομής τους. Η PSZ εμφανίζει καλή αντίσταση στις θερμικές μεταβολές και είναι ανθεκτικότερη σε αυτές σε σχέση με την πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία λόγω του χαμηλότερου συντελεστή θερμικής διαστολής (12). Η PSZ αποτελεί την ανθεκτικότερη μορφή ζirkονίας και έχει χαρακτηριστεί ως κεραμικό ατσάλι.

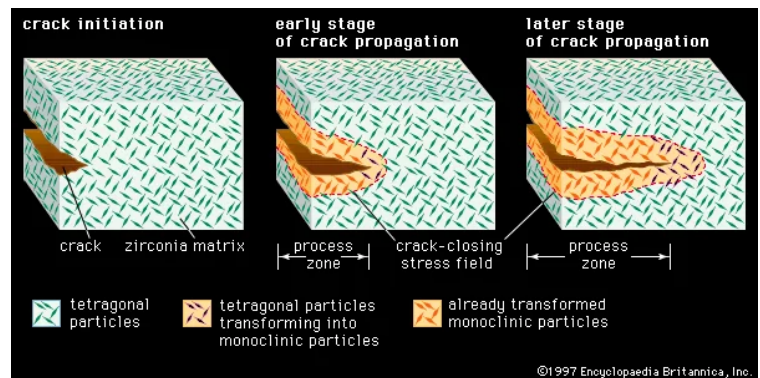
A.5.2 Χημικές ιδιότητες Ζirkονίας

Χημικά όλα τα κεραμικά ζirkονίας εμφανίζουν εξαιρετική σταθερότητα και αντοχή έναντι της διάβρωσης και δεν παρουσιάζουν οποιαδήποτε διάλυση ακόμα σε αλκαλικό περιβάλλον με pH 14 (14).

A.5.3 Μετασχηματισμός φάσεων

Τα Y-TZP κεραμικά χαρακτηρίζονται από την τάση μετασχηματισμού των κρυσταλλικών τους φάσεων, καθώς η τετραγωνική φάση (t) η οποία ορίζεται ως φάση υψηλής ενεργειακής κατάστασης μετασχηματίζεται σε μονοκλινή (m) η οποία ορίζεται ως φάση χαμηλής ενεργειακής κατάστασης. Ο προαναφερόμενος μετασχηματισμός φάσεων (t→m) ενεργοποιείται από την εφαρμογή τάσεων και συνοδεύεται από διαστολή του όγκου του υλικού της τάξης του 4% λόγω του μεγαλύτερου όγκου που καταλαμβάνει η μονοκλινή φάση στη μάζα του σε σύγκριση με την τετραγωνική (15).

Η προσθήκη σταθεροποιητών όπως η υττρία καθιστούν εφικτή τη διατήρηση της τετραγωνικής φάσης σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση προϋπάρχουσας ρωγμής η ογκομετρική διαστολή του υλικού λόγω του μετασχηματισμού (t→m) υπό την επίδραση τάσεων οδηγεί σε σύγκλιση της περιοχής της ρωγμής και εμποδίζει την περαιτέρω εξάπλωσή της, περιορίζοντας έτσι την πιθανότητα αποτυχίας του υλικού λόγω θραύσης (φαινόμενο ενίσχυσης αντοχής λόγω μετασχηματισμού- transformation toughening) (16).



Εικ.2: 1997 Encyclopedia Britannica, Inc.

Παρά το γεγονός ότι στο φαινόμενο μετασχηματισμού αποδίδεται η υψηλή αντοχή στη θραύση των Y-TZP κεραμικών, η ενεργοποίηση αυτού και η επακόλουθη υπέρμετρη ογκομετρική διαστολή του σε κάποιες περιπτώσεις αποτελεί τη σημαντικότερη αιτία αποτυχίας των ολοκεραμικών αποκαταστάσεων των Y-TZP κεραμικών ζirkονίας λόγω θραύσης. Απαραίτητες προϋποθέσεις για την αποφυγή της θραύσης του υλικού είναι τόσο η υψηλή πυκνότητα της τετραγωνικής και μονοκλινούς δομής του, όσο και η αποφυγή της ανεξέλεγκτης ογκομετρικής διαστολής του κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού.

A.5.4 Γήρανση-Οξειδωση Ζιρκονίας

Το φαινόμενο της αποδόμησης των κεραμικών ζιρκονίας σε περιβάλλον υγρασίας ονομάζεται αποδόμηση σε χαμηλή θερμοκρασία (Low Temperature Degradation -LTD) ή «γήρανση» και πρωτοαναφέρθηκε από τους Kobayashi και συν., οι οποίοι παρατήρησαν ότι μια αργή αλλά προοδευτική μετατροπή ορισμένων επιφανειακών μετασταθών τετραγωνικών κόκκων μετασχηματιζόταν σε μονοκλινείς σε περιβάλλον υγρασίας και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (150-400^oC) (17).

Η 'γήρανση' της ζιρκονίας αποτελεί την αρνητική επίπτωση του φαινομένου του μετασχηματισμού της τετραγωνικής της φάσης σε μονοκλινή (18) (19). Πιο συγκεκριμένα, σε περιβάλλον υγρασίας, η επιφάνεια της τετραγωνικής ζιρκονίας μετατρέπεται προοδευτικά στην μονοκλινή της φάση, φαινόμενο που ενώ πραγματοποιείται ταχύτερα στη θερμοκρασία των 250 °C, ωστόσο μπορεί να συμβεί και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (π.χ. in vivo συνθήκες). Αρκετές πειραματικές μελέτες έχουν καταλήξει στο ότι μόρια νερού μπορούν να διαπεράσουν το πλέγμα της ζιρκονίας κατά την έκθεσή του σε υγροσκοπικό περιβάλλον. Η διάχυση των ελεύθερων μορίων νερού στην Y-TZP ζιρκονία διευκολύνεται από την παρουσία αρκετών κενών στο πλέγμα, εξαιτίας του τρισθενούς υττρίου. Η διάχυση του νερού έχει σαν αποτέλεσμα τη συστολή του πλέγματος, με επακόλουθο τη συγκέντρωση εφελκυστικών τάσεων στην επιφάνεια των κόκκων ζιρκονίας, οι οποίες ενεργοποιούν τη διαδικασία μετασχηματισμού. Η μετατροπή $t \rightarrow m$ προκαλεί αύξηση όγκου γύρω από τις ζώνες μετατροπής και μικρορωγμές, οι οποίες διευκολύνουν την πρόσβαση του νερού στη μάζα του υλικού και συνεπώς την προοδευτική επέκταση του φαινομένου στο εσωτερικό του. Οι μικρορωγμές μπορούν να μεγαλώσουν έως ότου προσεγγίσουν μία οριακή διάσταση πέρα από την οποία ξεκινά η αργή διάδοση της θραύσης, οδηγώντας αναπόφευκτα στην τελική θραύση του υλικού.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του φαινομένου αυτού είναι τα ακόλουθα:

- α) το φαινόμενο εμφανίζεται σε ένα κρίσιμο θερμοκρασιακό εύρος 200- 300^oC, και εξαρτάται από το χρόνο,
- β) καταγράφεται πάντα αύξηση του ποσοστού μονοκλινούς φάσης,
- γ) η αποδόμηση/έκπτωση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται με εμφάνιση μικρο- και μακρορωγμών του υλικού,
- δ) το φαινόμενο ξεκινά από την επιφάνεια και επεκτείνεται στη μάζα του υλικού,
- ε) υψηλότερη περιεκτικότητα οξειδίων σταθεροποίησης και μικρότερο μέγεθος κόκκων αυξάνει την

αντίσταση στο μετασχηματισμό,

στ) ο μετασχηματισμός ενισχύεται σε περιβάλλον νερού ή σε ατμό. (20)

Για το ρόλο του νερού στη γήρανση της ζirkονίας έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα. Η αντίδραση των μορίων του νερού με τους δεσμούς Zr-O-Zr στην επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υδροξειδίων του ζirkονίου (Zr-OH). Η δημιουργία των οξειδίων αυτών οδηγεί στην ανάπτυξη τάσεων που διεγείρουν το μετασχηματισμό (21).

Ιδιαίτερη σημασία στη γήρανση των Y-TZP φαίνεται να παίζει η παρουσία έστω και μικρού ποσοστού κυβικής φάσης καθώς οι κρύσταλλοι αυτής της φάσης περιέχουν ποσοστό υτtrίας 6-7% μειώνοντας το ποσοστό της υτtrίας στο 2% (22).

A.5.5 Οπτικές ιδιότητες Ζirkονίας

Τα κεραμικά ζirkονίας λόγω της απουσίας υάλου σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα την οποία παρουσιάζουν έχουν έντονη αδιαφάνεια. Επίσης έχουν υψηλό δείκτη ανάκλασης και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης (23). Το μέγεθος των κόκκων, η κατανομή του μεγέθους των κόκκων, η μέθοδος συμπίεσης και τα πρόσθετα του κάθε υλικού είναι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στις οπτικές ιδιότητες του υλικού (24).

A.5.6 Μηχανικές ιδιότητες Ζirkονίας

Τα κεραμικά ζirkονίας χάρη στην πυκνή δομή τους, την απουσία ατελειών και στους μικροκόκκους που περιέχουν χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη αντοχή και της καλύτερες μηχανικές ιδιότητες ανάμεσα σε όλα τα κεραμικά υλικά (25). Το μέγεθος των κόκκων, η κατανομή του μεγέθους των κόκκων, κρυσταλλική δομή, η καθαρότητα και η πυκνότητα είναι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες της ζirkονίας.

A.6 Ζirkονία στην Οδοντιατρική

Η αυξανόμενη πεποίθηση ότι η οδοντιατρική χωρίς μέταλλα θα αλλάξει το παραδοσιακό φάσμα των αποκαταστατικών μεθόδων πάντα εμποδιζόταν από την εγγενή εύθραυστη φύση των οδοντιατρικών κεραμικών. Ως εκ τούτου, οι ερευνητές και οι κατασκευαστές ανέπτυξαν προηγμένες μεθόδους για την πρόληψη της διάδοσης των ρωγμών εντός της μάζας των κεραμικών υλικών κυρίως με τη χρήση

πολυκρυστάλλων υττρίου-τετραγωνικής ζirkονίας (Y-TZP), κοινώς γνωστής ως ζirkονία (1)(26)(11). Η έλευση των κεραμικών ζirkονίας, σε συνδυασμό με την αλματώδη ανάπτυξη της τεχνολογίας CAD-CAM (computer aided design- computer aided manufacture) , οδήγησε την οδοντιατρική επιστήμη να βιώσει μια νέα πραγματικότητα. Η ερμηνεία αυτής της νέας πραγματικότητας της ζirkονίας θα μπορούσε να οριστεί ως η γενική κλινική εφαρμογή ενός εξαιρετικά βιοσυμβατού κεραμικού υλικού που είναι ανθεκτικό σε μακροχρόνια βάση σε όλες τις θερμικές, χημικές και μηχανικές επιδράσεις του στοματικού περιβάλλοντος σε ένα ευρύ φάσμα οδοντιατρικών αποκαταστάσεων. Κατά την τελευταία δεκαετία, η οδοντιατρική κοινότητα υπήρξε μάρτυρας ενός βιομηχανικού "big bang" όσον αφορά την επεξεργασία ζirkονίας για διάφορες εφαρμογές στην οδοντιατρική (26)(27). Οι τελευταίες εξελίξεις χαρακτηρίστηκαν από μια παγκόσμια προώθηση που δημιούργησε μεγάλες προσδοκίες, αλλά από την άλλη πλευρά, η νέα τεχνολογία φαινόταν να απαιτεί αρκετό χρόνο για να προσαρμοστεί πλήρως στις οδοντιατρικές και οδοντοτεχνικές απαιτήσεις. Η οδοντιατρική επιστήμη διαθέτει ακόμα και σήμερα περιορισμένα κλινικά δεδομένα σχετικά με την αντοχή σε κόπωση, την αποτελεσματικότητα της συγκόλλησης, την απόδοση του χρώματος και τη μακροζωία των αποκαταστάσεων με βάση τη ζirkονία (28).

Σήμερα, οι προσθετικές αποκαταστάσεις ζirkονίας παράγονται με φρεζάρισμα (milling) από ένα συμπαγές μπλοκ υλικού (29), κυρίως για τα κεραμικά Y-TZP, είτε με χρήση ηλεκτροφορητικής απόθεσης (προσθετική τεχνική), ιδίως για τα κεραμικά πολυκρυσταλλικού τετραγωνικού κεραίου (Ce-TZP) (30). Η κοπή των μπλοκ ζirkονίας μπορεί να πραγματοποιηθεί στο στάδιο της μερικής (31) ή της πλήρους πυροσυσσωμάτωσης (29) με τη χρήση κατάλληλων διαμαντιών κοπής υπό ψυκτικό νερό, εάν απαιτείται. Η πλειονότητα των συστημάτων CAD/CAM χρησιμοποιεί μερικώς πυροσυσσωματωμένα κεραμικά Y-TZP, όπου η διαδικασία φρεζαρίσματος εκτελείται με τη χρήση κοπτικών καρβιδίου σε ξηρό περιβάλλον. Κατά το στάδιο του σχεδιασμού, το μέγεθος ενός μελλοντικού, μερικώς πυροσυσσωματωμένου σκελετού διευρύνεται αναλογικά κατά 20% και 25% περίπου σε σχέση με τις αρχικές διαστάσεις, λόγω της συρρίκνωσης που επέρχεται μετά την τελική πυροσυσσωμάτωση (32). Επιπλέον, η κοπή των πλήρως πυροσυσσωματωμένων (HIP) μπλοκ ζirkονίας είναι χρονοβόρα λόγω της αυξημένης σκληρότητας του υλικού, αλλά δεν παρουσιάζει αλλαγές στις διαστάσεις (δηλαδή συρρίκνωση). Η κατεργασία των μερικώς πυροσυσσωματωμένων κεραμικών Y-TZP σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει περιορισμένες επιφανειακές ή σε βάθος βλάβες (δηλ. κενά, ατέλειες, ρωγμές) (33), σε αντίθεση με τη σκληρή κατεργασία των πλήρως πυροσυσσωματωμένων (ή HIP) που μπορεί να προκαλέσει μικρορωγμές (34).

Εφαρμογή βρίσκει σήμερα η ζirkονία στην οδοντιατρική στην κατασκευή ακίνητων προσθετικών αποκαταστάσεων επί δοντιών και εμφυτευμάτων, ενδορριζικών αξόνων, ορθοδοντικών αγκυλίων και οστεοεσωματούμενων εμφυτευμάτων (35).

A.7.1 Επεξεργασία επιφάνειας Ζirkονίας για συγκόλληση

Η ζirkονία ως υλικό διαθέτει υψηλή κρυσταλλικότητα, γεγονός που την αφήνει ανεπηρέαστη από τις περισσότερες εφαρμοζόμενες κατεργασίες επιφανειών προς συγκόλληση στην οδοντιατρική.(36) Η συγκόλληση των αποκαταστάσεων ζirkονίας μπορεί να γίνει τόσο με τη χρήση συμβατικών κονιών όπως και με συγκολλητικές κονίες (37). Οι συμβατικές κονίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς η ζirkονία εμφανίζει υψηλή σκληρότητα και έχει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, οπότε δεν προκύπτει κίνδυνος θραύσης της αποκατάστασης από τη χρήση τους. Παρόλα αυτά η χρήση συμβατικών κονιών συνίσταται να αποφεύγεται λόγω της πιθανής εισρόφησης νερού στα όρια της αποκατάστασης η οποία θα οδηγήσει σε διαστολή της κονίας με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών και την αποτυχία του κεραμικού (38). Η χρήση συγκολλητικών κονιών στηρίζεται στο ότι παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στην διαλυτότητα σε σχέση με τις συμβατικές κονίες όπως επίσης και στο ότι διεισδύουν σε τυχόν ρωγμές που έχουν προκύψει στη μάζα του υλικού από επεξεργασίες της επιφάνειάς του ύστερα από αμμοβολή ή χημική επεξεργασία. Με τη διείσδυση αυτή οι συγκολλητικές κονίες αυξάνουν την αντοχή του κεραμικού δίνοντας έναν πιο ισχυρό δεσμό. (39).

A.7.2 Σιλάνια ως χημικός παράγοντας επεξεργασίας επιφάνειας της ζirkονίας

Τα οργανοσιλάνια είναι μονομερείς χημικές ενώσεις του πυριτίου και έχουν τη δυνατότητα να συνδέσουν μια οργανική φάση με μια ανόργανη. Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο συνδέεται το σιλάνιο σε δυο διαφορετικά υποστρώματα είναι πολύπλοκος. Μετά την υδρόλυση σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων σιλανίων και δημιουργούν ένα ομοιοπολικά συνδεδεμένο μακρομόριο (Siloxane network). Ακολούθως το ειδικό άκρο διαχέεται και συμπολυμερίζεται μέσα στο οργανικό υπόστρωμα του πολυμερούς και το μη ειδικό άκρο συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου μέσω των υδροξυλομάδων του μοριακού στρώματος νερού της ανόργανης επιφάνειας(40) και στη συνέχεια με ομοιοπολικό δεσμό με την αφαίρεσή ενός μορίου νερού. Η σύνδεση στο ανόργανο μέρος βρίσκεται σε μια συνεχή δυναμική ισορροπία με συνεχείς αναδομήσεις και αναγεννήσεις δεσμών. Έτσι δημιουργείται ένας εσωτερικός τασηοθραυστικός μηχανισμός που εξασφαλίζει την ακεραιότητα

του πλέγματος από παραμορφώσεις και εξασφαλίζει αυξημένη αντοχή σε δυνάμεις κάθετες προς την επιφάνεια.

A.7.3 Μηχανική επεξεργασία επιφάνειας για συγκόλληση

Η μηχανική επεξεργασία της επιφάνειας των κεραμικών πριν τη συγκόλληση αποτελεί επιλογή εκλογής στα κεραμικά τα οποία έχουν υψηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας και εμφανίζονται ανθεκτικά στη χημική επεξεργασία. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει με τη χρήση δίσκων τριβής, με κοπτικά διαμάντια ή με αμμοβολή. Η αμμοβολή με τη χρήση οξειδίων αλουμίνιας αποτελεί μία ελεγχόμενη μέθοδο επιφανειακής αδροποίησης. Αρκετές μελέτες συνηγορούν πως η αεραποτριβή αυξάνει την αντοχή των Y-TZP κεραμικών (41)(42). Η μικρομηχανική συγκράτηση ανάμεσα στην επιφάνεια της ζirkονίας και την κονία που επιτυγχάνεται με την αμμοβολή δεν δείχνει να επηρεάζεται από το μέγεθος των κόκκων της αλουμίνιας όταν αυτοί είναι ανάμεσα σε 25 μm και 110 μm (43).

Η αρχική αντοχή του δεσμού που δημιουργείται ύστερα από αμμοβολή με μέγεθος κόκκων 50-250 μm ανάμεσα στη ζirkονία και σύνθετη ρητίνη BisGMA είναι χαμηλή και μάλιστα ελαττώνεται περαιτέρω ύστερα από επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους (44)(45).

Η αμμοβολή της επιφάνειας της ζirkονίας ωστόσο συνοδεύεται και από ορισμένους προβληματισμούς. Κατά την πρόσκρουση των κόκκων στην επιφάνεια του κεραμικού δημιουργούνται μικρορωγμές οι οποίες εν δυνάμει λειτουργούν ως εκκινητές μεγαλύτερων ρωγμών και αποτελούν σημεία μετασχηματισμού της τετραγωνικής φάσης της ζirkονίας σε μονοκλινή, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την αντοχή του υλικού (46)(47). Παρόλο που το ίδιο το υλικό εμφανίζει συμπιεστική τάση στην επιφάνειά του λόγω του μετασχηματισμού φάσης φαίνεται πως αυτή δεν είναι αρκετή για να αντισταθμιστεί η μείωση της αντοχής του (47). Ως λύση για την αποφυγή δημιουργίας ρωγμών έχει προταθεί να γίνεται η αμμοβολή πριν τη σύντηξη της ζirkονίας δηλαδή στην green stage (48). Ακόμα θεωρείται πιο ασφαλές να χρησιμοποιούνται κόκκοι μέχρι 50 μm (49) ή και ακόμη μικρότεροι 30 μm καθώς για τους τελευταίους υπάρχουν μελέτες που συμπεραίνουν πως η χρήση τους μπορεί να αυξήσει την αντοχή του κεραμικού λόγω των συμπιεστικών τάσεων που αναπτύσσονται στην επιφάνειά του (50).

Η προσθήκη σιλανίου δεν δείχνει να αυξάνει την αντοχή δεσμού μεταξύ ζirkονίας και ρητινώδους κονίας καθώς το σιλάνιο δεν συνδέεται με το υλικό της ζirkονίας ελλείψει υαλώδους μήτρας του υλικού αυτού (45).

Ορισμένοι ερευνητές προσπαθώντας να επιτύχουν πιο ισχυρό δεσμό ανάμεσα στη ρητινώδη κονία και τη ζirkονία δημιούργησαν μια πυριτική κάλυψη των κόκκων αλουμίνας ώστε να δημιουργηθεί χημικός δεσμός ανάμεσα στην κονία και τα οξείδια του πυριτίου ύστερα από σιλανοποίηση (51)(52). Τα κυριότερα συστήματα απίτρυξης πυριτιούχου κάλυψης είναι το Rocatec και Co-Jet (3M ESPE, Germany) και το SilJet (Danville, USA).

Η μεγάλη σκληρότητα της επιφάνειας της ζirkονίας δημιουργεί προβλήματα στην επίτευξη μιας ισχυρής και μακροχρόνιας συγκόλλησης (46). Παρόλο που η επίδραση των παραπάνω συστημάτων είναι πολύ επιφανειακή και για μεγαλύτερο βάθος επίδρασης απαιτείται αμμοβολή για παραπάνω χρόνο και σε υψηλότερη πίεση, γεγονός που αυξάνει τη μονοκλινή φάση στην επιφάνεια του υλικού, η συγκέντρωση του πυριτίου στην επιφάνεια αυξάνεται σημαντικά (52) (53).

Μία νεότερη τεχνική ώστε να αυξηθεί το πορώδες της επιφάνειας αποτελεί η SIE (Selective Infiltration Etching) (54) Στην τεχνική SIE ο παράγοντας επικάλυψης -με κύριο στοιχείο το πυρίτιο επικάθεται στην επιφάνεια της ζirkονίας. Διεισδύει μεταξύ των κρυστάλλων ζirkονίας, και στη συνέχεια με έκπλυση με υδροφορικό οξύ επιλεκτικά διαλυτοποιείται, αφήνοντας κενούς χώρους στην επιφάνεια και με αυτόν τον τρόπο αυξάνει το μεταξύ των κόκκων πορώδες της επιφάνειας. Έτσι επιτρέπει καλύτερη διείσδυση και αύξηση της μικρομηχανικής συγκράτησης της κονίας (55).

A.7.4 Ενεργοποιητές μετάλλων και MDPs

Η Ζirkονία ως υλικό λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας της και της έλλειψης υαλώδους φάσης δεν προσβάλλεται από χημικούς αδροποιητικούς παράγοντες.(56) Η φύση της ζirkονίας ως υλικό έρχεται πιο κοντά σε μέταλλο παρά σε κεραμικό. Αυτό οδήγησε πολλούς ερευνητές στο να χρησιμοποιήσουν κατά τη συγκόλληση διάφορα primers μετάλλων του εμπορίου ή MDP το οποίο περιέχεται σε metal primers αλλά και σε διάφορα σκευάσματα ρητινωδών κονιών. Τα περισσότερα είναι σε υγρή μορφή και περιέχουν ένα μονομερές για πολυμερισμό. Η χρήση των ενεργοποιητών μετάλλων φαίνεται να δίνει θετικά αποτελέσματα ακόμη και μετά από υδροθερμική ανακύκλωση στην αντοχή δεσμού με ρητινώδεις κονίες (57)(36) αν και υπάρχουν αμφιβολίες για την υδρολυτική τους σταθερότητα(36). Η παρουσία του MDP (10-methacryloyloxy-decyl-dihydrogen phosphate) στη μάζα της ρητινώδους κονίας αποδίδει ισχυρότερο δεσμό σε σχέση με άλλες ρητινώδεις κονίες (58)(59)(60)(61), αλλά και με τις συμβατικές κονίες ή τουλάχιστον ισοδύναμο (62). Μεταξύ των MDP ρητινωδών κονιών ο ρόλος των ανόργανων ενισχυτικών ουσιών είναι σημαντικός στην

αντίστασή τους στην υδρόλυση (59)(63). Η παρουσία του MDP (10-methacryloyloxy-decyl-dihydrogen phosphate) στη μάζα της ρητινώδους κονιάς αποδίδει ισχυρότερο δεσμό σε σχέση με άλλες ρητινώδεις κονίες (58)(64)(60).(65)

Με MDP ρητινώδεις κονίες και προετοιμασία με αμμοβολή δε βρέθηκε μεταβολή μετά από υδροθερμική ανακύκλωση (66). Απουσία αμμοβολής ή άλλης μηχανικής επεξεργασίας επιφάνειας, ένας ενεργοποιητής μετάλλου που περιέχει MDP φαίνεται να βελτιώνει τη χημική σύνδεση με τη ρητινώδη κονία (67).(68)

A.7.5 Καθαρισμός της επιφάνειας από την επιμόλυνση σάλιου

Η μακροπρόθεσμη επιτυχία του δεσμού συγκόλλησης εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραγόντων, από την επίτευξη επιφανειών συγκόλλησης απαλλαγμένων από κάθε είδους επιμόλυνση.(69)(70) Κατά τα στάδια ενδοστοματικών δοκιμών οι προς συγκόλληση επιφάνειες των κεραμικών συχνά επιμολύνονται από το σάλιο (71). Η ζώνη επιμόλυνσης από οργανικά κατάλοιπα επηρεάζει την ποιότητα συγκόλλησης και γι' αυτό το λόγο ο καθαρισμός των επιφανειών ζirkονίας που πρόκειται να συγκολληθούν είναι ουσιώδης για τον μακροπρόθεσμα ισχυρό δεσμό με την οδοντική επιφάνεια (72)(73).(74)

Όπως πολλά μέταλλα, έτσι και η ζirkονία παρουσιάζει ισχυρή συγγένεια προς τη φωσφορική ομάδα. Ως εκ τούτου, οι επιφάνειες οξειδίου του ζirkονίου αντιδρούν με φωσφορικό οξύ σε μια αντίδραση οξέος-βάσης. Το σάλιο περιέχει διάφορες μορφές φωσφορικών, π.χ. φωσφολιπίδια. Αυτά μπορεί να αντιδράσουν με την επιφάνεια και έτσι να δυσχεράνουν τον καθαρισμό της ύστερα από την κλινική δοκιμή της αποκατάστασης.(75) Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει τον καθαρισμό της επιφάνειας της ζirkονίας με ορθοφωσφορικό οξύ το οποίο όμως δεν αποτελεί κατάλληλο μέσο καθαρισμού σε τέτοιες περιπτώσεις. Το φωσφορικό ζirkόνιο, το οποίο σχηματίζεται, καθιστά την επιφάνεια αδρανή στη δράση των metal primers αλλά πολύ περισσότερο στα MDPs. Όσον αφορά το φωσφορικό οξύ, βρέθηκε ότι ενώνεται χημικά με τη ζirkονία και καλύπτει θέσεις που θα μπορούσε να καταλάβουν φωσφορικά μονομερή που βοηθούν στην συγκόλληση (76). Με αυτόν τον τρόπο εμποδίζει την ένωση της ζirkονίας με τις φωσφορικές ομάδες των MDPs των συγκολλητικών παραγόντων αποδίδοντας υποδεέστερο αποτέλεσμα συγκόλλησης (76)(77)(78).

Η μελέτη που διεξήχθη από τον Kern δείχνει σαφώς ότι μετά τον καθαρισμό με φωσφορικό οξύ επιτυγχάνονται σημαντικά χαμηλότερες τιμές αντοχής συγκόλλησης σε σχέση με άλλους τρόπους

καθαρισμού όπως η χρήση λουτρού υπερήχων, ο καταιονισμός νερού αλλά και η αμμοβολή της επιφάνειας με κόκκους αλουμίνας 50μm (71).

Τα τελευταία χρόνια έχει κυκλοφορήσει στην αγορά ένα σκεύασμα (Ivoclean, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) το οποίο αποτελεί από ένα αλκαλικό εναιώρημα σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου. Η χρήση του ακολουθεί την κλινική δοκιμή ώστε τα φωσφορικά κατάλοιπα του σάλιου να συνδεθούν με αυτό αποσπώντας τα από την επιφάνεια της κεραμικής αποκατάστασης. (79)(80)(81)

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω είναι σαφές πως ενώ υπάρχει αρκετή έρευνα γύρω από την επιλογή του κατάλληλου συγκολλητικού συστήματος για αποκαταστάσεις ζirkονίας σε συνδυασμό με το είδος της επιφανειακής επεξεργασίας που θα ακολουθηθεί, ακόμα και σήμερα υπάρχει έλλειψη στην επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με τον κατάλληλο τρόπο καθαρισμού της επιφάνειας της ζirkονίας από το σάλιο το οποίο επιμολύνει την επιφάνεια μετά την κλινική δοκιμή.

B Ειδικό Μέρος

B.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πειραματικής εργασίας ήταν η μελέτη της αντοχής δεσμού στη διατμητική αποκόλληση ενός υλικού ζirkονίας και μίας ρητινώδους κονίας ύστερα από δύο διαφορετικούς τρόπους καθαρισμού της επιφάνειας της ζirkονίας μετά από επιμόλυνσή της από σάλιο. Δευτερεύων στόχος ήταν να βρεθεί η βέλτιστη μέθοδος καθαρισμού της μονολιθικής ζirkονίας από οργανικά κατάλοιπα.

B.2 Μηδενική υπόθεση

Ως μηδενική υπόθεση (null hypothesis) ορίστηκε ότι οι διαφορετικοί τρόποι καθαρισμού της επιφάνειας της ζirkονίας από το σάλιο δεν επηρεάζουν το βαθμό αντοχής του δεσμού ρητινώδους κονίας – ζirkονίας σε διάτμηση.

B.3 Μέθοδος και υλικά

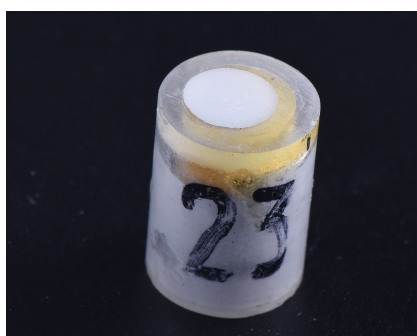
Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρειάστηκαν τρεις ομάδες δοκιμίων. Οι δύο από αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή δύο διαφορετικών τρόπων καθαρισμού της επιφάνειας της ζirkονίας από το σάλιο, (λουτρό υπερήχων **UL**, καθαρισμός της επιφάνειας με Ivoclean **IV**), ενώ στην ομάδα ελέγχου εφαρμόστηκε καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου με σπρέι νερού-αέρα(**CG**).

Για τις ανάγκες του πειράματος κατασκευάστηκαν 30 δοκίμια μονολιθικής ζirkονίας (μπλοκ Zenostar MO 20mm, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) με τη βοήθεια τεχνολογίας CAD-CAM σε διαστάσεις που να εξυπηρετούν το πείραμα διάτμησης (στρογγυλοί δίσκοι διαμέτρου 10mm, ύψους 8 mm). Στα δοκίμια δεν έγινε κάποια κατεργασία λείανσης της επιφάνειάς τους ώστε να προσομοιάσουν με την εσωτερική επιφάνεια των προσθετικών αποκαταστάσεων.

Συνοπτικά οι ομάδες δοκιμών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

ομάδα	Τρόπος καθαρισμού	m	Τρόπος κατασκευής	d	h
UL	Λουτρό υπερήχων (Ultrasonic cleaner, TISSI Dental S.N.C, S.Donato, Milanese, Milano, Italy)	10	CAD - CAM	10mm	8mm
IV	Καθαριστικό διάλειμμα (Ivoclean, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein)	10	CAD - CAM	10mm	8mm
CG	Σπρέι νερού-αέρα	10	CAD - CAM	10mm	8mm

Πειραματικές ομάδες



Εικ.3: Δοκίμιο προ καταργασίας επιφάνειας

Όλα τα δοκίμια περιβλήθηκαν από έναν εξωτερικό διαφανή σωλήνα plexi-glass κυλινδρικού σχήματος και διαστάσεων 2,5 cm ύψους και εξωτερικής διαμέτρου 16 mm. Τα κυλινδρικά δοκίμια ζirkονίας διαμέτρου 10 mm τοποθετήθηκαν στο κέντρο του σωλήνα και η πλήρωση του κενού χώρου έγινε με γκρι εποξική ρητίνη. Η μία εκ των δύο επίπεδων πλευρών του δοκιμίου ζirkονίας αποτέλεσε την επιφάνεια της πειραματικής διαδικασίας.

Όλα τα δοκίμια ακολούθησαν το παρακάτω πρωτόκολλο που περιελάμβανε τα εξής στάδια:

1. Βύθιση των δοκιμών όλων των ομάδων (ομάδα ελέγχου **CG**, λουτρό υπερήχων **UL** και Ivoclean **IV**) σε ανθρώπινο σάλιο για 1'. Το σάλιο συλλέχθηκε από τον ερευνητή ύστερα από τρεις ώρες νηστείας.
2. Καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμών όλων των ομάδων. Η διαδικασία καθαρισμού των δοκιμών της ομάδας **UL** έγινε σε δοχείο λουτρού υπερήχων (Ultrasonic cleaner, TISSI Dental S.N.C, S.Donato, Milanese, Milano, Italy) για τρία λεπτά και στεγνώθηκαν μόνο με τη χρήση αέρα για τριάντα δευτερόλεπτα. Για τον καθαρισμό της επιφάνειας των δοκιμών της ομάδας **IV** χρησιμοποιήθηκε εντριπτήρας διαμέτρου 2mm (Microbrush, International tube series, fine size) και έγινε εντριβή της πειραματικής επιφάνειας για 1' με το διάλυμα (Ivoclean, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Στη συνέχεια τα δοκίμια

καθαρίστηκαν από το διάλυμα με τη χρήση της υδrosύριγγας και στεγνώθηκαν μόνο με τη χρήση αέρα για τριάντα δευτερόλεπτα.

3. Καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμίων της ομάδας ελέγχου (CG) με σπρέι νερού-αέρα με τη χρήση της αερο-υδrosύριγγας και στέγνωμα μόνο με τη χρήση αέρα για τριάντα δευτερόλεπτα.
4. Εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα σιλανίου Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) στα δοκίμια και των τριών ομάδων. Για την τοποθέτηση του παράγοντα σιλανίου χρησιμοποιήθηκε εντριπτήρας διαμέτρου 2mm (Microbrush, International tube series, fine size) και έγινε εντριβή της πειραματικής επιφάνειας. Ύστερα τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν για 1' και τέλος στεγνώθηκαν και με ξηρό αέρα.

5. Συγκόλληση με ρητινώδη κονία. Η κονία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ρητινώδης κονία διπλού



Εικ.4: Μετά από συγκόλληση

πολυμερισμού SpeedCem Plus (Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein). Στην κυκλική επιφάνεια συγκόλλησης του κάθε δοκιμίου της ζirkονίας εγχύθηκε η κονία. Για την επαναληψιμότητα και ακρίβεια της διαδικασίας κατασκευάστηκε ένας ειδικός πλαστικός οδηγός με μια οπή στο κέντρο 3 mm διαμέτρου και 3 mm βάθους. Οι κονίες

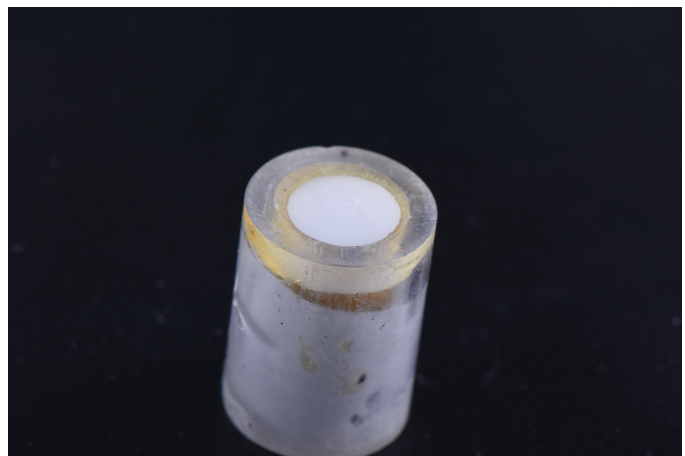
φωτοπολυμερίστηκαν με τη βοήθεια συσκευής LED Bluephase Style 20i (Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) για 20s και στη συνέχεια αφέθηκαν να ολοκληρώσουν το χημικό πολυμερισμό για 10 min. Μετά τον πολυμερισμό και την πλήρη αφαίρεση των ειδικών βοηθητικών κατασκευών παρέμεινε μια κυλινδρική προεξοχή κονίας ύψους 3 mm και διαμέτρου 3 mm, συγκολλημένη στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου της ζirkονίας.

6. Υποβολή των δοκιμίων όλων των ομάδων (λουτρό υπερήχων UL, Ivoclean IV, ομάδας ελέγχου CG) σε υδροθερμική ανακύκλωση (thermocycling). Η υδροθερμική ανακύκλωση (thermocycling) πραγματοποιήθηκε με θερμοκρασίες 5°C και 55°C για 500 κύκλους με χρόνο παραμονής 30 S σε κάθε κύκλο.

7. Θραύση δεσμού ζirkονίας – ρητίνης. Μετά την ολοκλήρωση των προπαρασκευαστικών σταδίων για κάθε ομάδα εκτελέστηκε πείραμα εξάσκησης διατμητικών τάσεων κατά το οποίο το κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε σε αρπάγη και σταθεροποιήθηκε έτσι ώστε η προεξοχή της ρητινώδους κονίας να βρίσκεται κάθετα στην ακμή της ακίδας διάτμησης στο μηχάνημα εξάσκησης τάσεων (Monsanto Tensometer 10, USA) με ταχύτητα κίνηση προς κεφαλή 0,5mm/min. Σε κάθε δοκίμιο γινόταν παράλληλα καταγραφή της εφαρμοζόμενης δύναμης σε συνάρτηση με το χρόνο. Ελήφθησαν οι μέγιστες τιμές δύναμης της διατμητικής αντοχής (peak point) εκφρασμένες σε Nt για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά και τα ανάλογα γραφήματα δύναμης-χρόνου. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των μονάδων σε MPa για να εκφράζει την μέγιστη τάση διατμητικής αποκόλλησης. Υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο $P=F/m^2$, όπου F η δύναμη Newton (Nt) και m^2 η επιφάνεια συγκόλλησης.



Εικ.5: Monsanto Tensometer 10, USA



Εικ. 6: Επιφάνεια μετά τη θραύση δεσμού

Γ Στατιστική Ανάλυση

Γ.1 Ανάλυση Διακύμανσης (one-way ANOVA)

Η ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) χρησιμοποιείται για να καθοριστεί εάν η μέση τιμή μιας εξαρτημένης μεταβλητής διαφέρει μεταξύ δύο ή περισσότερων μη σχετιζόμενων ομάδων. Εάν προκύψει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις ομάδες τότε είναι δυνατό να καθοριστεί ποιες συγκεκριμένες ομάδες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους πραγματοποιώντας post hoc ελέγχους. Οι post hoc έλεγχοι είναι απαραίτητοι, διότι η ανάλυση διακύμανσης είναι ένας συνολικός έλεγχος (omnibus test) και δεν μπορεί να προσδιορίσει ποιες συγκεκριμένες ομάδες διαφέρουν αλλά μόνο εάν τουλάχιστον δύο από τις ομάδες παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά. Προκειμένου η ανάλυση να δώσει έγκυρα αποτελέσματα θα πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις οι οποίες αναλύονται ακολούθως.

Γ.2 Προϋποθέσεις (Assumptions)

Υπάρχουν 6 προϋποθέσεις οι οποίες πρέπει να τηρούνται ώστε η ανάλυση να παρέχει έγκυρα αποτελέσματα. Από αυτές οι τρεις πρώτες σχετίζονται με τον σχεδιασμό της εκάστοτε μελέτης και δεν μπορούν να ελεγχθούν στατιστικά.

Αναλυτικά:

1. Η εξαρτημένη μεταβλητή πρέπει να είναι συνεχής.
2. Η ανεξάρτητη μεταβλητή πρέπει να αποτελείται από δύο ή περισσότερα groups.
3. Οι μετρήσεις που θα συλλεχθούν πρέπει να είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.
4. Δεν θα πρέπει να υπάρχουν σημαντικά ακραίες τιμές (outliers).
5. Η εξαρτημένη μεταβλητή θα πρέπει να ακολουθεί την κανονική κατανομή για κάθε κατηγορία της ανεξάρτητης μεταβλητής.
6. Πρέπει να υπάρχει ομοιογένεια στη διακύμανση - ομοσκεδαστικότητα (homogeneity of variance or homoscedasticity)

Γ.3 Σχεδιασμός στατιστικής ανάλυσης αποτελεσμάτων

Προκειμένου να προχωρήσουμε στην ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) πρώτα έπρεπε να ελεγχθούν οι παραπάνω προϋποθέσεις. Με τη χρήση box plots θα ελεγχθεί η ύπαρξη τυχόν outliers ενώ στη συνέχεια η κανονικότητα της κατανομής για κάθε κατηγορία της ανεξάρτητης μεταβλητής καθώς και ομοιογένεια στη διακύμανση θα ερευνηθούν με τη χρήση ελέγχου Shapiro Wilk και Lavene's test αντίστοιχα.

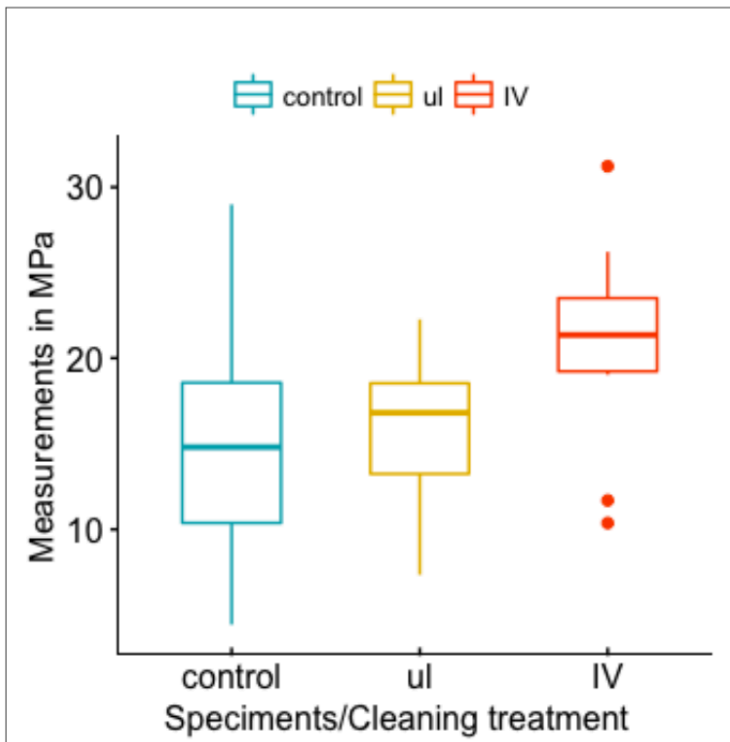
Γ.4 Αποτελέσματα

Γ.4.1 Περιγραφικά μέτρα (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, διάμεσος)

Παράγοντας Καθαρισμού	Μέση Τιμή (MPa)	Διάμεσος (MPa)	Εύρος (MPa)	Τυπική Απόκλιση
Κανένας (control)	14.84	14.80	24.55	7.71
ul	16.02	16.81	14.91	4.83
IV	20.72	21.25	20.85	2.21

Πίνακας 1: Περιγραφικά μέτρα

Γ.4.2 Γραφική απεικόνιση



Γράφημα 1: Box plot

Από το box plot παρατηρούμε ότι στην ομάδα 3 υπάρχουν ακραίες τιμές. Προχωρήσαμε στον προσδιορισμό αυτών των τιμών υπολογίζοντας τα εκατοστημόρια για την ομάδα αυτή καθώς και τα κάτω και άνω φράγματα σύμφωνα με τους τύπους

Για το κάτω εσωτερικό φράγμα: lower outer fence= $Q1 - 1,5 * IQ = 12,82$

Για το άνω εσωτερικό φράγμα: upper outer fence= $Q3 + 1,5 * IQ = 29,90$

Για το κάτω εξωτερικό φράγμα: lower outer fence= $Q1 - 3 * IQ = 6,41$

Για το άνω εξωτερικό φράγμα: upper outer fence= $Q3 + 3 * IQ = 36,31$

Σύμφωνα με τα παραπάνω υπάρχουν 2 ακραίες τιμές στην ομάδα IV οι 11.6900 και η 10.3700.

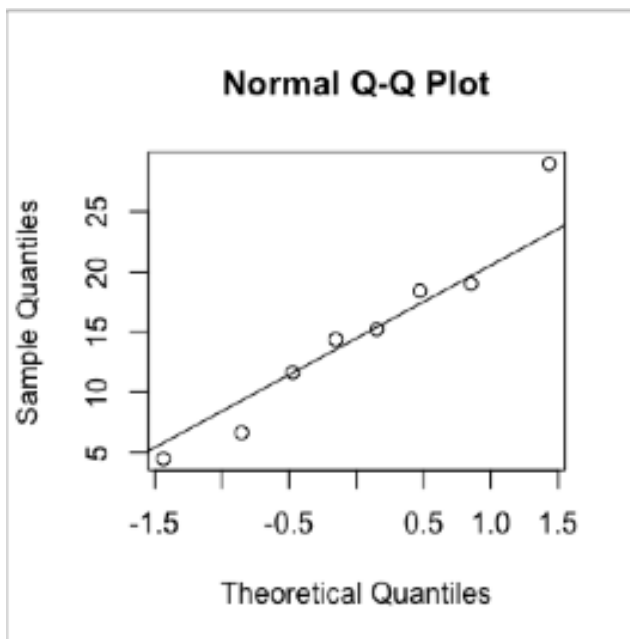
Μόνο η πρώτη από αυτές χαρακτηρίζεται ως extreme outlier, διότι βρίσκεται χαμηλότερα από το κάτω εξωτερικό φράγμα.

Γ.5 Έλεγχος κανονικότητας

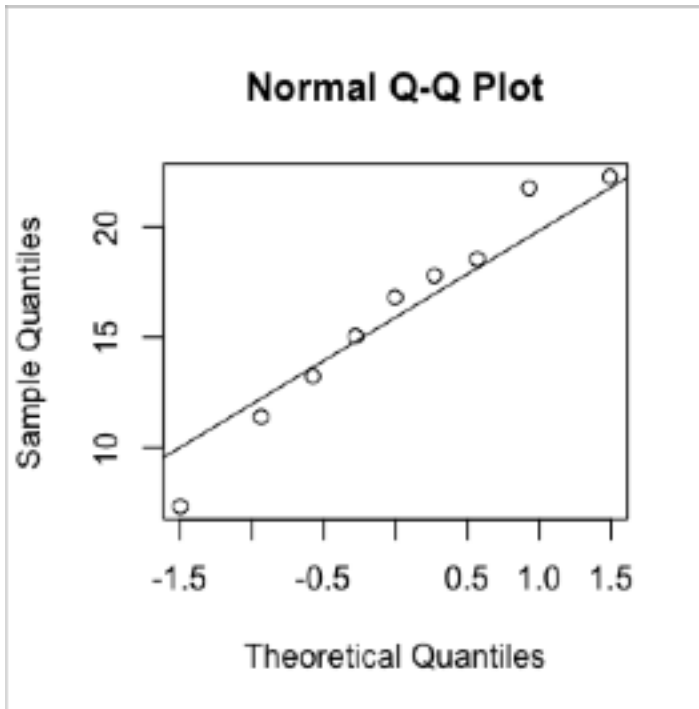
Ο έλεγχος για την κανονικότητα έγινε γραφικά με τη χρήση Q-Q γραφημάτων και με τη χρήση του ελέγχου Shapiro Wilk.

Γ.5.1 Γραφήματα Q-Q (quantile-quantile plots)

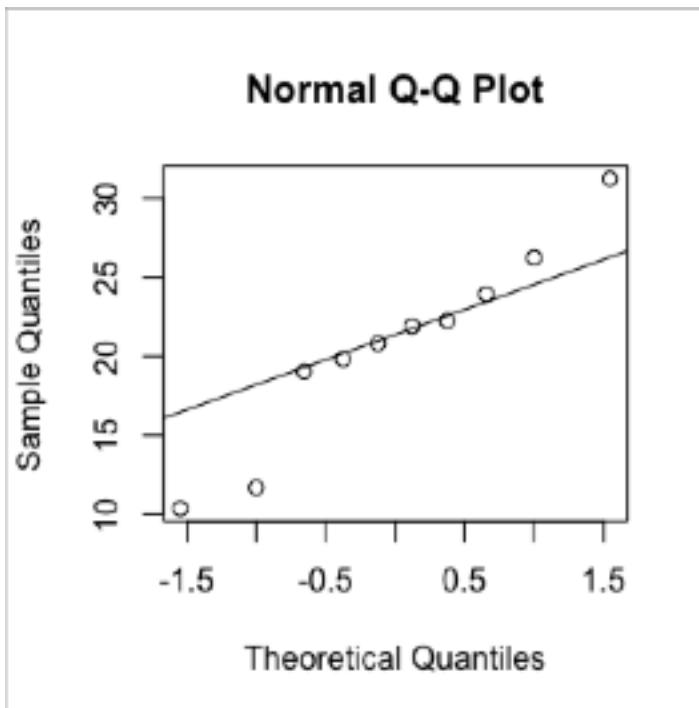
Ένα γράφημα Q-Q (quantile-quantile plot) είναι ένα διάγραμμα πιθανότητας το οποίο συγκρίνει δύο κατανομές πιθανότητας συγκρίνοντας τα τεταρτημόρια τους (82).



Γράφημα 2: Γράφημα Q-Q για τον έλεγχο της κανονικότητας στην ομάδα ελέγχου (Control)



Γράφημα 3: Γράφημα Q-Q για τον έλεγχο της κανονικότητας στην ομάδα uI



Γράφημα 4: Γράφημα Q-Q για τον έλεγχο της κανονικότητας στην ομάδα IV

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση από την κανονική κατανομή σε καμία ομάδα.

Γ.5.2 Έλεγχος Shapiro Wilk

Προκειμένου να προχωρήσουμε σε ανάλυση διακύμανσης one-way ANOVA είναι προϋπόθεση τα δεδομένα να προέρχονται από ένα πληθυσμό ο οποίος ακολουθεί την κανονική κατανομή (83). Εάν η τιμή του p-value είναι μεγαλύτερη από το επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.05$ τότε τα δεδομένα μας κινούνται πάνω σε κανονική κατανομή κάτι το οποίο έδειξαν οι τιμές από τις τρεις ομάδες με p-values 0.81, 0.86 & 0.64 αντίστοιχα.

Γ.5.3 Έλεγχος ομοιογένειας της διακύμανσης

Ο έλεγχος έγινε με τη χρήση του Lavene's test. Για να υπάρξει ομοιογένεια στη διακύμανση θα πρέπει όλες οι κατηγορίες της εξαρτημένης μεταβλητής έχουν την ίδια διακύμανση. Εάν η τιμή του p-value είναι μεγαλύτερη από το επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.05$ τότε υπάρχει ομοιογένεια (84). Ο έλεγχος έδωσε p-value=0.639 και επομένως παρατηρήσαμε ότι υπήρχε ομοιογένεια στη διακύμανση των εξαρτημένων μεταβλητών.

Γ.5.4 Σχεδιασμός στατιστικής ανάλυσης αποτελεσμάτων με τη χρήση μη παραμετρικής μεθόδου

Όπως είδαμε στην παράγραφο 2 στα δεδομένα υπήρχαν ακραίες τιμές. Για αυτό το λόγο προχωρήσαμε στην ανάλυση διακύμανσης αρχικά με όλες τις τιμές και στη συνέχεια αφαιρώντας τις ακραίες. Εάν τα αποτελέσματα διαφέρουν μεταξύ τους τότε θα πρέπει να προχωρήσουμε και σε ανάλυση με μη παραμετρική μέθοδο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Γ.6 ANOVA

Γ.6.1 ANOVA (all measurements included)

Πηγή Μεταβλητότητας	Df	SS	MS	F-Value	p-value
Μετρήσεις (MPa)	2	180.0	89.98	2.272	0.125
Κατάλοιπα (residuals)	24	950.7	39.61		

Πίνακας 2: Πίνακας ανάλυσης διακύμανσης συμπεριλαμβανομένων όλων των μετρήσεων

Γ.6.2 ANOVA (outliers are excluded)

Πηγή Μεταβλητότητας	Df	SS	MS	F-Value	p-value
Μετρήσεις (MPa)	2	326.8	163.4	5.028	0.0159
Κατάλοιπα (residuals)	22	715.0	32.5		

Πίνακας 3: Πίνακας ανάλυσης διακύμανσης χωρίς τις ακραίες τιμές

Από αυτήν την ανάλυση προκύπτει ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις 3 ομάδες. Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά. Επομένως προχωρούμε σε μη παραμετρική μέθοδο η οποία δεν επηρεάζεται από την παρουσία ακραίων τιμών.

Γ.6.3 Kruskal Wallis Test

Ο έλεγχος Kruskal Wallis είναι το μη παραμετρικό ισοδύναμο της ανάλυσης διακύμανσης. Ένας στατιστικά σημαντικό αποτέλεσμα στον έλεγχο αυτό υποδηλώνει ότι τουλάχιστον μια ομάδα προέρχεται από διαφορετική κατανομή από την άλλη και επομένως διαφέρουν (85).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον έλεγχο χρησιμοποιώντας το σύνολο των μετρήσεων είναι ότι σε επίπεδο σημαντικότητας 0.05 οι ομάδες δεν διαφέρουν σε στατιστικά σημαντικό βαθμό μεταξύ τους με $p\text{-value}=0.08$. Η τιμή του $p\text{-value}$ είναι οριακή και θεωρούμε ότι τα αποτελέσματα του ελέγχου συνάδουν με τα αποτελέσματα της ANOVA μετά τον αποκλεισμό των ακραίων τιμών και προχωράμε σε post hoc ελέγχους (86).

Γ.7 Post hoc έλεγχος

Με τα Post Hoc Tests γίνονται οι ανά δύο συγκρίσεις ώστε να δούμε σε ποια ζεύγη οι μέσοι διαφέρουν. Δεδομένου ότι δεν παραβιάζεται η ομοιογένεια των διακυμάνσεων επιλέξαμε το post hoc Tukey(87) για να εξετάσουμε ποιές ομάδες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

	Διαφορά	κάτω όριο ΔΕ	άνω όριο ΔΕ	p-value
ul-control	1.18	-5.77	8.14	0.90
IV- control	8.31	1.15	15.47	0.02
IV-ul	7.12	0.16	14.08	0.04

Πίνακας 4: Αποτελέσματα έλεγχου Tukey

Σκοπός της παρούσας ανάλυσης ήταν να διερευνηθεί εάν η κατεργασία με κάποιο καθαριστικό παράγοντα επηρεάζει την αντοχή των υποκείμενων σφαιριδίων. Η αντοχή των σφαιριδίων αξιολογήθηκε με μια δοκιμή αντοχής διάτμησης δέσμης (shear bond strength test). Οι μετρήσεις μετατράπηκαν από Newton σε Mpa. Όλοι οι έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν με το στατιστικό πρόγραμμα R 3.3.1. Η μέθοδος που ακολουθήσαμε ήταν η ανάλυση διακύμανσης (one way ANOVA) καθώς και post hoc έλεγχοι για την διερεύνηση σχέσεων των ανά δύο ομάδων. Η ανάλυση διακύμανσης έδειξε ότι η επίδραση του καθαριστικού παράγοντα πάνω στην αντοχή του δεσμού δοκιμίων-ρητίνης ήταν στατιστικά σημαντική με $F(2,22)=5.028$ & $p\text{-value}= 0.0159$. Επιπρόσθετα την μεγαλύτερη αντοχή δεσμού παρουσιάζουν τα δοκίμια στα οποία έγινε κατεργασία με τον παράγοντα IV.

Δ. Συζήτηση

Αυτή η μελέτη αξιολόγησε την επίδραση διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού στην αντοχή του δεσμού συγκόλλησης μεταξύ μιας αυτοσυγκολλούμενης ρητινώδους κονιάς που περιέχει MDP σε κεραμικό Y-TZP μετά από μόλυνση με σάλιο. Δεδομένου ότι οι διαδικασίες καθαρισμού της επιφάνειας επηρέασαν σημαντικά τις τιμές αντοχής του δεσμού σε διάτμηση, η μηδενική υπόθεση απορρίφθηκε.

Η συγκόλληση στη ζirkονία αποτελεί πρόκληση καθώς διαφέρει από τα άλλα κεραμικά, κυρίως επειδή η ζirkονία είναι ένα πολυκρυσταλλικό κεραμικό και δεν έχει υαλώδη φάση(1). Επομένως, δεν συνιστάται επεξεργασία της επιφάνειας της με υδροφθορικό οξύ, ενώ και η χρήση συζευκτικού παράγοντα σιλανίου έχει μικρή κλινική σημασία(27). Η διατήρηση καθαρών επιφανειών προς συγκόλληση είναι υψίστης σημασίας για την επίτευξη ενός ισχυρού δεσμού συγκόλλησης.(69) Κάθε στερεό υπόστρωμα που εκτίθεται στο στοματικό περιβάλλον επικαλύπτεται με ένα λεπτό οργανικό στρώμα προσροφημένων βιοπολυμερών του σάλιου. Αυτό το επίκτητο στρώμα διαθέτει φωσφορικές ομάδες με τη μορφή φωσφολιπιδίων, τα οποία συνδέονται ενεργά με την εσωτερική επιφάνεια των αποκαταστάσεων οξειδίου του ζirkονίου κατά τη φάση της κλινικής δοκιμασίας, καθιστώντας αυτό το υλικό αποκατάστασης πιο αδρανές στη συγκολλητική σύνδεση.(74) Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση αυτών των προσμίξεων είναι απαραίτητη για τη δημιουργία ανθεκτικής πρόσφυσης στη ζirkονία.

Στο πλαίσιο της δημιουργίας χημικού δεσμού εισέρχεται και ο συγκολλητικός παράγοντας φωσφορικών μονομερών ή MDP που περιέχεται ενσωματωμένος σε σκευάσματα ρητινωδών κονιών ή στα φιαλίδια των ενεργοποιητών μετάλλων ή κεραμικών. Προηγούμενες μελέτες έχουν αναφέρει ότι η εφαρμογή μιας αυτοαδροποιούμενης ρητινώδους κονιάς που περιέχει MDP επιτυγχάνει ισχυρή και αξιόπιστη σύνδεση με τα κεραμικά Y-TZP.(65)(68) Στη μελέτη αυτή έγινε χρήση μιας αυτοαδροποιούμενης ρητινώδους κονιάς διπλού πολυμερισμού SpeedCem Plus (Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein). Απουσία αμμοβολής ή άλλης μηχανικής επεξεργασίας επιφάνειας, ένας ενεργοποιητής μετάλλου που περιέχει MDP φαίνεται να βελτιώνει τη χημική σύνδεση με τη ρητινώδη κονία (67).

Αυτή η μελέτη επιβεβαίωσε ότι η έκπλυση με νερό από μόνο του δεν ήταν αποτελεσματικό για την εξάλειψη της εναπομένουσας οργανικής επίστρωσης από την κεραμική επιφάνεια, η οποία αναστέλλει τη χημική συγκόλληση με τη ζirkονία. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν σε συμφωνία με εκείνα προηγούμενων μελετών.(78)(77)(75)

Η παρούσα στατιστική ανάλυση έγινε με τη χρήση της ευρέως διαδεδομένης στατιστικής μεθόδου ANOVA η οποία ελέγχει εάν διαφορετικές ομάδες μεταβλητών οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα. Η μέθοδος ANOVA μας λέει αν ο μέσος όρος τουλάχιστον μιας ομάδας διαφέρει σημαντικά από τον μέσο όρο των άλλων ομάδων, αλλά δεν μπορεί να προσδιορίσει ποιος είναι ο μέσος όρος που διαφέρει. Ενώ τα αποτελέσματα της μεθόδου ANOVA μετά τον αποκλεισμό των ακραίων τιμών έδειξαν στατιστικά σημαντική διαφορά, η μη παραμετρική ανάλυση διακύμανσης Kruskal–Wallis δεν έδειξε κάποια στατιστικά σημαντική διαφορά. Ωστόσο, αυτό δεν οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι διαφορετικές πειραματικές ομάδες συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο. Για να προσδιορίσουμε εάν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε ζεύγη πειραματικών μονάδων εκτελέσαμε ένα post-hoc τεστ. Η δοκιμή Tukey's Honest Significant Difference (HSD) είναι μια δοκιμή post hoc που χρησιμοποιείται συνήθως για την αξιολόγηση της σημαντικότητας των διαφορών μεταξύ ζευγών μέσων όρων ομάδων. Η Tukey HSD αποτελεί συχνά συνέχεια της μονόδρομης ANOVA, όταν ο έλεγχος F έχει αποκαλύψει την ύπαρξη σημαντικής διαφοράς μεταξύ ορισμένων από τις εξεταζόμενες ομάδες.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι στατιστικά σημαντική διαφορά παρατηρείται μεταξύ του IV και του control καθώς και του IV και UL. Πιο συγκεκριμένα απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη κατά 8.31 MPa, με διάστημα εμπιστοσύνης 95% (1,15-15,47) για να σπάσει ο δεσμός στην επιφάνεια που είχε καθαρισθεί με το διάλυμα IV σε σύγκριση με το control και 7.12 MPa, με διάστημα εμπιστοσύνης 95% (0,16-14,08) για να σπάσει ο δεσμός στην επιφάνεια που είχε καθαρισθεί με το διάλυμα IV σε σύγκριση με το ul.

Στην παρούσα μελέτη υποβάλλαμε τα δοκίμια σε διαδικασία γήρανσης μέσω υδροθερμικής ανακύκλωσης για πεντακόσιους κύκλους θερμικής κόπωσης ή υδροθερμικής ανακύκλωσης (thermocycling) σε θερμοκρασίες 5°C και 55°C για 500 κύκλους με χρόνο παραμονής 30 s σε κάθε κύκλο.(ISO 11405:2003). Κατά τη πειραματική διαδικασία παρατηρήθηκαν δύο αυτόματες αποκολλήσεις κάτι το οποίο συνάδει και με τα αποτελέσματα άλλων μελετών απουσία αμμοβολής μετά από διαδικασία γήρανσης παράλληλη την επίδραση των ενεργοποιητών (88). Η υδρολυτική δράση του νερού στις συγκολλητικές επιφάνειες είναι ο κύριος λόγος.(63)

Το Ivoclean, (Ivoclar, Liechtenstein) είναι ένα μίγμα σκόνης ζirkονίας και καυστικού νατρίου. Σύμφωνα με τις πληροφορίες του κατασκευαστή, η επίδραση του Ivoclean στην απομάκρυνση του σάλιου μπορεί να εξηγηθεί από την ισορροπία των χημικών αντιδράσεων, στην οποία η κατεύθυνση της ισορροπίας του διαλύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των εταίρων της αντίδρασης. Έτσι, με μεγαλύτερη ποσότητα ενός αντιδρώντος, ο δεσμός με αυτό το αντιδρών είναι πολύ πιο πιθανός από ό,τι με οποιοδήποτε άλλο αντιδρών. Επίσης, δεδομένου ότι το υλικό αυτό αποτελείται από ένα

αλκαλικό εναιώρημα σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου, τα φωσφορικά κατάλοιπα στην επιφάνεια της κεραμικής αποκατάστασης θα συνδεθούν με αυτό λόγω του μεγέθους και της συγκέντρωσης αυτών των σωματιδίων στο διάλυμα Ivoclean (79). Έτσι, το Ivoclean μπορεί να απορροφήσει τους φωσφορικούς ρύπους που συνδέονται ενεργά με την επιφάνεια της ζirkονίας, προωθώντας μια δράση καθαρισμού στην επιφάνεια της (80).

Μια πρόσφατη μελέτη αξιολόγησε τον χημικό δεσμό μεταξύ του 10-MDP και της τετραγωνικής ζirkονίας και την επίδραση του pH στο δεσμό αυτό. Στη μελέτη αναφέρεται ότι η εφαρμογή του MDP σε αλκαλικές συνθήκες παρουσίασε δεσμό υψηλότερης αντοχής από εκείνο που λαμβάνεται σε όξινες συνθήκες, επειδή το αλκαλικό περιβάλλον επέτρεπε τον καλύτερο σχηματισμό δεσμών MDP-ζirkονίας (79). Το καθαριστικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν το Ivoclean, (Ivoclar, Liechtenstein), το οποίο μπορεί να ευθύνεται για τη βελτίωση της αντοχής του δεσμού σε συνδυασμό με τη χρήση primer που περιείχε 10-MDP παράγοντα.

Ε. Συμπεράσματα

Οι διαφορετικές επεξεργασίες καθαρισμού της επιφάνειας ζirkονίας ύστερα από την επιμόλυνσή της με σάλιο είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους στην αντοχή σε διατμητικές τάσεις.

Ο καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμίων με τον καθαριστικό παράγοντα Ivoclean, (Ivoclar, Liechtenstein) αποδείχθηκε η πλέον αποτελεσματική επεξεργασία καθαρισμού της επιφάνειας, δίνοντας τις υψηλότερες τιμές αντοχής δεσμού ύστερα από υδροθερμική ανακύκλωση .

Βιβλιογραφία

1. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* [Internet]. 1999 Jan;20(1):1–25. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961298000106>
2. Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *J Prosthet Dent*. 2007;98(5):389–404.
3. Helmer JO DT. Research on bioceramics. Symposium on use of ceramics as surgical implants. Clemson, South Carolina Clemson Univ. 1969;
4. GARVIE RC, NICHOLSON PS. Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System. *J Am Ceram Soc*. 1972;55(3):152–7.
5. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*. 1989;23(1):45–61.
6. Hayashi K, Matsuguchi N, Uenoyama K SY. Re-evaluation of the biocompatibility of bioinert ceramics in vivo. *Biomaterials*. 1992;13(4):195–200.
7. JD Cox, DD Wagman VM, Eds IPI, Properties O. Values for Thermodynamics. New York Hemisph Publ Corp. 1989;
8. Lindemann W. Dentalkeramiken-mineralogisch betrachtet. *ZMK*. 2000;5:280–5.
9. Guazzato M, Albakry M, Swain M, Ironside J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. *Int J Prosthodont*. 2002;15:339–46.
10. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater*. 2008;24(3):289–98.
11. Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent*. 2009;4(2):130–51.
12. Garvie R, Hannink R, Pascoe R. Ceramic steel? *Nature(London)*. 1975;(258):703–4.
13. Gupta TK, Lange FF, Bechtold JH. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *J Mater Sci*. 1978;13(7):1464–70.
14. acek Nawrocki, Christopher J Dunlap, Peter W Carr JAB. New materials for biotechnology: Chromatographic stationary phases based on zirconia. *Biotechnol Prog*. 10(6):561–73.
15. Dong JK, Luthy H, Wohlwend A SP. Heat pressed ceramics: technology and strength. *Int J*

- Prosthodont. 1992;5:9–16.
16. Evans AG, Cannon RM. Overview no. 48. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. *Acta Metall.* 1986;34(5):761–800.
 17. Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics.* 1981;3–4(C):489–93.
 18. Chevalier J, Cales B, Drouin J. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. ... *Am Ceram ...* [Internet]. 1999;54:2150–4. Available from:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x/abstract>
 19. Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 1995;15(6):485–502.
 20. Swab JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. *J Mater Sci.* 1991;26:6706–14.
 21. Sato T SM. Control of the tetragonal to monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J Mater Sci.* 1985;20:3988–92.
 22. Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials.* 2004;25(24):5539–45.
 23. Boulouz M, Boulouz A, Giani A, Boyer A. Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 1998;323(1–2):85–92.
 24. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: Core and veneer materials. *J Prosthet Dent.* 2002;88(1):10–5.
 25. Mahiat Y. La zircone : cette méconnue. *Strat prothétique.* 2006;6(1):55–66.
 26. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24(3):299–307.
 27. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007;35(11):819–26.
 28. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials.* 2006;27(4):535–43.
 29. Strub JR, Rekow ED, Witkowski S. *Strub2006.* 2006;137(September).
 30. Oetzel C, Clasen R. Preparation of zirconia dental crowns via electrophoretic deposition. *J Mater Sci.* 2006;41(24):8130–7.
 31. F Filser , P Kocher, F Weibel, H Lüthy, P Schäfer LJG. Reliability and strength of all-ceramic dental restorations fabricated by direct ceramic machining (DCM). *Int J Comput Dent.* 2001;4:89–106.

32. Raigrodski AJ. Clinical and laboratory considerations for the use of CAD/CAM Y-TZP- based restorations. *Pr Proced Aesthet Dent*. 2003;15:469–76.
33. Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. zirconia-based ceramics. 2000;28:529–35.
34. Luthardt RG HM, Rudolph H, Herold V WM. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater*. 2004;20:655–62.
35. Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent*. 2009;4(4):348–80.
36. Amaral R, Özcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*. 2008;85(1):1–9.
37. Claus-Peter Ernst 1 , Erwin Aksoy, Elmar Stender BW. Influence of different luting concepts on long term retentive strength of zirconia crowns. *Am J Dent*. 2009;22:122–8.
38. Huang C, Kei L, Wei SHY, Cheung GSP, Tay FR, Pashley DH. The influence of hygroscopic expansion of resin-based restorative materials on artificial gap reduction. *J Adhes Dent* [Internet]. 2002;4(1):61–71. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12071630>
39. Koutayas SO et al. Zirconia in Dentistry. *Eur J Esthet Dent*. 2009;4(3):348–80.
40. Söderholm KJM, Shang SW. Molecular Orientation of Silane at the Surface of Colloidal Silica. *J Dent Res*. 1993;72(6):1050–4.
41. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater*. 1999;15(6):426–33.
42. Kosmač T, Oblak Č, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res*. 2000;53(4):304–13.
43. Gomes AL, Castillo-Oyagüe R, Lynch CD, Montero J, Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent*. 2013;41(1):31–41.
44. Attia A, Lehmann F, Kern M. Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent Mater* [Internet]. 2011;27(3):207–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.004>
45. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: Adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. 1998;14(1):64–71.
46. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dent Mater*. 2011;27(1):71–82.
47. Yu Zhang , Brian R Lawn, Kenneth A Malament, P Van Thompson EDR. Damage

- accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prosthodont*. 2006;19(5):442-8.
48. Moon JE, Kim SH, Lee JB, Ha SR, Choi YS. The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent Mater*. 2011;27(7):651–63.
 49. Magne P, Paranhos MPG, Burnett LH. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dent Mater* [Internet]. 2010;26(4):345–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2009.12.005>
 50. Scherrer SS, Cattani-Lorente M, Vittecoq E, De Mestral F, Griggs JA, Wiskott HWA. Fatigue behavior in water of Y-TZP zirconia ceramics after abrasion with 30 µm silica-coated alumina particles. *Dent Mater*. 2011;27(2):28–42.
 51. Xible AA, De Jesus Tavarez RR, De Araujo CDRP, Bonachela WC. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2006;95(3):224–9.
 52. Atsu SS, Kilicarslan MA, Kucukesmen HC, Aka PS. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. *J Prosthet Dent*. 2006;95(6):430–6.
 53. Bottino MA, Valandro LF, Scotti R, Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *J Prosthet Dent*. 2005;94(4):369.
 54. Casucci A, Monticelli F, Goracci C, Mazzitelli C, Cantoro A, Papacchini F, et al. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic-resin cement microtensile bond strength. *Dent Mater* [Internet]. 2011;27(10):1024–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2011.07.002>
 55. Tzanakakis EGC, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review. *J Prosthet Dent*. 2016;115(1):9–19.
 56. Blatz MB, Dent M, Sadan A. Ceramic bonding lit rev.pdf. *J Prosthet Dent*. 2003;89(3):268–74.
 57. Aung SSMP, Takagaki T, Lyann SK, Ikeda M, Inokoshi M, Sadr A, et al. Effects of alumina-blasting pressure on the bonding to super/ultra-translucent zirconia. *Dent Mater* [Internet]. 2019;35(5):730–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.025>
 58. Nothdurft FP, Motter PJ, Pospiech PR. Effect of surface treatment on the initial bond strength of different luting cements to zirconium oxide ceramic. *Clin Oral Investig*. 2009;13(2):229–35.
 59. Casucci A, Osorio E, Osorio R, Monticelli F, Toledano M, Mazzitelli C, et al. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks. *J Dent*. 2009;37(11):891–7.

60. Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater.* 2007;23(1):45–50.
61. Koko M, Takagaki T, Abdou A, Wada T, Nikaido T, Tagami J. Influence of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) incorporated experimental cleaners on the bonding performance of saliva-contaminated zirconia ceramic. *Clin Oral Investig* [Internet]. 2022;26(2):1785–95. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00784-021-04153-7>
62. Shahin R, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. *Dent Mater* [Internet]. 2010;26(9):922–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2010.06.006>
63. Yang L, Chen B, Xie H, Chen Y, Chen Y, Chen C. Durability of resin bonding to zirconia using products containing 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. *J Adhes Dent.* 2018;20(4):279–87.
64. Re D, Augusti D, Augusti G, Giovannetti A. Early bond strength to low-pressure sandblasted zirconia: evaluation of a self-adhesive cement. *Eur J Esthet Dent.* 2012;7(2):164–75.
65. Samran A, Al-Ammari A, El Bahra S, Halboub E, Wille S, Kern M. Bond strength durability of self-adhesive resin cements to zirconia ceramic: An in vitro study. *J Prosthet Dent* [Internet]. 2019;121(3):477–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.03.026>
66. Kumbuloglu O, Lassila LVJ, User A, Vallittu PK. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. *Oper Dent.* 2006;31(2):248–55.
67. Dias De Souza GM, Thompson VP, Braga RR. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements. *J Prosthet Dent* [Internet]. 2011;105(5):296–303. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3913\(11\)60055-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3913(11)60055-3)
68. Go EJ, Shin Y, Park JW. Evaluation of the microshear bond strength of MDP-containing and non-MDP-containing self-adhesive resin cement on Zirconia restoration. *Oper Dent.* 2019;44(4):379–85.
69. Aladağ A, Elter B, Çömlekoğlu E, Kanat B, Sonugelen M, Kesercioğlu A, et al. Effect of Different Cleaning Regimens on the Adhesion of Resin to Saliva-Contaminated Ceramics. *J Prosthodont.* 2015;24(2):136–45.
70. Fucong Tian , Jimmy Londono , Vanessa Villalobos , Yixiang Pan , Hung Xuan Ho , Ranya Eshera , Stephanie J Sidow , Brian E Bergeron , Xiaoyan Wang FRT. Effectiveness of different cleaning measures on the bonding of resin cement to saliva-contaminated or blood-contaminated zirconia. *J Dent.* 2022;Online ahe.
71. Yang B, Lange-Jansen HC, Scharnberg M, Wolfart S, Ludwig K, Adelung R, et al. Influence

- of saliva contamination on zirconia ceramic bonding. *Dent Mater.* 2008;24(4):508–13.
72. Phark JH, Duarte S, Kahn H, Blatz MB, Sadan A. Influence of contamination and cleaning on bond strength to modified zirconia. *Dent Mater.* 2009;25(12):1541–50.
 73. Quaas AC, Yang B, Kern M. Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. *Dent Mater.* 2007;23(4):506–12.
 74. Zhang S, Kocjan A, Lehmann F, Kosmač T, Kern M. Influence of contamination on resin bond strength to nano-structured alumina-coated zirconia ceramic. *Eur J Oral Sci.* 2010;118(4):396–403.
 75. Francisco Martínez-Rus, Christian Rodríguez, María P Salido GP. Influence of different cleaning procedures on the shear bond strength of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate-containing self-adhesive resin cement to saliva contaminated zirconia. *J Prosthodont Res.* 2021;15(65):443–8.
 76. Kweon HK, Håkansson K. Selective zirconium dioxide-based enrichment of phosphorylated peptides for mass spectrometric analysis. *Anal Chem.* 2006;78(6):1743–9.
 77. Yang B, Lange-Jansen HC, Scharnberg M, Wolfart S, Ludwig K, Adelung R, et al. Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding. *Dent Mater.* 2008;24(4):508–13.
 78. Angkasith P, Burgess JO, Bottino MC, Lawson NC. Cleaning Methods for Zirconia Following Salivary Contamination. *J Prosthodont.* 2016;25(5):375–9.
 79. Ivoclar Vivadent A. Ivoclean:Scientific Documentation. 2011;
 80. William Matthew Negreiros, Glaucia Maria Bovi Ambrosano MG. Effect of cleaning agent, primer application and their combination on the bond strength of a resin cement to two yttrium-tetragonal zirconia polycrystal zirconia ceramics. *Eur J Dent.* 2017;11(1):6–11.
 81. Noronha M dos S, Fronza BM, André CB, de Castro EF, Soto-Montero J, Price RB, et al. Effect of zirconia decontamination protocols on bond strength and surface wettability. *J Esthet Restor Dent.* 2020;32(5):521–9.
 82. Wilk MB, Gnanadesikan R. Probability plotting methods for the analysis of data. *Biometrika.* 1968;55(1):1–17.
 83. Shapiro SS, Wilk MB. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika.* 1965;52(3/4):591.
 84. Ingram Olkin. Contributions to probability and statistics; essays in honor of Harold Hotelling. 1960. 278–292 p.
 85. Kruskal WH, Wallis WA. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *J Am Stat Assoc.* 1952;47(260):583–621.
 86. Lehmann EL. Nonparametrics : Statistical Methods Based on Ranks, Revised. 1998. 76–81 p.

87. Tukey J. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. *Biometrics*. 1949;5(2):99–114.
88. Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res*. 2009;88(9):817–22.