

Површински третмани на циркониумската керамика за подобрување на врската со фасетната керамика и цементите

Surface treatments of zirconium dioxide ceramic for achieving better adhesion with veneering porcelain and cements

Анета Мијоска*, Гугувчески Љубен, Јагода Бајевска, Билјана Капушевска, Никола Гиговски, Весна Корунувска, Јана Бајевска, Емилија Бајрактарова

Автор за кореспонденција: Анета Мијоска

Апстракт

Двослојните целосно керамички системи и покрај се поголемата примена, покажуваат пониски вредности на силата на врската која ја остваруваат со фасетните порцелански маси и смолестите цемента. Нерактивната површина на цирконијата е отпорна на конвенционалните постапки на нагризување, и затоа се развиени повеќе различни типови на површински третмани. Нивната цел е алтерација на површината, зголемување на реактивноста и адхезивната моќ на циркониумдиоксидната керамика. Механички, хемиски, комбинирани и алтернативни третмани се најчесто користени постапки, а нивните предности, недостатоци и примена сеуште недоволно разјаснета. Цел на трудот е да направи ревиски приказ на постојните површински третмани, начинот на изведување и ефектот кој го имаат на врската и спојувањето на цирконијата со останатите елементи.

Клучни зборови: цирконија, површински третман, порцелански маси

Вовед

Целосно керамичките системи сè почесто, се застапени во секојдневната протетичка практика. Различните керамички маси кои се користат, се со послаба цврстина од конвенционалните челични легури и затоа изработка на скелетот за мостови конструкции во постериорните регији, се изведува со високо отпорни оксидни керамики – алуминиум и циркониум оксидна керамика¹. Денес *циркониум оксидната керамика* се користи за изработка на скелетот на поединечни коронки и мостови, дентални импланти, ортодонски брикети и др. Покрај постоењето на различни методи за фабрикација (жешко пресување, слип излевање и др.), современите постапки на машинско обликување со CAD-CAM системите за обработка (Слика 1) и фасетирање со постапката на кондензационо наслојување се најчесто применувани².



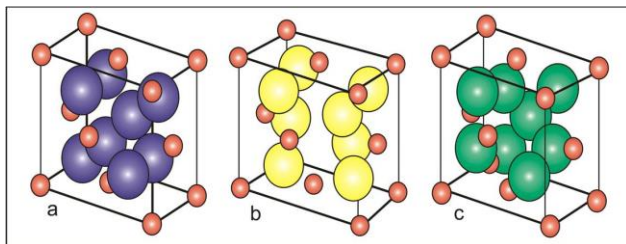
Слика 1. CAD-CAM систем за машинска обработка

Иако поседуваат голема цврстина, извонредна биокompatibilност и естетика, циркониумските керамички маси се нереактивни и отпорни на конвенционалните постапки за површински третман. Токму затоа нивното поврзување со останатите елементи-порцелански маси и цемента е послабо, и го преставува најслабот елемент на овие конструкции^{3,4}. Познавањето на третманите за обработка на цирконијата, нивните предности и недостатоци, како и начинот на примена се неопходни за успешната работа со овие системи.

Преглед на литература

Цирконијата со својата компактна површина е отпорна на конвенционалните постапки на нагризување со кисели и алкални средства, кои најчесто се применуваат кај останатите керамички материјали. Постапките на нарапаување и стружење, според некои автори имаат спротивен ефект на цврстината и поврзувањето на циркониумската керамика⁵. Имено, иако при изведување на двата третмани настапува механичко отстранување на дел од површината на цирконијата, сепак стружењето со груби дијамантски сечива (150 μm) има поинвазивен карактер и при него настануваат повисоки температурни промени. Ова загревање може да биде над критичната точка од 700°C и да

предизвика појава на реверзибилна, мартензитична $t \rightarrow m$ трансформација (премин од тетрагонална во моноклиничка форма) (Слика 2).



Слика 2. Приказ на три кристални форми на циркониум оксидна керамика (a.Моноклиничка b. Тетрагонална c. Кубична)

При испитувањето на површината со СЕМ, поголемо присуство на моноклинички кристали на површините, сепак е поприсутно кај третманот со песочење, отколку при стружењето⁶. Температурата која се развива при стружењето е многу повисока и ги надминува критичните вредности преку кои цирконијата повторно е стабилна и не се трансформира. Наспроти тоа, според Swain и сор.⁸ кај стружената површина на церија-стабилизираната форма на цирконија, количината на моноклиничка фаза е за пет пати повисока. Останатите постапки на третман со апликација на хемиски средства се широко застапени, иако и кај нив се добиени контрадикторни резултати. Чистењето на површината и нејзина активација со постапката на песочење, и потоа нанесување на различни прајмери – основни премази, покажало позитивен ефект на врската кај повеќе автори, додека во студијата која го испитувала ефектот на два типа на силиконски агенци за спојување со смолестите цемента, тие не покажале повисоки вредности за силата на врската⁷.

Материјал и методи

Податоците за површинските третмани на цирконијата се добија со преглед на трудови објавени во последните петнаесет години од англиското јазично подрачје. Се користеа различни извори, според клучни зборови, интернет податоци од медицински бази, книги од областа и трудови со лабораториски ин витро истражувања.

Постапките за изведување на површински третмани на циркониум оксидната керамика се најразлични, но воглавно нивната поделба би можела да биде во четири групи: механички, хемиски и комбинирани механичко-хемиски третмани, како и нови алтернативни третмани.

Механичките постапки за алтерација на површината на цирконијата опфаќаат постапки на стружење и песочење, *хемиските постапки* за алтерација опфаќаат апликација на разни подлоги-лајнери и основни премази- прајмери, а *комбинираните постапки* се нарапавување и апликација на хемиски средства.

Механички површински третмани

Најчесто користена механичка постапка за површински третман претставува **песочење со честиици на алуминиум оксид** (гранулација 30/50/100 μm , растојание 10 mm, времетраење 15 sec, притисок мах 2,3-2,8 bar), која предизвикува воздушна абразија на површината, но нарапавената површина може да се опсервира само со СЕМ (скенинг електронски микроскоп) и профилометар⁹. Вредностите на рапавост се разликуваат кај различни типови на испитувана циркониум оксидна керамика (In-Ceram Zirconia, Cercon Zirconia Degudent, Lava 3M-ESPE) и се движат од 6,94 nm Ra (на нетретирана површина)¹⁰, до 45,77 nm, па се до 1000 nm¹¹. Различната рапавост е последица на различниот состав на масите, имено In-Ceram цирконијата всушност содржи 63% алуминиум и само 32% цирконија и 4% стаклест матрикс, што значи таа поседува поголема гранулација и тврдина и затоа постапката на песочење кај неа е поефективна¹². Различни гранулации на честииците, притисок, времетраење и растојание од површината се среќаваат кај различни автори. Во некои случаи рапавоста на површината има позитивно, додека во други негативно влијание на силата на врската со фасетните керамички маси и адхезивните цементы^{13,14}.

Стружењето на површината со дијамантски борери со различна финост, создава длабоко нарапавена површина, висока температура и трансформација на моноклиничка форма на површината. Самата постапка би можела да создаде и резидуален површински компресивен стрес со кој се зголемува силата на свиткување и тврдината на циркониумската керамика. Од друга страна, длабоките дефекти може да претставуваат стрес индуктори кои може негативно да влијаат на силата на врската¹⁵.

Хемиски површински третмани

Хемиските површински третмани на цирконијата претставуваат апликација на различни хемиски средства како **фосфатни мономери**, а денес постојат и повеќе комерцијални системи кои се користат за таа намена (AZ Primer-Shofu Dental Corporation, San Marcos, CA), Clearfil Ceramic Primer-Kuraray America, Houston, TX), Monobond Plus-Ivoclar Vivadent (Слика 3) и др. Сите тие содржат различни концентрации и типови на мономери, и се со различни техники и време на апликација¹⁶.



Слика 3. Различни типови фосфатни мономери

Фосфатните мономерни формираат хемиски врски со површината на цирконијата, преку нивните смолести врски на краевите, со кои се поврзуваат со адхезивните цемента. Тие преставуваат киселини, а некои како Monobond Plus, содржат и силани, со кои се остварува врската со останати силиконски површини. Според некои автори комбинирањето на силани во кисела средина, може да води кон намалена стабилност на силанот и послаба сила на врската^{17,18}. Повеќето прајмери не даваат значајно позитивни резултати, па затоа поедини автори предлагаат пред апликацијата површината на цирконијата, да биде механички третирана со постапката на песочење¹⁹.

Друг тип на хемиски средства за алтерација се **силиконските агенси за спојување** (trialkoxysilani) кои преставуваат хибридни, неорганско-органски бифункционални молекули, кои формираат мрежа со хидроксилните групи (ОН) на Si во керамичката површина, полимеризираат со смолестиот матрикс на композитите, ја намалуваат површинската тензија и на тој начин вршат и „влажнење“ на површината (Rely X–ceramic primer -Ivoclar Vivadent, Amherst, NY) (Слика 4)²⁰.



Слика 4. Силиконски агенс за хемиски третман

Во поново време се користат прајмери кои преставуваат мешавина на оргонофосфати и карбоксилни кисели мономери, кои покажале добри и брзи резултати во адхезијата. И покрај повеќе типови на силански средства, сепак тие не покажуваат значаен ефект на површината на цирконијата, која има помала или минимална количина на Si²¹. Тоа се должи веројатно и на хидролитичко разлагање на силиконските врски кое се јавува во оралниот медиум, што влијае на стабилноста на адхезивната површина²². Материјали кои ќе осигураат континуирано, физичко спојување и компензација на неадекватните КТЕ (коефициенти на термичка експанзија) се **порцеланските подлоги-лајнери**. Тие преставуваат керамички маси кои имаат цел да ја одиграат улогата на опакерот кај метал-керамичките реставрации. Подлогата-лајнер (Cercon Ceram Kiss Liner-Degudent, IPS e.max Zir liner), во форма на готова паста, или прав и течност, се нанесува во тенок униформен слој 0,1 mm со стаклен топчест инструмент, и потоа се пече според упатството на производителот. Лајнерите се керамички маси чија функција е обезбедување на површинска рапавост, модификација на нијансата на белата циркониумска основа и подобрување на механизмот на спојување со порцеланите (Слика 5). Стаклестиот керамички лајнер замешан со соодветна конзистенција би требало да преставува и пигментен слој и “wash bake” постапка.



Слика 5. Порцелански лајнер во форма на готова паста

Некои автори во своите истражувања сепак посочуваат дека апликацијата на лајнерот има само естетски ефект, но не и влијание на силата на врската помеѓу керамичките маси. Апликација на лајнер во тенок слој со постапка на споро ладење покажала и ефект на намалување на резидуалниот стрес во керамичката маса²³.

Комбиниран површински третман

Комбинираните површински третмани се **методи за депонирање на Si (трибо-хемиски третмани)** кои преставуваат лабораториски (Rocatec system) и клинички методи (CoJet system), кои вршат песочење на површината на цирконијата со алумински честици обложени со Si (Слика 6). Тие се со различна гранулација, 110 µm (Rocatec) или 30 µm (CoJet) и се аплицираат со максимален притисок од 2,5-2,8 bar.



Слика 6. CoJet систем за комбиниран површински третман

По песочењето постапката се комбинира со апликација на силиконски прајмер и со тоа се формира реактивна површина која остварува подобра врска. Сепак, разни автори дошле до спротиставени резултати и според некои оваа постапка создава површина со помала рапавост и послабо механичко поврзување со цементите²⁴.

Алтернативни третмани

Потребата да се зголеми реактивноста на површината на цирконијата довела до развој на многу нови, но сепак недоволно испитани површински третмани.

Нанесување на плазма (hexamethyldisiloxane) со помош на реактор (Plasma Electronic, Germany), би создала ковалентни врски кои ја зголемуваат силата на врската. Плазмата содржи јонизирани гасни јони, електрони и атоми, а начинот на делување не е сепак доволно разјаснет²⁵.

Ласерското третирање со Er:YAG(ербиум) или CO₂ ласери, може да се применува како постапка за остварување подобра врска со цементите, а ефектот на ласерот на цирконијата се објаснува со отстранување на честички од површината со микроексплозии и испарување, во процес наречен аблација²⁶.

Методот на селективно инфилтрационо нагизување (SIE) ја нарапава површината на цирконијата со топлотно стареење и дифузија на граничните честички. На површината се нанесува ниско топло стакло, и потоа со постапка на топлотно индуцирана филтрација се врши реаранжирање на кристалите на цирконијата. Стаклото се отстранува со водена бања со 5% флуорводородна киселина, со што на површината остануваат нанопорозности со ниско вискозен смолист материјал кој после полимеризацијата остварува солидна врска²⁷.

Оваа постапка ја активира површината на цирконијата на микро ниво, на ниво на гранули, кои на промена на температура растат во големина и дозволуваат дифузија на различни елементи. Овој феномен ги менува површинските карактеристики на цирконијата, ги покачува капиларноста и силите на тензија, врши реаранжман на гранулите, нивно одвојување и лизгање. Ниско топлото стакло кое се нанесува на површината содржи 65% силициум, 15% алуминиум, 10% натриум оксид, 5% калиум оксид и 5% титаниум оксид со компатибилен КТЕ, и тоа после загревањето кое е компјутерски контролирано, постигнува оптимална дифузија со гранулите на керамичката маса.

Апликација на стаклени перли или **silicon tetrachloride (SiCl₄)** со гасна депозиција е постапка од понов карактер и нејзиниот ефект врз покачувањето на концентрацијата на Si, бара дополнителни истражувања. Кај овој третман настанува депозиција на силикатен слој Si(x)O(y) со мала дебелина до 2,6 nm, со што се зголемува бројот на местата на кои се остварува хемиско спојување со соодветен органски-алкален прајмер од конвенционалните постапки²⁸.

Наноструктурно обложување со алуминиум е постапка со брза преципитација на алуминиум хидроксид (кој потекнува од хидролизата на нанесен AlN прашок на површината на цирконијата) при што се создаваат перпендикуларно поставени нуклеати, како хетероген слој со дебелина 6 nm и должина 240 nm на поликристалните ламели. Овие преципитати по загревање на 900° C формираат транзитен алуминиум, а самата постапка е хемиски предтретман кој ја зголемува реактивноста и овозможува полесно влажнење на цирконијата²⁹.

Обложување со керамички прашок е неинвазивна постапка со која се нанесува кашест слој на циркониумски прашок. За време на синтерувањето се формираат пори со различни димензии и со тоа површината се активира. Ова е неинвазивна

постапка, која уште производителот би можел да ја аплицира на рамката и реставрациите да се веќе подготвени за спојување.

Гасната флуоринизација е хемиска модификација со создавање на тенок оксифлуориден слој на површината, кој е претприемчив за органосиликатите. Процедурата е комплексна, се изведува во плазма реактор, со вакуум и апликација на флуорот во гасна состојба.

Резултати и дискусија

Песочењето преставува широко користен третман во стоматологијата и оваа постапка се применува за да се создаде нарапавена површина која би овозможила посилна механичка микро-ретенција на основата со керамичките маси за фасетирање и цементи. Песочењето ја менува површината на цирконијата и нејзината рапавост, но ефектот на овој третман на силата на врската дал спротиставени резултати во повеќето студии. Според некои автори самата постапка зависно од гранулацијата на честичките има негативно влијание на површината и предизвикува стрес кој води кон моноклиничка фазна трансформација и површински компресивни стресови кои даваат зголемена цврстина на кршење, ниска термичка деградација и прснатини. Пропорцијата на моноклиничката фаза кај цирконијата ќе зависи од дијаметарот на абразивните честички и нивната ударна енергија³⁰. Од друга страна според некои автори високата кинетичка енергија од ударната сила на абразивните честички може хемиски да ја контаминира површината и да ја зголеми атхезивната сила помеѓу двете спојни површини. На тој начин песочењето со мала гранулација и низок притисок ја нарапавува површината и би можело да ја зголеми силата на микротензилната атхезија помеѓу керамиката и порцеланската маса³¹. Според друга студија која е изведена со алуминиумоксидни честички со различна големина (25-250 микрони), постигната е нарапавена површина која постигнува подобри атхезивни резултати во однос на останатите постапки³².

Споредено со постапката на стружење, песочењето е пофин процес и со него се губи значително помала количина на материјал од површината. Постапката создава површински дефекти, но тие немаат негативно влијание на цврстината на материјалот, туку напротив би можеле да имаат позитивен ефект. Ова се објаснува со ефектот на трансформираната моноклиничка фаза која создава компресивен стрес кој се спротиставува на силата на деградација од настанатите дефекти³³.

Комбинирана постапка на песочење и апликација на хемиско средство лајнер е постапка која обезбедува рапава површина за микромеханичко поврзување, зголемување на хемискиот капацитет и зголемување на силата на врската. Комбинирање на постапката песочење и фосфатни мономери-метални прајмери, исто така има позитивно влијание на врската со смолестите цементи³⁴. Песочењето има најголема улога во чистење и зголемување на контактната површина, создавајќи услови за добра хемиска врска.

Лајнерите се облоги кои се нанесуваат како тенок меѓуслој-интерзона помеѓу цирконијата и фасетната керамика. Тие содржат пигменти во својот состав и на тој начин вршат и корекција на белата боја на циркониумската основа, но истовремено ја згледуваат способноста на влажнење на површината. Прајмерите се средства кои вршат хемиска припрема на керамичката површина и го засилуваат атхезивното спојување помеѓу различни површини. Оваа постапка настанува со создавање на слој кој ги менува

хидрофилните карактеристики на површината и овозможува нејзино оптимално навлажнување. Силаните кои се користат за атхезивни цели се триалкокси силански прајмери што значи дека поседуваат различни реактивни групи (M,R,X) за секој материјал со кој имаат способност да се поврзуваат. Групата X е хидролизираната група која овозможува поврзување со хидроксилната група на активираната керамичка површина. Прајмерите со своето делување даваат долготрајна стабилна врска со смолестите цементи, но само во комбинација со песочење³⁵.

Зголемувањето на количеството на Si на површината на цирконијата по трибохемскиот третман за повеќе од 70% во комбинација со силиконски агенси, може да ја засили врската со смолите, но не и фасетните керамички маси. Други автори посочуваат дека концентрацијата на Si на површината на In Ceram Zirconia и некои итрија-стабилизирани циркониумски маси, после третманот е многу пониска 1,25-4,2%, и така не успеваат да остварат долготрајна и стабилна врска³⁶.

Температурните промени (загревање и ладење) кои се јавуваат за време на ласерскиот третман, предизвикуваат фазна трансформација во керамичката маса и нејзино оштетување. Се препорачува ниска ласерска моќ и постојано, обилно водено ладење, иако добиените лабораториски резултати од овој тип на третман, се со послаб ефект од механичките третмани³⁷.

Селективното инфилтрационо нагризување создава нарапавена површина, а предност на постапката е компјутерската контрола на длабочината на браздите. Некои студии укажуваат дека порозностите кои со оваа постапка се формираат на површината 1,5µm, сепак не се доволни за да се случи дифузијата на стопеното стакло.

Постапката со нанесување керамички прашок дава можност за пошироко поле на апликација на цирконијата, особено при изработка на тешко ретенциони скелети како ламинати и алтернативни конструкции³⁸.

Добиените податоци од анализираните трудови и истражувања даваат различни, дури и контрадикторни резултати, но тоа веројатно се должи пред се на различните типови на цирконија и тестирачки методи. Токму хемискиот состав на цирконијата има можеби примарно значење во постапката која би требало да се примени за добивање на оптимални резултати за силата на врската, потоа растојанието, притисокот, составот на абразивните честичи, како и составот на аплицираните хемиски средства.

Заклучоци

Според ограничувањата кои ги имаат *in vitro* испитувањата и добиените резултати од разгледаните студии, може да се заклучи дека:

- изборот на површинскиот третман зависи од типот и хемискиот состав на циркониумската и фасетната керамика, како и на смолестите цементи;
- апликација на лајнери како хемиски третман покажува најдобра врска со керамичките маси за фасетирање кај масите од исти системи со компатибилни КТЕ;
- апликација на трибохемски третман (песочење + силикатизација) и фосфатни мономери, покажува најдобра врска со смолестите композити;
- алтернативните третмани сеуште не се доволно испитани и потребно е внимателно да се применуваат.

Surface treatments of zirconium dioxide ceramic for achieving better adhesion with veneering porcelain and cements

Aneta Mijoska*, Jagoda Bajevska, Ljuben Guguvcevski, Biljana Kapusevska, Nikola Gigovski, Vesna Korunovska, Jana Bajevska, Emilija Bajraktarova

Corresponding author: Aneta Mijoska

Summary

Bi layered all ceramic systems despite great clinical use, still show lower values for shear bond strength with veneering porcelains and resin cements. Zirconia possesses nonreactive surface, resistant to conventional treatment procedures like etching, and therefore many different types of surface treatments are developed. In this review of the existing surface treatments alteration, they are classified according to the manner of performance and the effect on the relationship and adhesion of zirconia with other elements. Surface treatments of zirconia perform alteration of the surface, increase of reactivity and adhesive power of ceramic in relation to the porcelain veneer and cements. Mechanical, chemical, combined and alternative treatments are most commonly used procedures, and their advantages, disadvantages and applications are still contradictory in relation to there effects and test methods.

Keywords: zirconia, surface treatment, veneering porcelain

Introduction

All ceramic systems are more often represented in everyday prosthetic practice. Various ceramics used for manufacturing of the core, have weaker strength from conventional steel alloys, and therefore the substructure of the bridges in the posterior region is performed by highly resistant oxide ceramics-alumina and zirconium oxide ceramics¹. Today zirconium oxide ceramics are used for making the core of single crowns, bridges, dental implants, orthodontic briquettes and others. Despite the existence of various fabrication methods (hot pressing, slip cast etc.), modern milling procedures with CAD-CAM processing systems (Figure 1) and the procedure of layering veneering porcelains are most common.



Figure 1. CAD-CAM system for machining

Besides possessing high strength, excellent biocompatibility and aesthetics, zirconia ceramics are non-reactive and resistant to conventional procedures for surface treatment. Therefore their adhesion with other elements-veneering porcelains and cements is lower, and represents the weakest part of these constructions^{3,4}. Surface treatments of zirconia, their advantages and disadvantages, as well as the application, are necessary for the successful operation of these systems.

Literature review

Zirconia with its compact surface is resistant to conventional procedures of etching in acidic and alkaline media that are commonly applied with other ceramic materials. Roughness procedures and grinding, according to some authors have the opposite effect on flexure strength and adhesion⁵. When performing both treatments, we mechanically remove part of the zirconia surface, however grinding with rough diamond blade (150 μ m) has more invasive character and it incurs higher temperature changes. This heating can be above the critical point of the 700°C and cause reversible matresnic t \rightarrow m transformation (transition from tetragonal to monoclinic crystal form) (Figure 2).

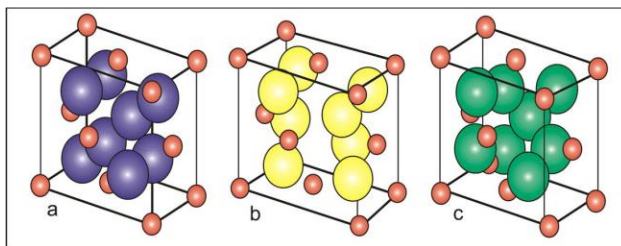


Figure 2. Overview of three crystalline forms of zirconium oxide ceramics (monoclinic b. tetragonal c. cubic)

When examining the surface with SEM, greater presence of monoclinic crystals on the surface, is more common among treatment with air-abrasion, than during grinding⁶. The heat developed with grinding is much higher, and exceeds the critical value in which zirconia is again stable and is not transformed. In contrast, according to Swain et al.⁸ in the grinded area of ceria-stabilized form of zirconia, the amount of monoclinic phase is five times higher. Other procedures of treatment with application of chemicals are widely represented, although they obtained conflicting results. Cleaning of the surface and its activation with the air-abrasion procedure, and then applying various primers, showed a positive effect on the adhesion among multiple authors, while the study examining the effect of two types of silicone agents for adhering with resinous cements, did not show higher values of the adhesion strength⁷.

Material and methods

This review of the surface treatments for zirconia, is based on the papers published in the last fifteen years, in English language. We used a variety of sources, according to the keywords, online medical data bases, books and papers in the field, with laboratory in vitro studies. The procedures for carrying out surface treatments of zirconium oxide ceramics are different, but mostly, their division might be into four groups: mechanical, chemical, combined mechanical-chemical treatments and new alternative treatments.

Mechanical procedures for alteration of zirconia surface include grinding and air-abrasion, chemical alteration procedures include application of various substrates-liners and primers, and combined procedures are mechanical with application of chemicals.

Mechanical surface treatments

Most common mechanical procedure represents air-abrasion with particles of aluminum oxide (grain 30/50/100 μm , distance 10 mm, length 15 sec, max. pressure 2,3-2,8 bar), which causes air abrasion on the surface, but roughened surface can be observed only with a SEM (scanning electron microscope) and profilometar⁹. The values of roughness vary with different types of zirconium oxide ceramics (In-Ceram Zirconia, Cercon Zirconia Degudent, Lava 3M-ESPE) and range from 6, 94 nm Ra (the untreated surface)¹⁰, up to 45, 77 nm, up to 1000 nm¹¹. The different roughness is a consequence of the different composition of the zirconia, namely

In-Ceram zirconia actually contains 63% aluminum and only 32% zirconia and 4% glassy matrix, which means it possesses greater granulation and strength, and therefore the air-abrasion procedure is more effective¹². Different grain sizes, pressure, duration and distance from the surface are found in different authors. In some cases surface roughness impact positively, while in others has a negative impact on the strength of the adhesion with the veneering porcelain and adhesive cements^{13,14}.

Grinding of the surface with diamond burs of different fineness creates deep roughened surface, high temperature and monoclinic transformation on the surface. The procedure itself could create residual compressive stress, which increases flexure strength and hardness of the zirconia ceramic. On the other hand, the deep defects may represent stress inducers which may adversely affect the strength of the adhesion¹⁵.

Chemical surface treatment

Chemical surface treatments of zirconia represent application of different chemicals as phosphate monomers, and today there are several commercial systems used for that purpose (AZ Primer-Shofu Dental Corporation, San Marcos, CA), Clearfil Ceramic Primer-Kuraray America, Houston,TX), Monobond Plus-Ivoclar Vivadent (Figure 3) and others. They contain different concentrations and types of monomers, with various techniques and time of application¹⁶.



Figure 3. Different types phosphate monomers

Phosphate monomers form chemical bonds with zirconia surface through their resinous connections at the ends, which are associated with adhesive cements. They present acids and some as Monobond Plus, contain silane, which enables the connection with other silicon surfaces. According to some authors combining silanes in an acidic environment, can lead to decreased stability of silane and weaker adhesion force^{17,18}. Most primers do not provide significant positive results, so the individual authors propose mechanical treatment of the surface with air-abrasion, before the application¹⁹.

Other types of chemical alteration are **silicone coupling agent** (trialkoxysilan) which are hybrid, inorganic-organic bi functional molecules, that form a net with the hydroxyl groups(OH) of Si in the ceramic surface, polymerize with the resinous matrix composite, reducing the surface tension, and thus perform the "wetting" of the surface (Rely X-ceramic primer, Ivoclar Vivadent, Amherst, NY) (Figure 4)²⁰.



Figure 4. *Silicone agent for chemical treatment*

More recently used, new primers are mixture of organophosphates and carboxylic acid monomers, and which have shown good and quick results. Although several types of silanes exist, they do not show significant effect on the zirconia surface which has reduced or no amount of Si²⁺. This is probably due to the hydrolytic decomposition of silicon connections occurring in the oral medium, which affects the stability of the adhesive surface²².

Materials that will ensure continuous, physical adhesion, and compensation of inadequate CTE (coefficients of thermal expansion) are porcelain liners. They represent a ceramic materials that aim to play the role of opaque at the metal-ceramic restorations. Surface liners (Cercon Ceram Kiss Liner-Degudent, IPS e.max Zir liner), are used in the form of paste or powder and liquid, and is applied in a thin uniform layer 0,1 mm with a glass ball tool, and then baked under the instructions of the manufacturer. Liners are ceramic materials whose function is to provide surface roughness, modification of color of the white zirconium base and improve the mechanism of adhesion with porcelain (Figure 5). Glassy ceramic liner involved with proper consistency is supposed to represent a pigment layer and "wash bake" process.



Figure 5. *Porcelain liner in the form of a paste*

Some authors in their studies still indicate that the application of liner has only aesthetic effect, and does not influence the strength of the relationship between ceramic materials. Application of a thin layer of liner, and slow cooling process had showed the effect of reducing the residual stress in ceramics²³.

Combined surface treatments

The combined surface treatment for depositing Si (tribo-chemical treatments) which represent laboratory (Rocatec system) and clinical methods (Cojet system), represent surface

air-abrasion with aluminum particles coated with Si (Figure 6). They have different grain sizes, 110 μm (Rocatec) or 30 μm (CoJet) and apply a maximum pressure of 2,5-2,8 bar.



Figure 6. Cojet system combined surface treatment

After air-abrasion the procedure is combined with an application of silicone primer, and thus form a reactive surface which achieves a better connection. However various authors have come to conflicting results, and according to some, this procedure creates less surface roughness and less mechanical connection with cements ²⁴.

Alternative treatments

The need for better reactivity of the zirconia surface led to the development of many new, but still insufficiently tested surface treatments.

Application of plasma (hexamethyldisiloxane) using a reactor (Plasma Electronic, Germany), would create covalent bonds which increase the strength of the relationship. The plasma contains ionized gas ions, electrons and atoms, and the manner of operation is not yet sufficiently understood²⁵.

Laser treatment so Er: YAG (erbium) or CO₂ lasers can be used as a procedure for achieving a better relationship with the cement, and the effect of the laser on zirconia is explained with the removal of particles from the surface, by evaporation and micro explosions, in a process called ablation²⁶.

The method of selective corrosion infiltration (SIE) is roughening zirconia surface with thermal aging and diffusion of the limit particles. Low melting glass is applied on the surface, and then the process of heat-induced filtration is carried out to rearrange zirconia crystals. The glass is removed in a water bath with 5% hydrofluoric acid, and the nano porosities remain on the surface like low viscous resin material, achieve solid adhesion after polymerisation²⁷.

This procedure activates the zirconia surface on micro level, the level of the granules, and when the temperature change, they grow in size and permit the diffusion of other elements. This phenomenon changes the surface properties of zirconia, rise the capillarity and forces of tension, and does the rearrangement of the granules, their separation and sliding. Low melting glass applied to the surface is comprising 65% silica, 15% aluminum, 10% of sodium oxide, potassium oxide 5% and 5% of titanium oxide with a compatible CTE, and after computer controlled heating, optimal diffusion of the ceramic granules is obtained.

Application of glass pearls or silicon tetrachloride (SiCl_4) with gas deposition procedure is of recent nature and its effect on the increasing of the concentration of Si, requires further research. In this treatment deposition of silicate layer $\text{Si}(x)\text{O}(y)$ with a small thickness of 2,6 nm, increase the number of places which implement chemical coupling with suitable organic alkaline primer by conventional procedures²⁸.

Nanostructure coating with aluminum is the procedure of rapid precipitation of aluminum hydroxide (derived from the hydrolysis of AlN powder applied on the zirconia surface) which creates perpendicular nucleates as heterogeneous layer with thickness of 6 nm and a length of 240 nm of polycrystalline plate. These precipitates after heating on 900° C form transient aluminum, and the procedure itself is a chemical pretreatment which increases reactivity and makes zirconia wetting easier²⁹.

Coating with ceramic powder is non-invasive procedure when sludgy layer of zirconium powder is applied. During sintering pores with different dimensions are formed and the surface is activated. This is a noninvasive procedure that manufacturer can apply to the frame and restorations would have already been prepared for connecting.

Gas fluoridation is a chemical modification which creates a thin oxy-fluoride layer on the surface, that can easily connect to organic silicates. The procedure is complex, it is carried out in a plasma reactor, with vacuum, and application of fluorine in the gaseous state.

Results and Discussion

Air-abrasion is widely used treatment in dentistry, and this procedure is applied to create roughened area, which would enable stronger mechanical micro-retentions of the core and veneering porcelains and cements. Air-abrasion alter the zirconia surface and its roughness, but the effect of this treatment on the adhesion strength gave opposing results in most of the studies. According to some authors the procedure is depending on particle size and has a negative impact on the surface, and causes stress which leads to monoclinic phase transformation and surface compressive stresses that provide increased flexure strength, low thermal degradation and cracks. The proportion of monoclinic faze in zirconia will depend on the diameter of the abrasive particles and their impact energy³⁰. On the other hand, according to some authors, the high kinetic energy of impact force of the abrasive particles may chemically contaminate the surface and increase the adhesive force between two interface surfaces. That way air-abrasion with small granularity and low pressure can roughen the surface and could also increase the strength micro tensile adhesion between zirconia and veneering porcelain³¹. According to another study that has been conducted by the various authors, aluminiumoxide particle size (25-250 microns), roughened surface achieves better adhesive results compared to the other procedures³².

Compared with the procedure of grinding, air-abrasion is finer process, and is losing significantly smaller amount of the material from the surface. The procedure creates surface defects, but they do not negatively affect the firmness of the material, but on the contrary could have a positive effect. This is explained by the effect of transformed monoclinic phase which creates compressive stress which is opposing the force from the degradation of the occurred defects³³.

Combined procedure of air-abrasion and application of chemical substances liner is a procedure which provides roughened surface for micromechanical connectivity, chemical increase in capacity, and an increase in the strength of the adhesion. Combining the procedure of air-abrasion and phosphate monomers-metal primers, also has a positive impact on the adhesion with resin cements³⁴. Air-abrasion has the biggest role in cleaning and an increase of the contact area, and creating conditions for good chemical relationship.

The liners are applied as thin interzone between zirconia and veneering ceramics. They contain pigments in their content and in the way correct the white color of zirconia core, but at the same time increase the ability for surface wetting.

The primers do chemical preparation on ceramic area and intensify the adhesion between different surfaces. This procedure formate a layer which is changing the hydrophilic characteristics of the surface of and allows its optimal wetting.

Silanes are trialkoxy silane primers which means that they possess different reactive group (M, R, X) for each material they have the ability to link together. The group X is hydrolyzed group that allows connection with hidrosil group on activated ceramic surface. Primers are giving long-term stable adhesion with resin cements, but only in combination with air-abrasion³⁵.

The increase in the quantity of Si on the zirconia surface after tribochemical treatment for more than 70% in combination with silicone agents, can strengthen the adhesion with resins, but not veneering ceramics. Other authors point that the concentration of Si on the surface of In Ceram Zirconia and some yttrium-stabilized zirconia ceramics, are much lower after the treatment from 1.25 to 4.2%, and so they fail to establish long-term and stable relationship³⁶. Temperature changes (heating and cooling) that occur during laser treatment, are causing phase transformation in veneering ceramic and its damaging. Low laser power and steady, water cooling is recommended, although the received laboratory results for this type of treatment showed the weaker effect then mechanical treatment³⁷.

Selective infiltration etching creates roughen surface, and the advantage of the procedure is computerized control of the grooves. Some studies said that the porosity which are formed on the surface by this procedure are 1,5µm, but however, they are not sufficient for melted glass diffusion.

The procedure with the coating of ceramic powder gives the possibility of much wider scope of application on zirconia, especially during the preparation of the hard retentive cores as laminates and alternative constructions³⁸.

Data from the analyzed papers and research were giving different, even contradictory results, but it is probably owed to the various types of zirconium and testing methods. Chemical composition of zirconia maybe has the primary importance in the procedure that should be applied to obtain the optimal results for the strength of the adhesion, then the distance, pressure, composition of the abrasive particles, as well as the composition of the applied chemical agents.

Conclusions

According to the limits of in vitro testing and the results obtained from the reviewed studies, it can be concluded that:

- The selection of the surface treatment depends on the type and chemical composition of zirconia and veneering ceramics, as well as the resin cements;
- Application of the liner as chemical treatment shows best adhesion with veneering porcelains of the same systems with compatible CTE;
- Applications of tribochemical treatment (air-abrasion + silikatization) and phosphate monomers, shows best adhesions with resin composites;
- Alternative treatments are still not being tested enough, and it is necessary to be carefully applied.

Литература / References

1. Бајевска Ј. Стоматолошка керамика. Принт Марк, 2014, Скопје.
2. Duret F, Blouin JL, Duret B. CAD-CAM in dentistry. J Am Dent Assoc. 1988;117(6):715-720.
3. Мијоска А. Евалуација на врската помеѓу цирконијата и порцеланските маси за фасетирање. 2015. Докторска дисертација, Стоматолошки Факултет, Скопје.
4. Giordano R. A comparison of all-ceramic restorative systems. Gen Dent 1999; 47(6):566-70.
5. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Fundukb N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dental Materials. 1999;15: 426–433.
6. Mattiello R, Coelho T, et al. A Review of Surface Treatment Methods to Improve the Adhesive Cementation of Zirconia-Based Ceramics. ISRN Biomaterials. 2013; 185: 10-20.
7. Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. Quintessence Int 2002; 33(6):415–26.
8. Swain MV, Hannink RHJ. Metastability of the martensitic transformation in a 12 mol% ceria–zirconia alloy: grinding studies. J Am Ceram Soc 1989;72:1358–1364.
9. Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, L.Sobrinho LC, Chan DCN. Effect of etching and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics, Journal of Prosthetic Dentistry 2003; 89, (5): 479–488.
10. Casucci A, Osorio E, Osorio R et al., Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks, Journal of Dentistry, 2009; 37(11), 891–897.
11. de Oyagüe R, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R, Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic, Dental Materials, 2009; 25(2) 172–179.
12. Della Bona A, Donassollo TA, Demarco F, Barrett A, Mecholsky J Jr., Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic, Dental Materials, 2007; 23(6): 769–775.
13. Tsuo Y, Yoshida K, Atsuta M, Effects of alumina-blasting and adhesive primers on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics, Dental Materials Journal, 2006; 25 (4):669–674.
14. Mirmohammadi H, Aboushelib MNM, Salameh Z, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Innovations in bonding to zirconia based ceramics: part III. Phosphate monomer resin cements. Dental Mater. 2010;26:786–792.

15. Cavalcanti AN, Foxton R, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi G, Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments, *Operative Dentistry*, 2009; 34(3): 280–287.
16. Jack D. Griffin Jr., DMD, Byoung In Suh, PhD, Liang Chen, PhD, Douglas J. Brown, Surface Treatments for Zirconia Bonding: A Clinical Perspective. *Canadian Journal of Restorative Dentistry and Prosthodontics*.2010; 14: 23-29.
17. Ruttermann S, Fries L, Raab WH, Janda R. The effect of different bonding techniques on ceramic/ resin shear bond strength. *J Adhes Dent* 2008;10(3): 197–203.
18. Amaral R, Ozcan M, Valandro LF, et al. 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 B Appl Biomater* 2008;85(1):1–9.
19. Aboushelib MN, Matinlinna JP, Salameh Z, Ounsi H. Innovations in bonding to zirconia-based materials: Part I. *Dent Mater* 2008;24(9):1268–72.
20. J. P. Matinlinna, L. V. J. Lassila, M. Ozcan, A. Yli-Urpo, and P. K. Vallittu, “An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry,” *International Journal of Prosthodontics*,2004;17(2):155–164.
21. Barghi N, To silanate or not to silanate: making a clinical decision, *Compendium of Continuing Education in Dentistry*,2000;21(8):659–666.
22. Soderholm KJM, Shang SW, Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica, *Journal of Dental Research*, 1999;72(6):1050–1054.
23. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LVJ, Vallittu P, Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes, *Dental Materials*, 2006; 22 (9): 824–831.
24. Attia A, Lehmann F, Kern M. Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dental Mater*. 2011;27:207–213.25.
25. Aboushelib Mn, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ, Bonding to zirconia using a new surface treatment, *Journal of Prosthodontics*,2010; 19(5): 340–346.
26. Ersu B, Yuzugullu B, Ruya Yazici A, Canay S, urface roughness and bond strengths of glass-infiltrated aluminaceramics prepared using various surface treatments, *Journal of Dentistry*,2009; 37(11): 848–856.
27. Aboushelib MN, Matinlinna JP, Salameh Z, Ounsi H, Innovations in bonding to zirconia-based materials: part I, *Dental Materials*, 2008; 24(9):1268–1272.
28. [Piascik JR](#), [Swift EJ](#), [Thompson JY](#), [Grego S](#), [Stoner BR](#). Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. [Dent Mater](#). 2009; 25(9):1116-21.
29. Jevnikar Krnel P, Kocjan A, Funduk N, Kosmac T. The effect of nano-structured alumina coating on resin-bond strength to zirconia ceramics. *Dental Materials*.2010; 26: 688–696.

30. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of Zirconia Surface Treatments on the Shear Strength of Zirconia/Veneering Ceramic Composites. *Dental Materials Journal*. 2008; 27(3): 448-454.
31. Al-Dohan HM, Yaman P, Dennison JB, Razzoog ME, Lang BR. Shear strength of core-veneer interface in bi-layered ceramics. *J Prosthet Dent* 2004; 91: 349-355.
32. De Jager N, Pallav P, Feilzer AJ. The influence of design parameters on the FEA-determined stress distribution in CAD-CAM produced all-ceramic crowns. *Dent Mater* 2005; 21: 242-251.
33. Studart AR, Filser F, Kocher P et al. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. *Dent Mater* 2007; 23(1): 106–114.
34. Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. *Dent Mater* 2005; 21: 984-991.
35. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence Int*. 2007; 38(9):745-753.
36. Sphor, A., G. Borges, L. Junior, E. Mota, H. Oshima, 2008. surface modification of Inceram zirconia by Nd:YAG laser, Rocatec system, aluminum oxide sand blasting and its bond strength to resin cement. *Photomed. Laser surg*. 2008; 26: 203-8.
37. Gokce B, Ozpinar B, Dundar M, Comlekoglu E, Sen BH, Gungor MA. Bond strengths of all-ceramics: acid vs laser etching. *Oper Dent*. 2007; 32(2):173-8.
38. Phark JH, Duarte S, Blatz M, Sadan A. An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent*. 2009; 101(1):29-38.