

Einfluss des Einfärbens
auf die Materialeigenschaften
von Zirkoniumdioxid

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor medicinae dentariae
(Dr. med. dent.)

vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Thomas Röhl
geboren am 01.09.1982 in Lutherstadt Wittenberg

Gutachter

- 1. PD Dr. med. dent. habil. Florentine Jahn, Jena**
- 2. Prof. Dr. Dr. Bernd W. Sigusch, Jena**
- 3. Prof. Dr. med. dent. Klaus Böning, Dresden**

Tag der öffentlichen Verteidigung: 02.06.2015

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
b	Breite
Bi ₂ O ₃	Bismutoxid
Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat
CAD/CAM	Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing
CaO	Kalziumoxid
CeO ₂	Cerium(IV)-oxid
cm ³	Kubikzentimeter
Co-Cr	Kobalt-Chrom
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
F	Kraft
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid
FSZ	Fully Stabilized Zirconia
g	Gramm
GIZ	Glasionomierzement
GPa	Gigapascal
h	Höhe
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HfO ₂	Hafniumoxid
HIP	Hot Isostatic Pressed
ISO	International Organisation for Standardisation
K	Kelvin
K _{ic}	Risszähigkeit
m	Masse, Weibull-Modul
MDP	10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat
MgO	Magnesiumoxid
mm, mm ²	Millimeter, Quadratmillimeter
MPa	Megapascal
MW	Mittelwert

N	Newton
n	Anzahl der Prüfkörper
Na ₂ O	Natriumoxid
nm	Nanometer
P	Bruchlast
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Standardabweichung
Sek.	Sekunde
SiC	Siliciumcarbid
SiO ₂	Siliciumdioxid, Quarz
t→m	ausgehend von der tetragonalen zur monoklinen Phase
Tab.	Tabelle
TEGMA	Triethylen-Glycol-Dimethacrylat
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals
UDMA	Urethandimethacrylat
Vol.-%	Volumenprozent
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
Y-TZP	Yttriumoxid-stabilisiertes Tetragonales Polykristallines Zirkoniumdioxid
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
YbF ₃	Ytterbiumfluorid
ZnO	Zinkoxid
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid
α	Signifikanzniveau
η	Rückstreuintensität
Θ	Theta, Verdrehwinkel
μm	Mikrometer
ρ	Rho, Dichte
σ	Biegefestigkeit
\emptyset	Durchmesser, Durchschnitt
°C	Grad Celsius

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung.....	3
2.1	Keramik in der Zahnheilkunde	4
2.2	Geschichte der Dentalkeramiken.....	5
2.3	Klassifikation der Dentalkeramiken.....	8
2.3.1.	Polykristalline Oxidkeramik	9
2.3.1.1	Zirkoniumdioxid - Herkunft und chemisch-physikalische Eigenschaften.....	9
2.3.1.2	Stabilisierung von Zirkoniumdioxid.....	11
2.3.1.3	Umwandlungsverstärkung von Zirkoniumdioxid.....	12
2.3.1.3	Verarbeitung von Zirkoniumdioxid in der Zahnmedizin.....	13
2.4	Werkstoffkunde der Keramiken.....	15
2.4.1	Allgemeine Eigenschaften keramischer Werkstoffe	15
2.4.2	Mechanische Eigenschaften keramischer Werkstoffe.....	15
2.4.2.1	Biegefestigkeit	16
2.4.2.2	Elastizitätsmodul.....	18
2.4.2.3	Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK).....	18
2.4.2.4	Bruchfestigkeit.....	19
2.4.2.5	Weibull-Modul.....	19
2.4.2.6	Risszähigkeit.....	20
2.4.2.7	Dauerfestigkeit.....	21
2.5	Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von Vollkeramiken.....	22
2.6	Befestigung von Zirkoniumdioxidrestorationen	23
2.6.1	Konventionelle Zemente	23
2.6.2	Komposite	24
2.6.2.1	RelyX™ Unicem	26
2.6.2.2	Variolink® II.....	27
3	Zielstellung.....	29
4	Material und Methoden	31
4.1	Material.....	31
4.2	Methoden.....	32
4.2.1	Biegebruchversuch	32
4.2.1.1	Herstellung der Prüfkörper	33

4.2.1.2	Färben Proben Vita In-Ceram [®] YZ.....	34
4.2.1.3	Sintern der Prüfkörper.....	35
4.2.1.4	Temperaturwechsellast (Thermocycling)	36
4.2.1.5	Bestimmung der Biegefestigkeit mittels Dreipunkt-Biegeprüfung	36
4.2.1.6	Statistische Auswertung.....	37
4.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	38
4.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)	39
4.2.4	Röntgendiffraktometrische Analyse.....	40
4.2.5	Bestimmung der Druck-Scher-Festigkeit.....	41
4.2.5.1	Herstellung der Probekörper aus ZrO ₂	42
4.2.5.2	Färben der Probekörper aus Vita In-Ceram [®] YZ.....	42
4.2.5.3	Sintern der Probekörper	42
4.2.5.4	Herstellung der Verbundprüfkörper.....	42
4.2.5.5	Temperaturwechsellast (Thermocycling)	43
4.2.5.6	Bestimmung der Druck-Scher-Festigkeit	44
4.2.5.7	Statistische Auswertung.....	45
5	Ergebnisse	46
5.1	Biegefestigkeit	46
5.1.1	Deskriptive Statistik	46
5.1.1.1	Biegefestigkeit der Probekörper aus Sirona inCoris ZI	46
5.1.1.2	Biegefestigkeit der Probekörper aus Vita In-Ceram [®] YZ.....	47
5.1.2	Analytische Statistik.....	48
5.1.2.1	Korrelation zwischen Farbstärke und der Biegefestigkeit des ZrO ₂	48
5.1.2.2	Vergleich der ungealterten mit den gealterten Proben.....	49
5.1.2.3	Vergleich der Keramiken Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram [®] YZ	51
5.2	Beurteilung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen	52
5.2.1	Oberflächen	52
5.2.2	Beurteilung der Bruchflächen	56
5.2.3	Vorgesintertes Zirkoniumdioxid	58
5.2.4	Sandgestrahltes Zirkoniumdioxid	58
5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)	60
5.3.1	EDX-Analyse Vita In-Ceram [®] YZ LL5.....	60
5.3.2	EDX-Analyse der Färbelösung LL1	62
5.4	Röntgendiffraktometrie	63

5.5	Druck-Scher-Festigkeit	65
5.5.1	Deskriptive Statistik	65
5.5.1.1	Verbund Sirona inCoris ZI mit RelyX™ Unicem	65
5.5.1.2	Verbund Sirona inCoris ZI mit Variolink® II	66
5.5.1.3	Verbund Vita In-Ceram® YZ mit RelyX™ Unicem.....	67
5.5.1.4	Verbund Vita In-Ceram® YZ mit Variolink® II.....	68
5.5.2	Analytische Statistik.....	69
5.5.2.1	Einfluss des Einfärbens auf den Verbund ZrO ₂ - Befestigungskomposit.....	69
5.5.2.2	Vergleich der ungealterten mit den gealterten Proben.....	70
5.5.2.3	Vergleich zwischen RelyX™ Unicem und Variolink® II.....	74
6	Diskussion	77
6.1	Biegefestigkeit	77
6.1.1	Wahl der Probenkörper und Methode	77
6.1.2	Ergebnisdiskussion.....	79
6.2	Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen	83
6.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)	84
6.4	Röntgendiffraktometrie	84
6.5	Druck-Scher-Festigkeit	85
6.5.1	Wahl der Prüfkörper und Methode.....	86
6.5.2	Ergebnisdiskussion.....	88
7	Schlussfolgerungen	92
8	Literaturverzeichnis.....	94
9	Anhang	106

1 Zusammenfassung

In heutiger Zeit verlangen zahnärztliche Therapien nach Rekonstruktionen von höchster ästhetischer Qualität und Biokompatibilität. Der Einsatz von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid, welches sich durch sehr hohe Bruchfestigkeitswerte auszeichnet, ermöglicht weitspannige, vollkeramische Brückenkonstruktionen. Zirkoniumdioxid dient als Gerüstwerkstoff, welcher mit Hilfe der CAD/CAM-Technologie verarbeitet und anschließend mit transluzenten Keramiken verblendet wird. Die Stabilität ist dadurch bedingt, dass bei Rissbildung eine Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallstruktur des Zirkoniumdioxids stattfindet, welche mit einer Volumenzunahme der Kristalle von 3 bis 5 % verbunden ist. Dadurch entsteht ein Druck von außen auf die Rissflanken, welcher eine weitere Rissausbreitung inhibiert. Durch Zugabe von stabilisierenden Oxiden wie Y_2O_3 wurde Zirkoniumdioxidkeramik entwickelt, welche bei Raumtemperatur vollständig in tetragonaler Phase vorliegt. Um noch natürlicher wirkende Kronen und Brücken herzustellen, gibt es die Möglichkeit, das kreideweiße ZrO_2 -Gerüst mittels farbgebender Metalloxide wie z.B. Fe_2O_3 einzufärben. Diese färbenden Metalloxide, so die Arbeitshypothese der vorliegenden Dissertation, könnten die Kristallstruktur und somit bestimmte Materialeigenschaften des ZrO_2 positiv oder auch negativ beeinflussen.

Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden industriell vorgefärbte Probekörper aus inCoris ZI (Sirona, Bensheim) in fünf Farbstufen sowie manuell gefärbte Proben aus In-Ceram[®] YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) in sechs unterschiedlichen Farbstufen hergestellt. So entstanden 11 Gruppen mit je 24 Prüfkörpern. Jeweils die Hälfte der Proben wurde einer künstlichen Alterung im Thermocycler von 25.000 Zyklen unterzogen. Anschließend wurde mit Hilfe des Dreipunkt-Biegeversuches die Biegefestigkeit ermittelt.

Zur Beurteilung der Oberflächen und Bruchflächen der Prüfkörper erfolgten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen. Mit Hilfe der EDX-Analyse wurden die Bestandteile des gefärbten ZrO_2 und der Färbelösung ermittelt. Zur Beurteilung der Kristallstruktur von ungefärbten und gefärbten ZrO_2 wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt.

Wichtig für den Langzeiterfolg von vollkeramischem Zahnersatz ist auch die Befestigung an der Zahnhartsubstanz. 220 Plättchen aus Sirona inCoris ZI (fünf Farbtöne) und Vita In-Ceram[®] YZ (sechs Farbstufen) wurden hergestellt und darauf ein Kompositzylinder mittels Befestigungskomposits geklebt. Getestet wurden das selbstadhäsive RelyX[™] Unicem (3M ESPE AG, Seefeld) sowie Variolink[®] II (Ivoclar Vivadent, Schaan) nach Konditionierung mit

Metalprimer II (GC, München). Jeweils die Hälfte der Proben unterzog man einer künstlichen Alterung. Anschließend erfolgte ein Druck-Scher-Versuch, um die Verbundfestigkeit zu ermitteln.

Die Biegefestigkeitsuntersuchungen ergaben, dass das Einfärben von ZrO_2 , sei es industriell vorgefärbt oder manuell getaucht, keinen korrelierenden Einfluss auf dessen Biegefestigkeit hat. Die thermische Alterung des ZrO_2 hatte keinen negativen Einfluss auf dessen Biegefestigkeit. Die Biegefestigkeiten von Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ unterschieden sich nicht signifikant.

Im REM zeigten alle elf untersuchten Proben eine homogene Oberfläche ohne offensichtliche Restporen oder Risse. Ein Einfluss der Farbintensität auf Gefügebild und Korngröße war nicht zu erkennen. Durch EDX-Analyse wurde festgestellt, dass in der Färbelösung Fe_2O_3 enthalten war. Der Gewichtsanteil des Farbgebers im endgesinterten ZrO_2 lag unter 0,3 %. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigten keine Unterschiede der Kristallstruktur zwischen ungefärbtem und gefärbtem ZrO_2 . In allen untersuchten Proben war eine tetragonale Phase sicher nachweisbar, während eine monokline Phase nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Das Einfärben von Y-TZP hatte keinen positiven oder negativen Effekt auf den Verbund zu den Befestigungskompositen. Variolink[®] II (+ Metalprimer II) wies in dieser Studie höhere Druck-Scher-Festigkeitswerte auf als RelyX[™] Unicem. Nach künstlicher Alterung im Thermocycler traten bei beiden Befestigungskompositen signifikante Druck-Scher-Festigkeitsverluste auf.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, dass ein Einfärben mit den von der Industrie bereitgestellten Systemen die mechanischen Eigenschaften von Zirkoniumdioxid nicht signifikant verändert. Die Menge der hinzugefügten Farbe ist zu gering, um die Kristallstruktur des ZrO_2 zu beeinflussen. Parameter wie Sintervorgang, chemische Zusammensetzung, zahntechnische Bearbeitung und Alterung beeinflussen die Phasenanteile in höherem Maße. Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ sind gleich gut für den klinischen Einsatz geeignet. Der Verbund zwischen ZrO_2 und Befestigungskomposit wird durch die Farbe des ZrO_2 nicht beeinträchtigt. Faktoren wie Oberflächenbearbeitung, chemische Vorbehandlung, künstliche Alterung oder Wahl des Befestigungskomposits beeinflussen die Verbundfestigkeitswerte im *in-vitro*-Versuch hingegen stark. Variolink[®] II (+ Metalprimer II) hatte eine signifikant höhere Verbundfestigkeit zu Zirkoniumdioxid als RelyX[™] Unicem und ist daher für die Befestigung bestimmter Restaurationen wie Adhäsivbrücken zu bevorzugen.

2 Einleitung

Das wachsende ästhetische Bewusstsein der Bevölkerung sowie der Wunsch nach feststehendem und natürlichem Zahnersatz stellt hohe Anforderungen an die heutige Zahnmedizin. Durch den Einsatz von vollkeramischen Systemen, welche die seit langer Zeit bewährten Kronen und Brücken aus Metallkeramik mehr und mehr verdrängen, kann diesen hohen Erwartungen bei Patient und Behandler zunehmend entsprochen werden.

Vollkeramische Restaurationen verfügen über eine sehr gute Biokompatibilität, hervorragende optische Eigenschaften und Farbbeständigkeit. Sie zeichnen sich außerdem durch eine hohe Beständigkeit im Mundmilieu aus und weisen eine geringe Tendenz zur Plaqueanlagerung auf (Strub 1992, Schäfer und Kappert 1993).

Die Sprödigkeit der keramischen Werkstoffe, seit Beginn des Einsatzes in der Zahnmedizin ein Hauptproblem, wurde durch den rasanten Fortschritt der Werkstofftechnologie weiter reduziert, indem immer bruchzähere Keramiken entwickelt wurden. Vollkeramischer Zahnersatz kam zunächst in Form von Inlays, Onlays und Teilkronen zum Einsatz. Doch die Indikation erweiterte sich durch die Modifikation der keramischen Zusammensetzung auf Kronen und kleine Brücken im Frontzahn- und zunehmend auch im Seitenzahnbereich (Filser et al. 2002). Die Überlebensrate von Kronen aus Vollkeramik ist, vor allem im Frontzahnbereich, mit der von Kronen aus Metallkeramik zu vergleichen (Odman und Andersson 2001, Etemadi und Smales 2006, Kaiser et al. 2006). Vollkeramikbrücken zeigen jedoch schlechtere Überlebensraten als metallkeramische Brücken. Für dreigliedrige Front- und Seitenzahnbrücken aus In-Ceram[®] Alumina (davon 62 % im Seitenzahnbereich) wurden 10-Jahres-Überlebensraten von 83 % ermittelt (Olsson et al. 2003). Durch die Entwicklung von Hochleistungskeramiken wie Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, welche sich durch sehr hohe Bruchfestigkeitswerte auszeichnen, können nun sogar weitspannige Brückenkonstruktionen realisiert werden (Schweiger 2004). Zirkoniumdioxid dient aufgrund seiner hohen Stabilität als Gerüstwerkstoff, welcher mit Hilfe der CAD/CAM-Technologie verarbeitet und anschließend mit transluzenten Keramiken verblendet wird. Die Stabilität ist dadurch bedingt, dass bei Rissbildung eine Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallstruktur des Zirkoniumdioxids stattfindet, welche mit einer Volumenzunahme der Kristalle von 3 - 5 % verbunden ist. Dadurch entsteht ein Druck von außen auf die Rissflanken, der eine weitere Rissausbreitung verhindert (Garvie et al. 1975). Durch die Zugabe von stabilisierenden Oxiden wie MgO, CaO oder Y₂O₃ wurde eine Zirkoniumdioxidkeramik entwickelt, welche bei Raumtemperatur vollständig in tetragonaler Phase vorliegt.

Das kreideweiße Zirkoniumdioxid ist weitaus besser geeignet eine natürliche Zahnfarbe zu realisieren als Metall, welches vor der Verblendung erst mit einem Opaker beschichtet werden muss. Um das Gerüst der natürlichen Dentinfarbe noch mehr anzugleichen, werden die Zirkoniumdioxidrohlinge seit einigen Jahren in verschiedenen Farbtönen angeboten. Hierbei stehen zwei verschiedene Varianten zur Verfügung: Einerseits werden industriell vorgefärbte Blöcke angeboten, andererseits gibt es die Möglichkeit, das ungefärbte Gerüst manuell vor der Endsinterung zu färben. Hierfür wird das noch poröse Gerüst in eine wässrige, mit Metalloxiden versetzte Lösung getaucht (Gehre und Kappert 2008).

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss des Färbens von Zirkoniumdioxid auf bestimmte Materialeigenschaften zu untersuchen. Da die Metalloxide, die zum Einfärben verwendet werden, ebenfalls eine stabilisierende Wirkung auf die Kristallstruktur haben könnten, ist es interessant zu untersuchen, ob die Biegefestigkeit des Zirkoniumdioxids beeinflusst wird. Hierzu wurden zwei verschiedene Systeme untersucht: Die industriell vorgefärbten Keramikblöcke inCoris ZI (Sirona, Bensheim) und die manuell zu färbenden Blöcke In-Ceram[®] YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen). Der Einfluss der thermischen Alterung auf die Biegefestigkeitswerte der gefärbten ZrO₂-Proben wurde ebenfalls untersucht.

An gefärbten und ungefärbten ZrO₂-Blöcken wurden rasterelektronenmikroskopische Bewertungen des Kristallgefüges durchgeführt. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) wurden die Bestandteile der Farblösungen ermittelt. Zusätzlich wurde durch röntgendiffraktometrische Analyse die Kristallstruktur des endgesinterten Zirkoniumdioxids analysiert.

Mitentscheidend für den Langzeiterfolg von vollkeramischem Zahnersatz ist auch die Befestigung an der Zahnhartsubstanz (Kern und Wegner 1998, Corrente et al. 2000, Wegner und Kern 2000). Daher wurde die Verbundfestigkeit von ZrO₂ zu zwei gängigen Befestigungskompositen in Abhängigkeit von der Farbe des Zirkoniumdioxids untersucht. Auch hier sollte der Einfluss der thermischen Alterung berücksichtigt werden.

2.1 Keramik in der Zahnheilkunde

Unter dem Begriff „Keramik“ wird in der Werkstoffkunde ein breites Spektrum anorganischer Werkstoffe zusammengefasst. Gemäß der Deutschen Keramischen Gesellschaft sind keramische Werkstoffe anorganisch, nichtmetallisch, im Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30 % kristallin. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einem Pulver und einer passenden Flüssigkeit geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine

Temperaturbehandlung bei über 800 °C. Gelegentlich geschieht die Formgebung auch bei erhöhter Temperatur oder gar über dem Schmelzfluss mit anschließender Kristallisation (Spur 1989, Hickel und Kunzelmann 1997, Marxkors et al. 2008). Während des Brennvorgangs können unterschiedliche chemische Bindungen entstehen. Diese Bindungen entscheiden letztendlich über die spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Keramik. Hierbei unterscheidet man kristalline und nichtkristalline Atomanordnungen. Kristalline Bindungen sind durch eine strenge Ordnung im Kristallgitter gekennzeichnet. Dabei können die einzelnen Atombindungen kovalent oder ionisch sein. Findet man eine unregelmäßige, ungeordnete Gitterstruktur, spricht man von einem nichtkristallinen oder amorphen Aufbau. Der Zeitraum während des Herstellungsvorgangs entscheidet dabei häufig, ob die Atome eine geordnete kristalline Struktur bilden oder in völliger Regellosigkeit erstarren (Hickel und Kunzelmann 1997).

2.2 Geschichte der Dentalkeramiken

Keramiken waren wahrscheinlich die ersten Werkstoffe, die vom Menschen künstlich hergestellt wurden. Das wohl zunächst zufällig im Feuer gebrannte Material (griechisch *keramos* = gebrannter Stoff, aus Ton gefertigte Gegenstände) wurde, wie Funde aus der Zeit um 23000 v. Chr. im Gebiet des heutigen Böhmens belegen, schon früh in der Menschheitsgeschichte bewusst verwendet. Seit etwa 100 v. Chr. ist auch die Herstellung von Steinzeug (härtere, dicht gesinterte, wasserundurchlässige Scherben) bekannt. Heutige in der Zahnheilkunde verwendete Keramiken haben ihren Ursprung im erheblich härteren Porzellan, welches um 1000 n. Chr. in Südchina entwickelt wurde (Pröbster 1997a). Am sächsischen Königshof des Jahres 1709 gelang es J. F. Böttcher als erstem Europäer Porzellan herzustellen. 1710 entstand auf dieser Grundlage die Meißner Porzellanmanufaktur (Gehre 2005).

Der Erste, der Porzellan für die Herstellung einer kompletten Prothese verwendete, war im Jahr 1774 der Apotheker Alexis Duchâteau, da er mit seiner Prothese aus Nilpferd-Elfenbein unzufrieden war. Diese Erfahrung griff der Pariser Zahnarzt Dubois de Chémant auf, der die erste kommerzielle Herstellung von Prothesen aus Porzellan einführte und auch die Herstellungstechniken verbesserte. Die in einem Stück gebrannten Prothesen ließen sich schon damals durch die Verwendung von Metalloxiden in verschiedenen Farben tönen (Woodforde 1968, Hoffmann-Axthelm 1985, Strub et al. 2005).

Großtechnisch wurden Keramikzähne 1825 erstmals in Amerika von S.W. Stockton produziert. Einige Zeit später, im Jahr 1844, begann die noch heute existierende Firma S.S. White Corporation ebenfalls mit der industriellen Fertigung keramischer Zähne (Kelly et al. 1996). In

den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts ließ sich Charles Henry Land aus Detroit sein Verfahren patentieren, Porzellanfüllungen auf Platinfolie aufzubrennen. Die Anwendung dieses Prinzips für die Kronentechnik publizierte Land im Jahre 1903. Die Jacketkrone Lands stellte somit die erste Hülsenkrone mit ästhetischem Anspruch zur Restauration eines einzelnen Zahnes dar. Die damals erarbeiteten Prinzipien für die Präparation für Jacketkronen, wie zirkuläre Stufenpräparation und Mindestschichtstärke, sind auch heute noch gültig (McLean 1978, Pröbster 1997a). Die Zusammensetzung der Dentalkeramiken hatte sich inzwischen zu Gunsten der Ästhetik und der mechanischen Eigenschaften verändert. So konnte z. B. die Transluzenz durch Erhöhung des Feldspatanteils im Vergleich zum traditionellen chinesischen Porzellan erheblich verbessert werden (Jones 1985). Dennoch führten die Jacketkronen aufgrund der hohen Frakturanfälligkeit, für die die Sprödigkeit des Materials sowie die verwendeten Zemente verantwortlich gemacht wurden, häufig zu klinischem Versagen (Banks 1990, Hahn und Löst 1992).

Erst 1965 steigerte McLean die Festigkeit der bislang zu fragilen Kronen, indem er Aluminiumoxid zu dem Feldspatglas hinzufügte. Dadurch entstand das Prinzip des vollkeramischen Verbundsystems mit einem Gerüstwerkstoff höherer Festigkeit bei geringer Transluzenz und einem Verblendwerkstoff mit erhöhter Transluzenz bei geringerer Festigkeit. Das damals wohl bekannteste und am meisten angewandte Produkt war das Vitadur-System (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) (McLean und Hughes 1965, McLean 1978, Kappert und Krah 2001). Bereits in den 50er Jahren lag das Augenmerk der Forschung auf der keramisch-verblendeten Metallkrone. Dabei wurde eine auf die Legierung abgestimmte Keramikmasse auf ein Kronenmetallgerüst aufgebrannt, wobei man über Haftoxide unedler Legierungszusätze einen sicheren Keramik-Metall-Verbund schaffte. Damit waren aufgrund größerer Festigkeitswerte selbst mehrspannige Brückengerüste im Seitenzahnbereich bei akzeptabler Ästhetik möglich. So entstand eine Technik, die bis heute eine breite Anwendung findet (Hickel und Kunzelmann 1997). Allerdings lässt sich die Biokompatibilität und die Ästhetik nicht mit einer vollkeramischen Restauration vergleichen, da Oxidationsprodukte zu einer verminderten Gewebeverträglichkeit führen und die ästhetische Wirkung durch mangelnde Transluzenz deutlich herabgesetzt wird (Strub et al. 2005).

Gießbare Glaskeramiken wie Dicor (Dentsply DeTrey, Konstanz) kamen zu Beginn der 80er Jahre auf den Markt. Sie wiesen Biegefestigkeiten von jeweils über 100 MPa auf. Diese wurden vor allem für Einlagefüllungen verwendet, da die Dicor-Vollkronen im Seitenzahnbereich noch immer eine Misserfolgsquote von 14 - 30 % nach 7 - 16 Jahren aufwiesen (Erpenstein et al. 2000, Kappert und Krah 2001). Daher hat die Dicor-Keramik heute ihre klinische Bedeutung

verloren. Allerdings wurden während dieser Zeit die wichtigsten Bedingungen für vollkeramische Restaurationen festgelegt, wie z. B. eine 1 mm Hohlkehlpräparation (Riedling et al. 1989) und die Verwendung von Adhäsivtechnik.

Ende der 80er Jahre wurde mit In-Ceram[®] („Infiltrationskeramik“) eine neue Keramik entwickelt, deren Biegefestigkeit so hoch ist, dass die Festigkeitswerte dieser Restaurationen denen der Metallkeramik nahezu gleichkommen (Kappert und Knode 1990, Kappert et al. 1991, Pröbster 1993). Die In-Ceram[®]-Keramik beruht auf dem Prinzip zweier dreidimensional infiltrierender Phasen aus Aluminiumoxid und einer Glasphase. Die Verblendung dieser Gerüste erfolgt mit Feldspatkeramik.

Ebenfalls gegen Ende der 80er Jahre kam das IPS-Empress[®]-System (Ivoclar Vivadent, Ellwangen) auf den Markt, das eine leuzitverstärkte Glaskeramik darstellt. Diese wird durch Erwärmen in einen plastischen Zustand gebracht und anschließend in eine Hohlform gepresst. Dadurch erreichte man eine hohe Homogenität des Materials, deutliche Reduzierung von Porositäten sowie eine zufriedenstellende Transluzenz und Präzision. Die Biegefestigkeit erreicht Werte zwischen 150 und 200 MPa. Dadurch wird der Indikationsbereich zunächst noch auf Einzelkronen, Veneers und Inlays beschränkt (Hickel und Kunzelmann 1992, Hölsch und Kappert 1992, Ludwig und Joseph 1994, Pröbster 1997b). Die Keramik Empress[®] 2 (Ivoclar Vivadent) konnte mit 300 MPa weitaus bessere Biegefestigkeitswerte aufweisen. Anstelle von Leuzitkristallen wurden hier Lithium-Disilikat-Kristalle in eine neue synthetische Glaskeramik eingebracht. Auf eine Verblendung konnte nun aufgrund der ausgezeichneten Transluzenz weitgehend verzichtet werden. Indikationsbereich dieser Keramik ist die Einzelkrone im Front- und Seitenzahnbereich aber auch kleine Frontzahnbrücken (Kappert und Krah 2001).

Parallel zu der erwähnten Geschichte fand die Entwicklung der Hochleistungskeramiken statt. Schon vorher wurden Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid mit anderen Erdoxiden gemischt und als Pigmente verschiedenen Keramiken beigemischt. Fügt man dem Zirkoniumdioxid stabilisierende Oxide wie CaO, MgO oder Y₂O₃ zu, können während der Abkühlphase der Keramik mehrere kristallographische Phasen gleichzeitig erhalten werden. Dies wird als Partially Stabilized Zirconia (PSZ) bezeichnet und geht auf Ron Garvie zurück. Aufgrund der sehr hohen Biegefestigkeits- und Bruchzähigkeitswerte prägte Garvie selbst hierfür den Namen „*ceramic steel*“ (Garvie et al. 1975). Durch diese Entwicklung können mittlerweile sogar weitspannige Brückenkonstruktionen mit vollkeramischen Systemen realisiert werden (Schweiger 2004).

Zu Beginn der 80er Jahre kam es zur Entwicklung der CAD/CAM-Technologie (*Computer Aided Design/ Computer Aided Manufacturing*). Dadurch konnten aus industriell gefertigten keramischen Rohlingen dentale Restaurationen durch computergesteuertes Fräsen hergestellt

werden. Nur durch die Einführung der CAD/CAM-Technik war es überhaupt möglich, Hochleistungskeramiken, wie Zirkoniumdioxid, als Gerüstwerkstoff in der Zahnheilkunde einzusetzen (Schmidt et al. 1998, Eichner und Kappert 2005).

2.3 Klassifikation der Dentalkeramiken

Die in der Zahnmedizin verwendeten Keramiken werden nach ihrer chemischen Zusammensetzung differenziert. Die beiden Hauptgruppen bilden zum einen die mehrphasige Silikatkeramik mit einem hohen Glasanteil und zum anderen die einphasige Oxidkeramik ohne bzw. mit äußerst geringem Glasanteil. Die Silikatkeramiken werden weiter in Feldspat- und Glaskeramiken unterteilt, die Oxidkeramiken in glasinfiltrierte und polykristalline Keramiken. Seit 2012 gibt es die Gruppe der Hybridkeramiken. Hierbei handelt es sich um ein kunststoffinfiltriertes, mit Aluminiumoxid modifiziertes Silikatglas (Abb. 1).

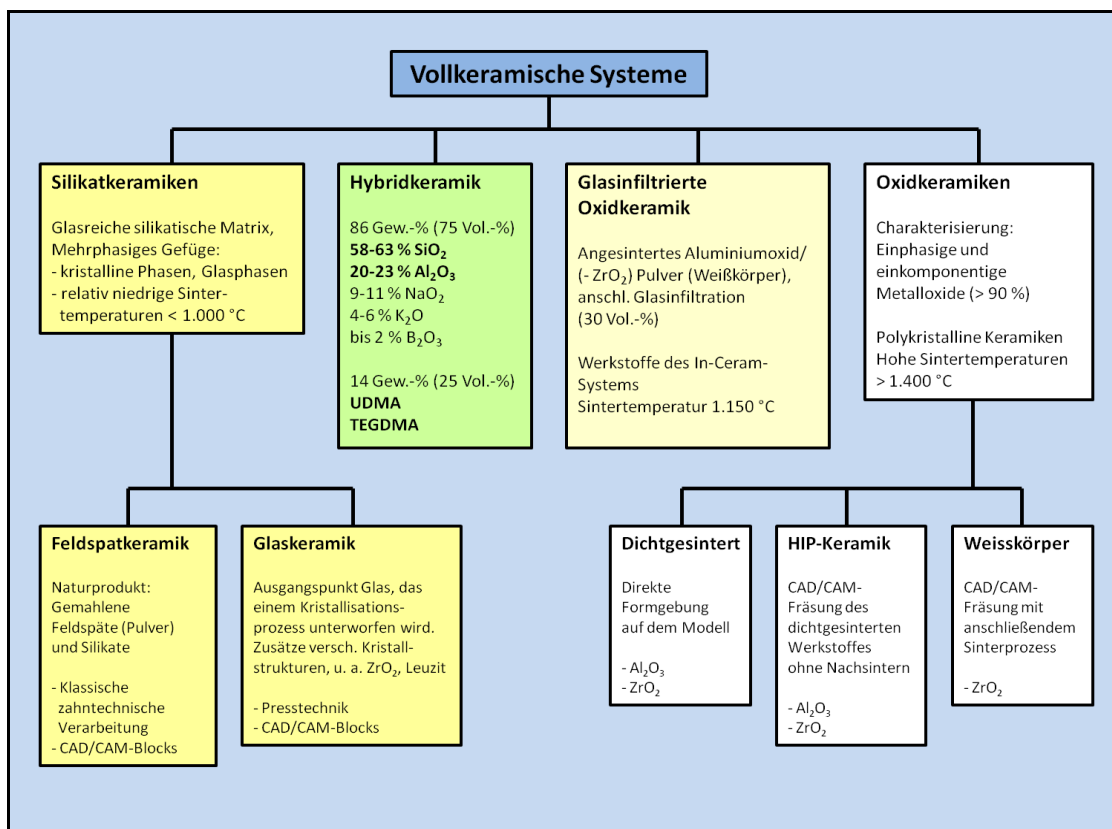


Abb. 1: Übersicht über die Einteilung der Dentalkeramiken (Pospiech 2014)

Da Zirkoniumdioxid als Vertreter der polykristallinen Oxidkeramiken in dieser Arbeit eine zentrale Rolle einnimmt, sollen vor allem die Eigenschaften dieser Stoffgruppe näher erläutert werden.

2.3.1. Polykristalline Oxidkeramik

Die polykristallinen Keramiken haben im Vergleich zu anderen keramischen Massen verbesserte mechanische Eigenschaften wie erhöhte Biege- und Bruchfestigkeit sowie Bruchzähigkeit (Quinn et al. 2003, Guazzato et al. 2004a, Guazzato et al. 2004b). Die dichte Sinterung dieser Massen führt jedoch zu einer vergleichsweise hohen Opazität. Eine Farbanpassung an den natürlichen Zahn (Chamäleoneneffekt), wie er bei anderen, transluzenteren Keramiken auftritt, findet bei oxidkeramischem Zahnersatz kaum statt. Daher müssen Oxidkeramiken zur individuellen Charakterisierung mit keramischen Verblendmassen beschichtet werden (Tinschert et al. 1999).

Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid sind die derzeit einzigen polykristallinen Keramiken, die sich für den Einsatz als hochbelastbare Gerüstmaterialien in der Zahnmedizin eignen. Die notwendigen farbästhetischen, werkstoffkundlichen und biologischen Eigenschaften sind in dieser Werkstoffklasse nur hier vereint. Durch ihre gelblichweiße Farbe sind sie für den Einsatz in der Mundhöhle prädestiniert (Quinn et al. 2003). In zahlreichen Untersuchungen wurde ihre sehr gute Biokompatibilität nachgewiesen (Christel et al. 1989, Christel 1992, Weber und Netuschil 1992, Covacci et al. 1999).

Aluminiumoxidkeramiken können in Form von industriell hergestellten Rohlingen im Kopierschleifverfahren (z.B. Celay[®]) oder mit CAD/CAM-Systemen (z.B. Precident-DCS[®], Cerec[®]) bearbeitet werden. Aufgrund der hohen Sprödigkeit des Aluminiumoxides ist das Beschleifen der Rohlinge jedoch erschwert (Hahn und Löst 1992, Luthardt et al. 1998). Eine weitere Technologie zur Verwendung von Aluminiumoxid als Gerüstkeramik ist das Procera-AllCeram[®]-Verfahren. Hierbei werden computergestützt Kappchen aus vorgepresstem Aluminiumoxid gefräst, anschließend auf Maß gesintert und mit einer konventionellen Feldspatkeramik verblendet (Türp 2001).

2.3.1.1 Zirkoniumdioxid - Herkunft und chemisch-physikalische Eigenschaften

Das Element Zirkonium gehört zur Titangruppe und stellt ein weiches, biegsames, silbrig glänzendes Metall dar. Es steht an 17. Stelle der häufigsten Elemente der Erde. Da es eine dünne Oxidschicht bildet, ist es ähnlich dem Titan korrosionsresistent. Die wichtigste Verbindung dieses Metalls ist das Zirkoniumdioxid (Cramer von Clausbruch 2003).

Zirkoniumdioxid, welches man im technischen oder medizinischen Bereich verwendet, wird in aufwendigen Verfahren aus Zirkoniumsand gewonnen. Bei diesem Vorgang werden dem ZrO_2 stabilisierende Oxide zugesetzt, an dessen Ende es als weißes, hochschmelzendes, kristallines

Pulver mit einem vergleichsweise hohen Brechungsindex von 2,15 vorliegt. Der Schmelzpunkt liegt bei 2680 °C, der Siedepunkt bei 5500 °C (Nielsen 1996).

Das Besondere an den Materialeigenschaften des ZrO_2 ist seine kristalline Polymorphie. In Abhängigkeit von der Temperatur treten drei verschiedene Kristallphasen auf: die kubische, die tetragonale und die monokline Modifikation (Abb. 2).

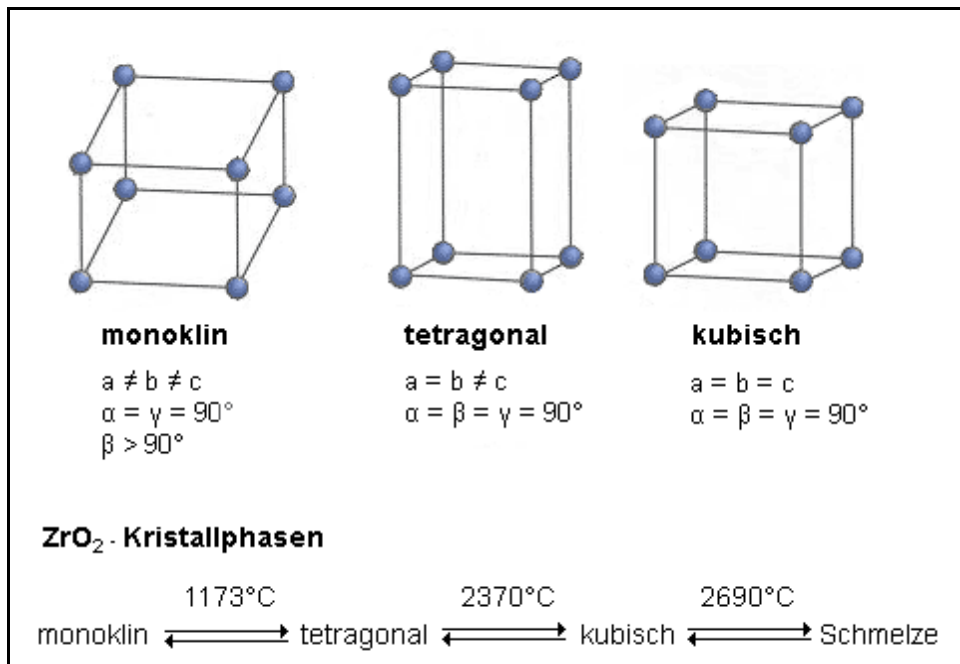


Abb. 2: Kristallphasen des Zirkoniumdioxids (arbeitsgruppe-vollkeramik-muenchen.de)

Beim Abkühlvorgang einer reinen ZrO_2 -Schmelze kristallisiert ab 2706 °C zuerst die kubische Phase aus. Diese hat eine Dichte von 6,3 g/cm³ und wandelt sich bei weiterer Abkühlung bei 2370 °C in die tetragonale Phase ($\rho = 6,1 \text{ g/cm}^3$) um. Bei Raumtemperatur liegt ZrO_2 in der monoklinen Phase vor ($\rho = 5,6 \text{ g/cm}^3$), deren Umwandlung aus der tetragonalen Phase bei 1163 °C stattfindet (Cramer von Clausbruch 2003). Diese monokline Phase wird auch Normaldruck- oder Normaltemperaturphase genannt. Bei dieser Transformation von tetragonaler zu monokliner Kristallphase (t→m-Transformation) vergrößert sich der Abstand der Zr-Atome zu den O-Atomen so, dass es zu einer Volumenzunahme von 3 bis 5 % kommt. In der Aufheizphase wiederum wechselt die monokline Phase bei 1173 °C in die tetragonale Phase. Dieser Vorgang ist mit einer entsprechenden Volumenabnahme von ca. 3 % verbunden. Infolge kinetischer Hemmungen können bei Zimmertemperatur alle drei Phasen gleichzeitig vorliegen. Jedoch besteht dabei die Tendenz der Zunahme der monoklinen Phase als natürlicher Übergang in den Gleichgewichtszustand.

2.3.1.2 Stabilisierung von Zirkoniumdioxid

Die Herstellung von Sinterkeramikgerüsten aus reinem ZrO_2 ist aufgrund der sprunghaften Volumenzunahme während des Abkühlvorgangs unmöglich, da es zu hohen Spannungen und Rissbildungen im Keramikgefüge kommt. Normalerweise findet eine Transformation von tetragonalen zu monoklinen Kristallen in der Abkühlphase statt, da die Endtemperatur des Sintervorgangs in einem Bereich von 1350 °C bis 1600 °C liegt (Cutler et al. 1992). Die t→m-Umwandlung kann aber unterdrückt werden, wenn man steuert, dass die Umwandlungstemperatur von 950 °C auf unter Raumtemperatur fällt. Das kann man durch Reduktion der mittleren Korngröße der tetragonalen Phase mittels Zugabe von Stabilisierungsoxiden erreichen, die in das Kristallgitter des Zirkoniumdioxids eingebaut werden (Maier 2005). Die am besten zur Stabilisierung von Zirkoniumdioxid geeigneten Oxide sind MgO , CaO , Y_2O_3 und CeO_2 (Scott 1975, Porter und Heuer 1979, Duh et al. 1988).

Zirkoniumdioxidkeramiken werden entsprechend der Art und dem Gehalt an Stabilisierungsoxiden in vollstabilisiertes ZrO_2 (*FSZ = Fully Stabilized Zirconia*), teilstabilisiertes ZrO_2 (*PSZ = Partially Stabilized Zirconia*) und tetragonal stabilisiertes ZrO_2 (*TZP = Tetragonal Zirconia Polycrystals*) unterteilt. Bei vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid ist der Zusatz an Fremdoxiden so hoch, dass die kubische Hochtemperaturphase bis auf Raumtemperatur erhalten bleibt. Bei einem Zusatz von 8 Mol% Y_2O_3 kann eine Vollstabilisierung erreicht werden. Allerdings findet im kubischen Gefüge die gewünschte Umwandlungsverstärkung nicht statt, so dass FSZ im zahnmedizinischen Bereich nicht zum Einsatz kommt. Im PSZ hingegen ist ein gewisser Anteil an tetragonaler Phase vorhanden, der in einer kubischen ZrO_2 -Matrix eingelagert ist. Durch geringere Mengen an Y_2O_3 oder anderen Stabilisierungsoxiden kann dieses Gefüge hergestellt werden (Hannink et al. 2000).

Ist ausschließlich die tetragonale Kristallphase stabilisiert, spricht man von so genannten TZP-Keramiken (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*). Hier beobachtet man den charakteristischen Mechanismus der Umwandlungsverstärkung unter Einwirkung äußerer Belastungen bei Raumtemperatur. Dieses Phänomen wird auch als martensitische Umwandlung oder Transformationsfestigung bezeichnet. Das Konzept der Phasentransformationsverstärkung wurde erstmals von Garvie für eine Zirkoniumoxidverbindung vorgeschlagen (Garvie et al. 1975). Da sich die Beimengung von Yttriumoxid auf die mechanische Festigkeit besonders steigernd auswirkt, wird in der Zahnmedizin fast ausschließlich Y_2O_3 -verstärktes Zirkoniumdioxid verwendet (Guazzato et al. 2002). Yttrium-TZP hat im Vergleich zu ZrO_2 , welches mit anderen Metalloxiden stabilisiert wurde, die größte Biegefestigkeit (Garvie et al. 1975, Marx 1993,

Kunzelmann et al. 2008). Als optimal erwies sich der Zusatz von 3 Mol% Y_2O_3 , da bei dieser Konzentration der Gehalt an tetragonaler Phase bei 100 % liegt (Gupta et al. 1977).

Neben der Anwesenheit stabilisierender Oxide sind die Korngröße und deren Verteilung von entscheidender Bedeutung für die Stabilisierung der tetragonalen Phase. Die Körner sollten möglichst homogen verteilt sein und eine Größe von 0,3 bis 0,5 μm nicht überschreiten, da sonst eine spontane Umwandlung in die monokline Phase stattfinden kann, was mit einer erheblichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einhergeht (Theunissen et al. 1992, Suresh et al. 2003).

2.3.1.3 Umwandlungsverstärkung von Zirkoniumdioxid

Die hohe mechanische Belastbarkeit der Y-TZP-Keramiken ist auf die Phasentransformationsverstärkung zurückzuführen. Durch diese Transformation wird die Entstehung von festigkeitsmindernden Rissen und deren Wachstum behindert.

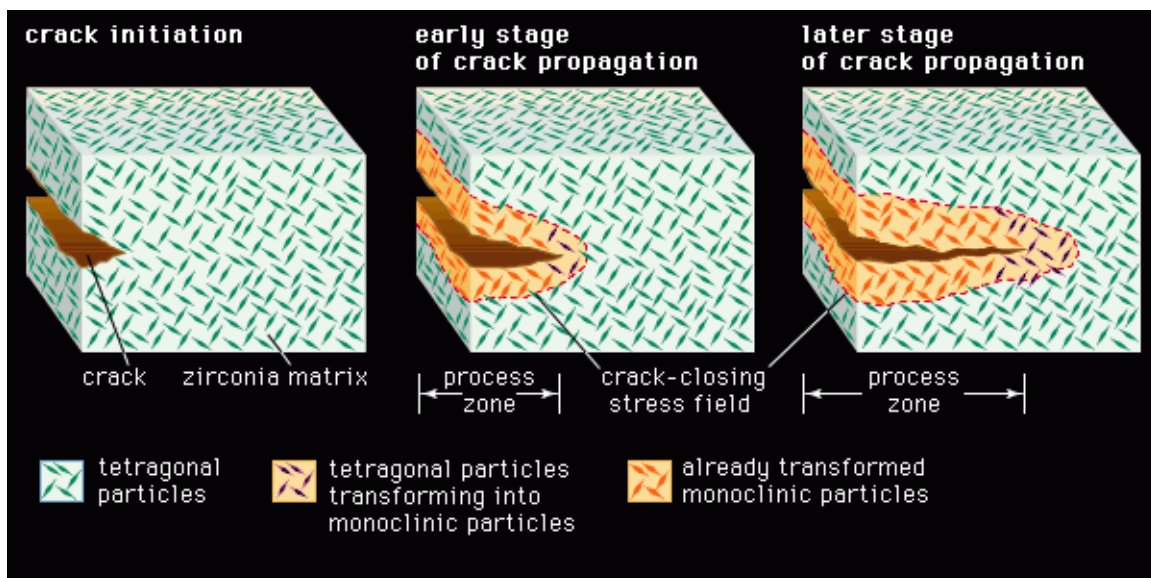


Abb. 3: Umwandlungsverstärkung (www.vertebr.ae)

Grundvoraussetzung für diese Umwandlungsverstärkung ist das Vorliegen der metastabilen, tetragonalen Phase im Zirkoniumoxidgefüge. Zwei unterschiedliche Mechanismen liegen der Phasentransformationsverstärkung zu Grunde:

Zum einen kann eine spontane, lokale $t \rightarrow m$ -Umwandlung von Zirkoniumoxid die Bildung feiner Mikrorisse hervorrufen, die durch das größere Volumen der monoklinen Kristallform bedingt ist. Ein sich ausbreitender Riss kann sich entweder in diesen Mikrorissen verlaufen oder wird an den Zirkoniumdioxidteilchen abgelenkt. Zum anderen kann die $t \rightarrow m$ -Umwandlung auch durch die

hohen Zugspannungen induziert werden, die an der Spitze eines sich ausdehnenden Risses immer vorhanden sind. Diese Zugspannungen vermindern den Matrixdruck auf die umgebenden Zirkoniumoxidteilchen und es kommt zur $t \rightarrow m$ -Umwandlung an der Rissgrenze. Das um 3 - 5 % größere Volumen der entstehenden monoklinen Kristalle führt wiederum zu einer lokalen Druckspannung im Bereich der Risspitze. Das weitere Wachstum des Risses wird so durch das Zusammendrängen der Rissflanken erschwert (Garvie und Nicholson 1972, Luthardt und Musil 1997, Luthardt et al. 1998, Schweiger 2004). Das Prinzip der Umwandlungsverstärkung ist in Abb. 3 dargestellt.

2.3.1.3 Verarbeitung von Zirkoniumdioxid in der Zahnmedizin

Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften sind die Oxidkeramiken, insbesondere Y-TZP, mit herkömmlichen dentaltechnischen Verarbeitungsmethoden nur schwierig zu verarbeiten. Die hohen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen lassen die Anwendung von Sinter-, Guss-, und Presstechnologien im Dentallabor nicht zu. Für die Bearbeitung von Y-TZP kommen daher CAD/CAM-Verfahren zum Einsatz. Die hierfür benötigten Rohlinge werden in der Regel industriell hergestellt, wodurch höchste Reinheit und Homogenität des Materials gewährleistet ist (Tinschert et al. 2001).

Die Formgebung des Zahnersatzes kann sowohl vor als auch nach dem endgültigen Sinterprozess dieser Rohlinge erfolgen. In Abhängigkeit vom Produktionsablauf lassen sich als trennende Fertigungsverfahren die Grün- und Weißbearbeitung auf der einen Seite und die Hart-, End- oder Nachbearbeitung auf der anderen Seite unterscheiden. Grünkörper, auch als Grünlinge bezeichnet, werden in einem Verdichtungsprozess ohne weitere Wärmebehandlung in die gewünschte Form gebracht (Spur 1989). Dazu versetzt man das Zirkoniumdioxidpulver mit einem organischen Binder, z.B. Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol oder Polyacrylsäure, und bringt es bei einem Druck von über 1000 bar in die gewünschte Rohlingsform. Der fertige Grünling hat eine offene Porosität von 50 bis 60 Vol.-%, die im Sinterprozess vollständig geschlossen werden muss (Schweiger 2004). Der kreideweiche Grünling ist sehr leicht mit spanabhebenden Werkzeugen zu bearbeiten. Die geringe Eigenfestigkeit des Rohlings kann jedoch zu Fehlern bei der späteren Bearbeitung führen (Beuer et al. 2003). Dabei darf der Grünling nur trocken bearbeitet werden. Auch Kühlmittel zur Staubvermeidung bei der Herstellung sollten nicht verwendet werden, da diese zu einem Auflösen des Bindemittels und damit zum Aufweichen des Materials führen können. Das hätte spätere Ungenauigkeiten in der

Passung zur Folge. Beim Sintern tritt eine Materialschwindung von ca. 25 % auf, die bei der CAD-Konstruktion eingerechnet werden muss (Cramer von Clausbruch 2003).

Um dieses Handhabungsrisiko der porösen Grünlinge zu reduzieren und eine sichere Fräsbearbeitung zu ermöglichen, kann der Rohling in einem Vorbrand mit relativ geringer Schwindungsrate vorgefestigt werden. Er wird dann als Weißkörper oder Weißling bezeichnet. Seine Endfestigkeit erhält der Weißling erst nach der Bearbeitung durch einen mehrstündigen Sintervorgang bei 1350 °C bis 1500 °C. Die lineare Schwindung von etwa 25 % muss bei der Konstruktion der Restauration berücksichtigt werden. Die ökonomischen Vorteile der Weißbearbeitung gegenüber der Hartbearbeitung sind kürzere Fräszeiten und ein geringer Werkzeugverschleiß (Suttor 2002). Die für diese Arbeit verwendeten Zirkoniumdioxidblöcke inCoris ZI (Sirona, Bensheim) und In-Ceram[®] YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) sind zwei Vertreter unter zahlreichen Produkten verschiedener Hersteller, die für die Weißlingsbearbeitung angeboten werden.

Werden die Zirkoniumdioxidrohlinge bereits vor dem Schleifprozess endgültig dicht gesintert, spricht man von Hart- oder Endbearbeitung. Die Formgebung erfolgt direkt, es ist kein anschließender Sinterprozess mehr nötig. Es ist möglich, das Sintergefüge der Rohlinge durch einen heißisostatischen Pressvorgang (*HIP = Hot Isostatic Pressed*) zusätzlich nachzuvergüten. Unter einem Druck von 500 bis 2000 bar werden die Zirkoniumdioxidkeramiken bei 50 °C unter ihrer Sintertemperatur in einem Gas nachverdichtet. Die noch im Gefüge vorhandenen Unregelmäßigkeiten werden zusammengedrückt und die Restporosität verringert sich auf null. Die mittlere Korngröße „gehippter“ Keramik nimmt ab, Festigkeit, Transluzenz und hydrothermale Beständigkeit werden verbessert (Suttor 2002, Kern 2004). Die Bearbeitung dieser dichtgesinterten Keramiken erfolgt durch ein zeitaufwändiges Schleifverfahren, welches die Materialeigenschaften nicht negativ beeinflusst. Das Schleifen ist mit einem hohen Werkzeugverschleiß verbunden (Cramer von Clausbruch 2003). Die erhöhte Festigkeit der Keramik ermöglicht ein Ausschleifen von bis zu vierzehngliedrigen Restaurationen (Kern 2004).

2.4 Werkstoffkunde der Keramiken

2.4.1 Allgemeine Eigenschaften keramischer Werkstoffe

Keramische Werkstoffe besitzen einige Vorteile, die sie besonders für die Verwendung im zahnmedizinischen Bereich interessant machen. Dazu gehört vor allem die hervorragende Biokompatibilität. Während bei metallischen Restaurationen Korrosionsvorgänge in der Mundhöhle bekannt sind, findet man bei Keramiken eine hohe Mundbeständigkeit, die hauptsächlich durch gesättigte und damit reaktionsträge Metalloxide in der Gitterstruktur zustande kommt. Keramische Spurenelemente können außerdem keine toxischen oder allergischen Reaktionen hervorrufen (Marx 1993). Die glasierte Oberfläche einer vollkeramischen Restauration neigt zudem zu deutlich geringerer Plaquebesiedlung als der natürliche Schmelz (Pospiech 2004). Die ästhetischen Eigenschaften, vor allem die dem Zahnschmelz gleichende Lichttransmission, und die geringe thermische Leitfähigkeit sind weitere Vorteile, durch die sich Keramiken auszeichnen (Marxkors et al. 2008).

2.4.2 Mechanische Eigenschaften keramischer Werkstoffe

Mechanische Eigenschaften bezeichnen das elastische und plastische Verhalten von Materialien unter Krafteinwirkung. In der Mundhöhle werden Restaurationen Zug-, Scher- und Druckkräften ausgesetzt (Marx 1993).

Die typischen Eigenschaften der Keramiken entstehen durch die Art ihrer atomaren Bindungen. Dabei handelt es sich um gerichtete kovalente Elektronenbindungen. Elektronenwanderungen innerhalb der Gitterstruktur, die sich in einer plastischen Verformbarkeit des Werkstoffes äußern, kommen bei Keramiken aufgrund der hohen Gitterenergien nicht vor. Aus diesem Grund besitzen Keramiken eine hohe Druckfestigkeit, aber sehr geringe Zug- und Biegefestigkeiten. Wie in Abbildung 4 zu sehen, kommt es bei Überschreiten der Elastizitätsgrenze sofort zum Bruch des Werkstückes, ohne dabei eine irreversible Verformungsphase zu durchlaufen, wie es z. B. bei Metallen der Fall ist (Marx 1993).

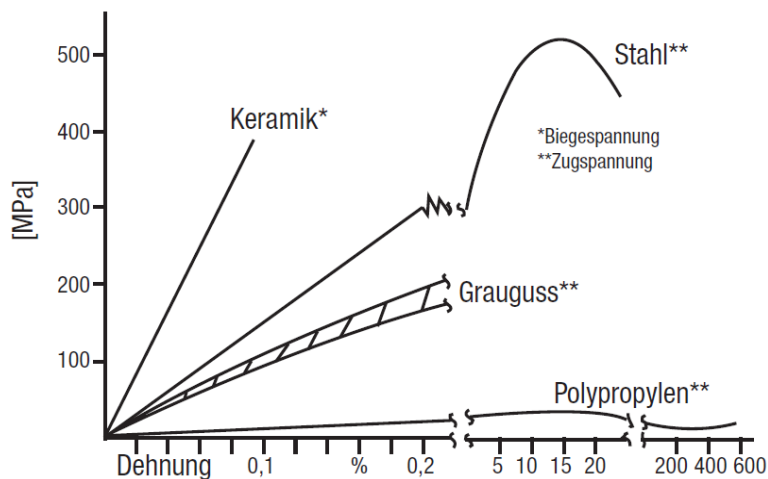


Abb. 4: Spannung-Dehnungs-Diagramm verschiedener Werkstoffe (Pospiech 2004)

Die Langlebigkeit von Keramiken bei Zug- oder Biegebeanspruchung hängt von der Geschwindigkeit des Risswachstums ab. Keramiken wären wesentlich widerstandsfähiger gegen Rissbildung, wenn herstellungsbedingte Gefügefehler wie Poren oder Spalten vermieden werden könnten (Marx 1993, Kelly 1995). Zur besseren Übersicht sollen die einzelnen Werkstoffparameter genauer betrachtet werden.

2.4.2.1 Biegefestigkeit

Die kritische Biegezugspannung, bei der ein Bruch durch Rissbildung ausgelöst wird, ist die Biegefestigkeit, die die Grenze der elastischen Belastbarkeit einer Dentalkeramik darstellt. Beim Überschreiten dieser Grenze erfolgt der unerwünschte Bruch einer zahntechnischen Restauration (Kappert und Krah 2001). Die Biegefestigkeit ist die wichtigste Größe für die Abschätzung der Festigkeit und für die Dimensionierung von Bauteilen. Zur Prüfung wird ein normierter Prüfkörper unter Zug-/Biegespannung gesetzt und mit ansteigender Kraft bis zum Bruch belastet (statischer Bruchversuch). Die aufgebrachte Last wird auf den Querschnitt umgerechnet und man erhält die Biegefestigkeit in MPa (N/mm^2) (Pospiech 2004). Am häufigsten werden der Dreipunkt- und Vierpunktbiegeversuch sowie der biaxiale Biegetest angewandt (Abb. 5).

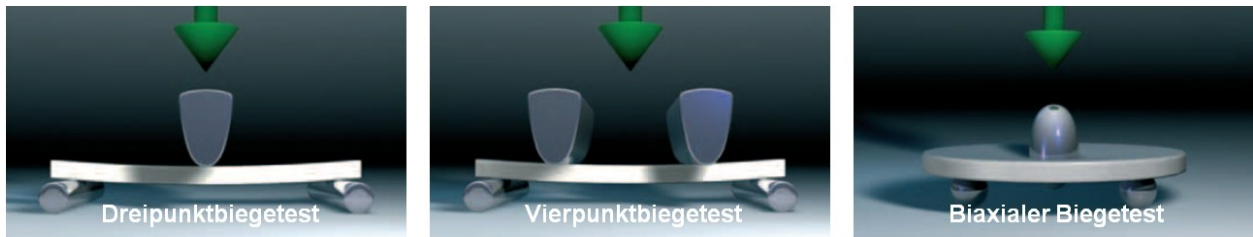


Abb. 5: Prüfanordnungen zur Bestimmung von Biegefestigkeiten (Pospiech 2004)

Während des Durchbiegens entsteht auf der dem Druck abgewandten Seite eine Zugspannung, die als ungünstigste Form der Belastung für Keramik gilt. Bei einer gegebenen chemischen Zusammensetzung und Struktur wird die Biegefestigkeit durch die Anzahl und Größe der Oberflächen- und Volumendefekte im Probekörper beeinflusst (Pospiech 2004). Sie ist demnach eine von der Defektverteilung abhängige Materialkenngröße. Zirkoniumdioxid weist die höchste Biegefestigkeit und gleichzeitig höchste Risszähigkeit im Vergleich mit anderen keramischen Werkstoffen auf (Abb. 6) (Kappert und Krahl 2001).

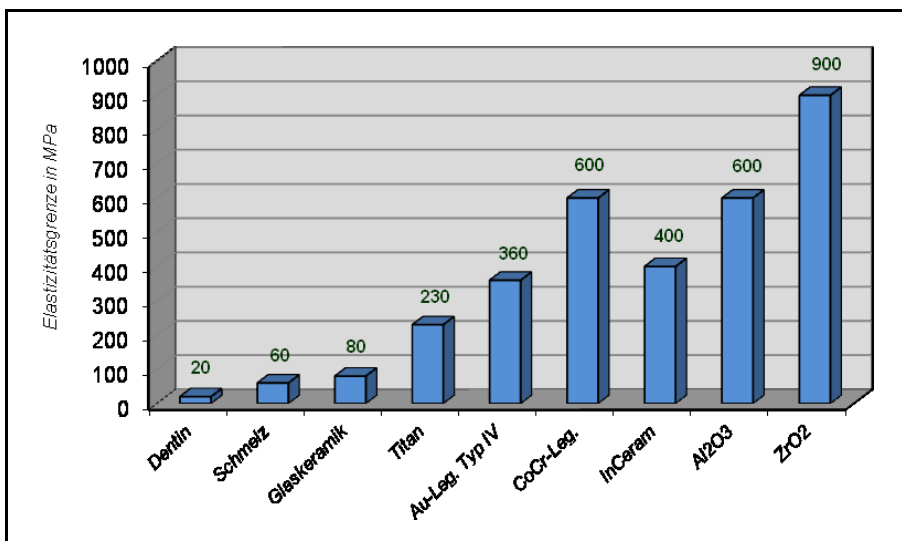


Abb. 6: Biegefestigkeit bzw. 0,2 % Dehngrenze verschiedener Werkstoffe (Kappert 2003)

Die Biegefestigkeit wird durch weitere Faktoren beeinflusst. Dazu zählt zum einen die Beschaffenheit des Prüfkörpers, zu der die Oberflächenrauigkeit, die Planparallelität, die Anzahl der keramischen Brände, die Abmessungen sowie die Geometrie gehören. Zum anderen hat die Art der Versuchsdurchführung einen entscheidenden Einfluss auf die Biegefestigkeit. Hierbei sind die Geometrie der Lasteinleitung, die Traversengeschwindigkeit, die Prüfmaschine und das umgebende Milieu relevante Faktoren. Unterschiedliche Studien können deshalb, trotz Beachtung der Normvorschriften, bei ein und demselben Werkstoff zu unterschiedlichen

Ergebnissen führen (Geis-Gerstorfer und Kajantra 1992, Dorsch und Pfeiffer 1999). Ebenso hat die Einlagerung und Prüfung im Wasserbad einen negativen Einfluss auf die Festigkeit (Schwickerath 1986).

2.4.2.2 Elastizitätsmodul

Der Widerstand eines Materials gegen eine elastische Verformung wird als Elastizitätsmodul bezeichnet. Er gilt neben der Biegefestigkeit als eine der wichtigsten Kenngrößen einer Dentalkeramik. Für Zirkoniumdioxidkeramik beträgt er ca. 200 - 300 GPa. Bei anderen Vollkeramiksystemen werden 100 GPa erreicht, was vergleichbar mit Edelmetalllegierungen ist. Co-Cr-Legierungen liegen bei 200 GPa (Kappert und Krah 2001).

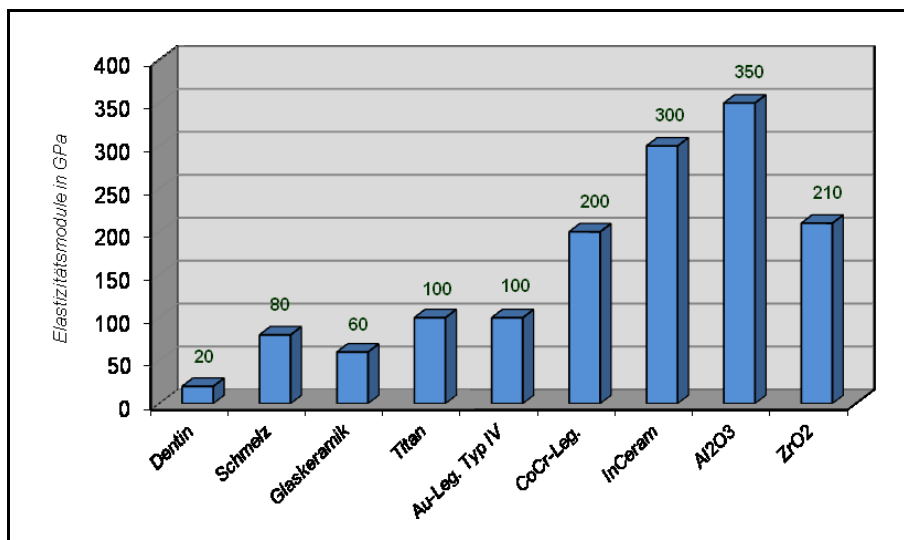


Abb. 7: Elastizitätsmodule verschiedener Werkstoffe (Kappert 2003)

2.4.2.3 Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK)

Der Wärmeausdehnungskoeffizient beschreibt den Grad der Ausdehnung eines Materials bei einer Temperaturänderung von 1 K. Der mittlere WAK traditioneller keramischer Werkstoffe ist niedrig und liegt mit $4 - 8 \times 10^{-6}/K$ nahe dem von natürlichem Schmelz und Dentin. Im Hinblick auf die thermische Wechselbelastung im Mund und die damit einhergehende Volumenänderung der Restauration ist dieser Sachverhalt als besonders günstig zu bewerten (Gehre 2005). Der WAK von Zirkoniumdioxidkeramiken wird von den Herstellern unterschiedlich angegeben. Bei den beiden getesteten Keramiken liegt Sirona inCoris ZI mit $11,0 \times 10^{-6}/K$ (Verarbeitungsanleitung inCoris ZI) etwas höher als Vita In-Ceram YZ mit $10,5 \times 10^{-6}/K$ (Verarbeitungsanleitung Vita In-Ceram[®] YZ for in Lab). Besondere Bedeutung gewinnt der

WAK, wenn Materialien mit unterschiedlichen WAK-Werten kombiniert werden, wie dies im Falle einer Keramikverblendung eines Gerüsts für Zahnersatz erfolgt. Ist die Anpassung ungünstig, kommt es zu Sprüngen und Abplatzungen in der Keramik sowie zu Deformierungen im Metallgerüst (Gehre und Kappert 2008). In Tab. 1 sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten einiger zahnmedizinisch relevanter Stoffe dargestellt.

Tab. 1: WAK-Werte verschiedener Gewebe und Werkstoffe (Gehre 2005)

Material	WAK in $\times 10^{-6}/K$
Schmelz	11,4
Dentin	8,3
Feinkeramik	4 - 8
Feldspatkeramik	7,4
Konventionelle Dentalkeramik	6 - 8
Konventionelle Metallkeramik	11,5 - 13,8
Titankeramik	8
Glaskeramik	8 - 16
ZrO ₂ -Keramik	10 - 11
Al ₂ O ₃ -Keramik	7 - 8
EM- und NEM-Legierungen	13,5 - 15,5

2.4.2.4 Bruchfestigkeit

Die Bruchfestigkeit wird an Prüfkörpern gemessen, die dem späteren Bauteil in Form und Dimension nahe sind. Die Proben, z.B. Kronen oder Brücken, werden bis zum Bruch belastet. Das Ergebnis stellt die Kraft in [N] dar, die nötig war, den Prüfkörper zu zerstören. Dabei wird kein werkstofftypischer Wert gefunden, weil die Daten je nach Dimensionierung und Prüfdesign schwanken können. Bruchfestigkeitswerte haben ausschließlich orientierenden Charakter und gehören nicht zu den spezifischen Werkstoffparametern (Pospiech 2004).

2.4.2.5 Weibull-Modul

Mit dem Weibull-Modul m lässt sich das Streuverhalten der Festigkeit keramischer Werkstoffe mathematisch gut beschreiben. Die starke Streuung der Biegefestigkeit und anderer Parameter sind stark von Oberflächen- und Gefügequalität abhängig, welche durch Zusammensetzung der Grundwerkstoffe, Korngröße der Ausgangsstoffe und Zusatzstoffe sowie dem Fertigungsverfahren beeinflusst werden. Voraussetzung für die Ermittlung des Weibull-Moduls ist, dass das Versagensverhalten durch einen einzigen Fehlertyp, z. B. Gefügeinhomogenität,

bestimmt wird. Die Kenntnis der Verteilungsparameter zeigt eindeutig den Zusammenhang zwischen der Belastung und der Bruchwahrscheinlichkeit. Der Weibull-Modul m ist letztlich ein Maß für die Festigkeitsstreuung einer bestimmten Keramik. Je geringer die Streuung, umso größer ist der Weibull-Modul m .

Mit der von Weibull entwickelten Statistik kann, im Gegensatz zur Gauss'schen Verteilungskurve, die asymmetrische Werteverteilung, die beim Bruch von Keramik auftritt, dargestellt werden. Es lässt sich der Zusammenhang zwischen Größe, Geometrie, Belastungsart, statistischer Fehlerverteilung in Volumen- und Oberflächenelementen und der Bruchwahrscheinlichkeit herstellen. Da die Anzahl möglicher Fehlstellen eines keramischen Gefüges vom Bauteilvolumen V abhängig ist, muss bei der Berechnung das belastete Volumen berücksichtigt werden. Nach der Weibull-Statistik ergibt sich über die Volumenrelation folgende Bauteilfestigkeit σ im Vergleich zu normierten Probekörpern (Pospiech 2004):

$$\sigma_{\text{Bauteil}} = \sigma_{\text{Probe}} (V_{\text{Probe}}/V_{\text{Bauteil}})^{1/m}$$

Ein Wert von $m > 15$ sollte die Voraussetzung für eine sichere klinische Anwendung einer Keramik sein (Marx et al. 2001). Bei zahntechnisch hergestellten Dentalkeramiken liegt der Weibull-Modul zwischen 5 und 15 (Tinschert et al. 1999, Tinschert et al. 2000). Bei industriell gefertigten Keramiken kann der Weibull-Modul zwischen 15 und 25 liegen, was auf eine hohe mechanische Zuverlässigkeit hinweist (Baltzer und Kaufmann-Jonian 2003).

2.4.2.6 Risszähigkeit

Die Risszähigkeit stellt die Fähigkeit der Keramik dar, Risse am Fortschreiten zu hindern. Die Prognose für die Langzeitfestigkeit ist umso besser, je langsamer sich ein Riss ausbreitet. Unter Berücksichtigung des Spannungsintensitätsfaktors K_I wird die Spannung σ ermittelt, die einen scharfen Anriss der Länge l hervorrufen wird. K_I ist abhängig von der Belastung, der Probengeometrie und dem Rissmodell, während der Index I die Rissöffnung bei einer senkrecht zum Riss angreifenden Zugspannung beschreibt, die für Keramiken die gefährlichste Belastung darstellt. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} stellt den Wert dar, bei dem ein Risswachstum auftritt, das nicht mehr durch Entlastung gestoppt werden kann. K_{IC} gilt als der Widerstand, den der Werkstoff der Ausbreitung eines vorhandenen scharfen Anrisses entgegenstellt. Obwohl der Wert methodenabhängig ist, stellt er eine echte Werkstoffkonstante dar (Pospiech 2004).

Hierin liegt auch die besondere Attraktivität der Zirkoniumdioxidkeramik mit dem höchsten verfügbaren Risszähigkeitswert ($10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) im dentalkeramischen Bereich (Abb. 8). Insbesondere in Verbindung mit möglichst fehlerfreien, industriefertigten Rohlingen bietet ZrO_2 hinsichtlich der Dauerfestigkeit die größte Sicherheit (Kappert und Krahl 2001).

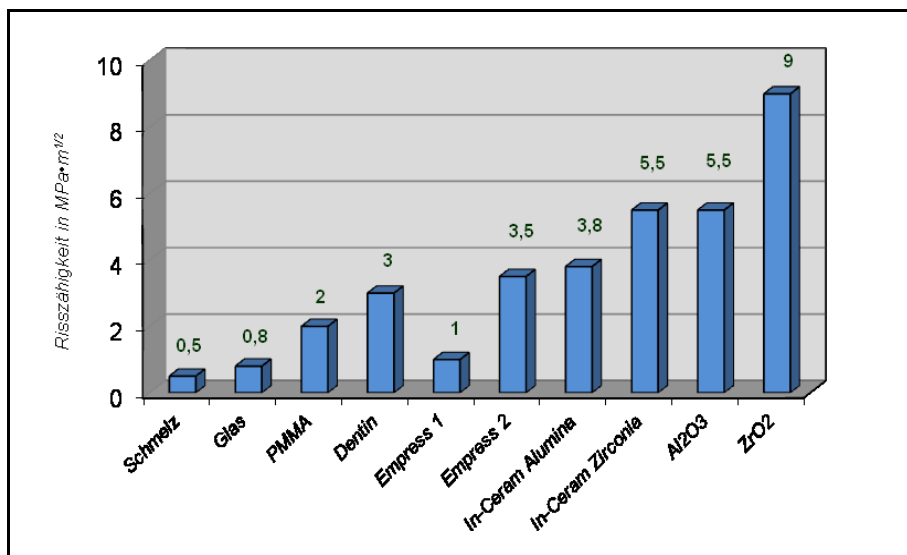


Abb. 8: Risszähigkeit verschiedener Werkstoffe (Pospiech 2004)

2.4.2.7 Dauerfestigkeit

Unter Dauerfestigkeit versteht man die Belastungsgrenze, der das Material in dem gegebenen Umfeld (korrosive Einflüsse des Mundmilieus, dynamische Kaubeanspruchung) auf Dauer ohne Fraktur widerstehen kann. In der Regel entspricht die Dauerfestigkeit von Keramiken etwa der Hälfte der statischen Festigkeit, und steht in direkter Korrelation zur Bruchzähigkeit (Schwickerath 1986).

Die Dauerfestigkeit kann für Druck, Zug, Biegung und Torsion bestimmt werden. Dabei werden die Proben gleicher Dimension und Herstellung mit verschiedenen hohen Amplituden belastet, bis bei einer bestimmten Lastspielzahl der Bruch eintritt. Der Grenzwert der Wechselbeanspruchung, bei dem kein Bruch der Proben mehr eintritt, ist als Dauerfestigkeit definiert. Durch feine Haarrisse an der Probenoberfläche lässt sich ein Auftreten eines Dauerbruchs erkennen. Diese setzen sich langsam in die Tiefe der Probe fort, bis der verbleibende Querschnitt so klein ist, dass die Probe spontan zerbricht (Finger 2005). In einer Untersuchung zur Dauerfestigkeit von Y-TZP-Gerüsten bei zyklischer mechanischer Belastung wurde ohne Wasser eine um 46 % und mit Wasser eine um 52 % reduzierte Ausgangsfestigkeit festgestellt (Studart et al. 2007).

2.5 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von Vollkeramiken

Vorteile der Vollkeramik als Restaurationsmaterial sind:

- hohe Biokompatibilität
- gute Korrosionsbeständigkeit
- geringe Plaqueakkumulation
- gute Ästhetik
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- Möglichkeit der supragingivalen Präparationsgrenze
- bei Zirkoniumdioxid hohe Risszähigkeit
- bei Zirkoniumdioxid hoher Weibull-Modul
- bei Zirkoniumdioxid hohe Biegefestigkeit

Als Nachteile für die Vollkeramik können folgende Punkte aufgeführt werden:

- Sprödigkeit des Materials
- Kaum plastische Verformbarkeit möglich
- Geringe Radioaktivität
- Geringere Zug- und Biegebelastung als bei Metallen
- Geringere Risszähigkeit als bei Metallen

2.6 Befestigung von Zirkoniumdioxidrestaurationen

Entscheidend für den Langzeiterfolg von vollkeramischem Zahnersatz ist neben den Werkstoffeigenschaften der Keramik auch die Befestigung an der Zahnhartsubstanz (Felden et al. 1998, Kern und Strub 1998, Kern und Wegner 1998, Cales 2000, Corrente et al. 2000, Sturzenegger et al. 2000, Wegner und Kern 2000). Die Wahl des Befestigungswerkstoffes hängt von der Eigenfestigkeit der Keramik ab. Feldspat- und Glaskeramiken mit geringen Biegefestigkeiten (< 350 MPa) dürfen ausschließlich adhäsiv befestigt werden. Bei optimaler Konditionierung der Zahnhartsubstanz (Dentinadhäsiv) sowie der Keramikoberfläche (Flusssäureätzung und anschließende Silanisierung) wird mittels Befestigungskomposit ein stoffschlüssiger dichter Verbund zwischen der Keramik und der Zahnhartsubstanz erreicht (Göbel et al. 1998, Özcan und Vallittu 2003, Filho et al. 2004). Keramiken mit hoher Biegefestigkeit (> 350 MPa) hingegen können sowohl konventionell mit Phosphat- oder Glasionomermzement als auch adhäsiv mit einem Befestigungskomposit eingegliedert werden (Göbel et al. 1998). Dies gilt für Lithiumdisilikatkeramik und für alle Oxidkeramiken. Allerdings benötigen bestimmte Restaurationen wie Adhäsivbrücken einen chemischen Verbund zur Zahnhartsubstanz. So konnten durch Vorbehandlung von In-Ceram[®] YZ mit Silicoater oder Metalprimer II und anschließender Befestigung mit Variolink[®] II gute Resultate erreicht werden (Jahn et al. 2006). Im Folgenden sollen die konventionellen Zemente und die Befestigungskomposite genauer betrachtet werden.

2.6.1 Konventionelle Zemente

Zemente sind nach chemischer Definition mineralische Stoffe, die unter Wasseraufnahme an Luft und auch unter Wasser steinartig erhärten und dann wasserbeständig sind (Viohl und Welker 2008). In der Zahnmedizin versteht man darunter Stoffgemische, die in Pulverform vorliegen und mit Wasser oder wässrigen Lösungen angemischt werden. Dabei entsteht eine plastische Masse, die anschließend aushärtet. Durch verschiedene Zusätze zu Pulver oder Flüssigkeit werden mechanische, chemische und biologische Eigenschaften optimiert. Zemente finden Anwendung bei der Befestigung prothetischer Restaurationen (definitiv und provisorisch), und als Füllungs- oder Unterfüllungsmaterialien. Die Befestigung der Restauration bei der Verwendung von herkömmlichen Zementen beruht allein auf der physikalischen, mikroretentiven Friktionswirkung. Demnach ist keine Oberflächenkonditionierung der Dentin- oder Keramikoberfläche notwendig. Nach ihren Hauptbestandteilen werden Zemente in Zinkoxidphosphatzemente, Carboxylatzemente und Glasionomermzemente eingeteilt.

Zinkoxidphosphatzemente haben sich seit über 100 Jahren in der Zahnheilkunde bewährt. Sie kommen als Unterfüllungs- und Befestigungszement zur Anwendung. Das Pulver besteht zu 80 - 90 Gewichtsprozent aus Zinkoxid (Hellwig et al. 2003). Nachteilig sind jedoch die geringe Härte und die hohe Löslichkeit. Carboxylatzement ist, außer beim Einsetzen von Zahnersatz auf sensiblen Stümpfen, dem Zinkoxidphosphatzement nicht überlegen. Es ist möglich, Carboxylatzement zum Einsetzen von Langzeitprovisorien zu verwenden. Die Druckfestigkeit ist mit 55 MPa deutlich geringer als die von Zinkoxidphosphatzement (White und Yu 1993). Die mechanischen Eigenschaften von Glasionomerezementen hingegen sind denen der Zinkoxidphosphatzemente gleichwertig bis überlegen. Sie dienen auch als Unterfüllungsmaterialien für Kompositfüllungen oder als provisorisches Füllungsmaterial. Da die konventionellen Befestigungszemente nicht Gegenstand der Untersuchung in dieser Dissertation sind, wird an dieser Stelle auf weiterführende Erläuterungen verzichtet.

2.6.2 Komposite

In der Zahnmedizin werden unter Kompositen zahnfarbene, plastische Füllungswerkstoffe verstanden, die nach Einbringen in eine Kavität chemisch oder durch Energiezufuhr aushärten. Moderne zahnärztliche Kompositmaterialien bestehen aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Komponenten, die die Eigenschaften des Werkstoffs beeinflussen. Die drei Hauptbestandteile werden in die organische Matrix, die disperse Phase (Füller) und die Verbundphase (Silane, Kopolymere) unterteilt (Hellwig et al. 2003).

Die organische Matrix besteht im nicht gehärteten Zustand aus Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Additiven. Die verwendeten Monomere sind fast ausschließlich multifunktionelle Methacrylate, wie Bis-GMA (Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat), UDMA (Urethandimethacrylat) oder TEGMA (Triethylen-Glycol-Dimethacrylat). Diese bilden nach der Aushärtung dreidimensionale Netzwerke mit guten mechanischen Eigenschaften, sind aber hart und spröde (Janda 2005). Während der Methacrylat-Anteil für die hohe Reaktivität verantwortlich ist, werden mechanische Eigenschaften, Schrumpfung und Wasseraufnahme durch den aliphatischen Teil des Monomermoleküls bestimmt. Je langkettiger die Moleküle sind, umso geringer ist die Schrumpfung, jedoch müssen aufgrund der hohen Viskosität Verdünnermonomere zugesetzt werden, um die Verarbeitbarkeit zu erhalten. Da diese kurzkettiger sind, führen sie allerdings zu erhöhter Schrumpfung des Materials (Hellwig et al. 2003).

Unter der dispersen Phase versteht man die Füllstoffe oder Füller, mit denen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix verändert werden können. Durch deren gezielte Zugabe verbessern sich Druck- und Zugfestigkeit, das Elastizitätsmodul und die Verschleißfestigkeit des Materials. Gleichzeitig sollen Polymerisationsschrumpfung, der lineare thermische Expansionskoeffizient und die Wasseraufnahme verringert werden. Als anorganische Füllstoffe werden Quarz, Keramik und Siliziumdioxid verwendet (Hellwig et al. 2003). In den meisten Kompositen kommt glasförmiges Silikat zum Einsatz. An diesem haften auch die Verbundvermittler besser. Durch den Zusatz von Lithium und Aluminium können kleinere Glaspartikel erzeugt werden. Barium, Zink, Bor, Zirkonium und Ytterbium sind für die Radioopazität verantwortlich. Je nach Partikelgröße unterscheidet man Makro-, Mikro- oder Hybridfüllerkomposite.

Die Verbundphase ist nötig, um eine direkte Verbindung zwischen der organischen Matrix und den anorganischen Füllern herzustellen. Dieses Verbundmolekül ist sowohl hydrophil als auch hydrophob. Die Füller werden mit einer Schicht eines Silan-Haftvermittlers überzogen. In der Regel kommt das 3-Methacryloxypropyl-Trimethoxysilan zur Anwendung, welches sich durch eine Esterreaktion chemisch mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Silikatpartikel verbindet und mit den Methacrylatgruppen in das Polymergeflecht der organischen Matrix eingebunden wird (Ikejima et al. 2003).

Komposit als Befestigungsmaterial zeichnet sich durch eine hohe mechanische Belastbarkeit, Unlöslichkeit und Abrasionsresistenz aus. Durch den randspaltfreien, adhäsiven Verbund kommt es zu einer zusätzlichen Stabilisierung der vollkeramischen Restauration und des Zahnes (Haller et al. 1990, Dérand 1991). Durch die gute Polierbarkeit, die zahnähnliche Transparenz und Farbgebung können sehr gute ästhetische Ergebnisse erzielt werden. Kompositzemente werden nach verschiedenen Kriterien unterteilt. Je nach Art der Füllkörper werden mikrogefüllte und Hybrid-Befestigungskomposite unterschieden. Im Allgemeinen ist der Füllstoffgehalt aber geringer als bei Kompositen, die zur Füllungstherapie eingesetzt werden. So erreicht man eine niedrigere Konsistenz (Janda 2005). Die Polymerisationsart ist ein weiteres Unterscheidungskriterium. Hier gibt es chemisch härtende Komposite, bei denen ein Initiatorsystem, welches z.B. aus einem tertiären Amin und Dibenzoylperoxid besteht, die Polymerisationsreaktion einleitet. Bei den lighthärtenden Kunststoffen ist Kampferchinon der am häufigsten verwendete Initiator. Dieser zerfällt bei einer Lichtwellenlänge von 460 nm in Radikale und startet so die Kettenreaktion. Bei der Befestigung von indirektem Zahnersatz haben sich dualhärtende Komposite bewährt. Hier wird die Polymerisationsreaktion durch Licht initiiert und in den, vom Licht nicht erreichbaren, tieferen Bereichen erfolgt die chemische

Autopolymerisation (Janda 2005). Auch die Viskosität des Befestigungskomposits ist von Bedeutung. So werden niedrig-, mittel- und hochvisköse Formen unterschieden und je nach Indikation eingesetzt. Bei parallelwandigen, hochfiktiven Präparationsformen werden eher fließfähigere Materialien verwendet, bei konischer Präparation hingegen eher visköse Varianten. In Folge der Polymerisation kommt es zu einer Schrumpfung des Komposits von 1,7 - 6 Vol.-% (Hellwig et al. 2003). Je größer der Fülleranteil, desto höher ist die Viskosität und desto geringer ist die Schrumpfung.

Befestigungskomposite setzen geringe Mengen an Fluorid frei und wirken auf diese Weise kariesprotektiv. Trotz der relativ geringen Menge an freigesetztem Fluorid konnte eine Reduktion der Schmelz- und Dentindemineralisation vor allem durch ytterbiumfluoridhaltige Komposite gezeigt werden. Um die Randqualität im Zahnzwischenraum während der Tragedauer einer Restauration überprüfen zu können, muss das Füllungs- und Befestigungsmaterial eine gewisse Radioopazität aufweisen. So können rechtzeitig Sekundärkaries oder marginale Über- oder Unterschüsse diagnostiziert werden. Durch den Einsatz von radioopaken Füllstoffen, wie Barium- und Aluminiumsilikatglas oder Ytterbiumfluorid, wird eine hohe Röntgenopazität erzielt (Willems et al. 1991).

Für die Untersuchung der Verbundfestigkeit zwischen gefärbtem Zirkoniumdioxid und Befestigungskomposit wurden zwei gängige Produkte verwendet: RelyXTM Unicem (3M ESPE AG, Seefeld) und Variolink[®] II (Ivoclar Vivadent, Schaan).

2.6.2.1 RelyXTM Unicem

RelyXTM Unicem ist charakterisiert durch die Kombination von konventionellen und adhäsiven Befestigungstechniken. Dies wurde durch die Zusammenführung verschiedener Komponenten aus allen Materialklassen realisiert. So sind basische Füller, silanisierte Füller, Methacrylate, Initiatoren und saure Methacrylate enthalten. Die Phosphatgruppen der (sauren) Methacrylate ermöglichen die Selbstkonditionierung des Dentins, indem sie mit Calciumionen Komplexe ausbilden (Abb. 9). Daraus resultiert ein niedriger pH-Wert, der die Initiatorreaktion der basischen Amine und damit den Start der Autopolymerisationsreaktion behindert. RelyXTM Unicem besitzt daher ein Initiatorsystem, welches in Anwesenheit von Wasser und über einen breiten pH-Wert wirksam ist. Neben der Polymerisation und Quervernetzung läuft eine weitere Reaktion ab. Die phosphorsäuremodifizierten Methacrylate reagieren einerseits mit den basischen Salzen der Füllkörper, andererseits mit dem Apatit der Zahnhartsubstanz. Bei dieser Neutralisation wird Wasser freigesetzt, welches in einer anschließenden Zementreaktion mit den

basischen Füllkörpern wieder verbraucht wird. Die anfangs hydrophile wird so zu einer hydrophoben Matrix, während Fluorid ausgelöst wird. Vorteil der Hydrophilie ist die gute Adaptation an die Zahnhartsubstanz und eine gute Feuchtigkeitstoleranz im praktischen Alltag. Die spätere hydrophobe Matrix hat den Vorteil der niedrigen Quellung (Technisches Produktprofil RelyXTM Unicem). Die Phosphatmonomere, die in RelyXTM Unicem bereits enthalten sind, ermöglichen auch ohne Oberflächenkonditionierung eine hohe Verbundfestigkeit zu Oxidkeramiken (Göbel et al. 2009).

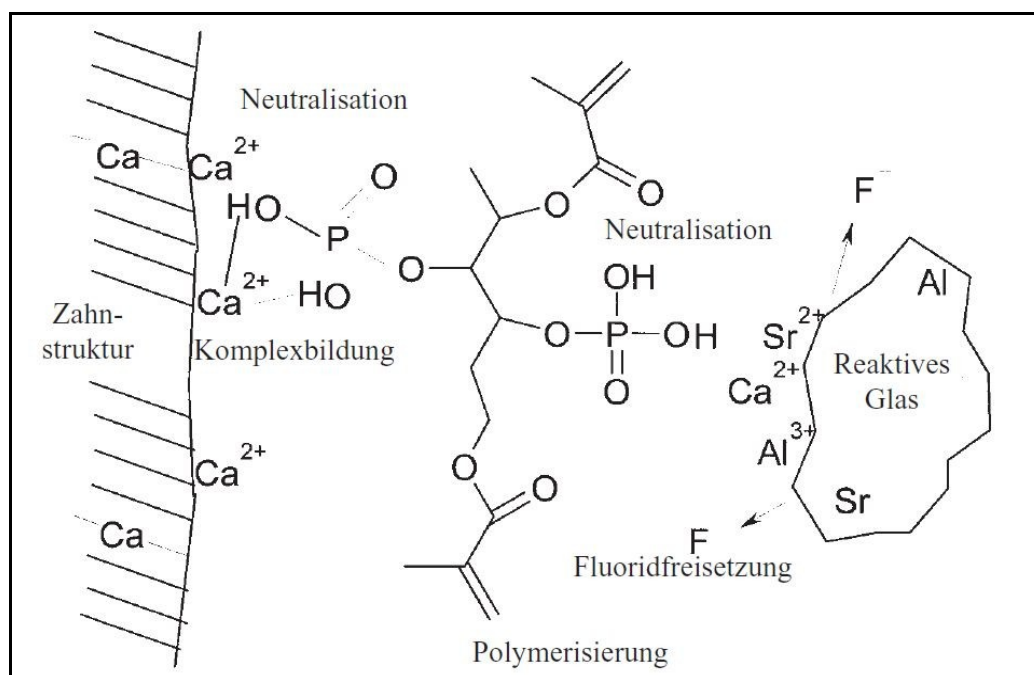


Abb. 9: Schematische Darstellung des Haftmechanismus und Neutralisationsreaktion in RelyXTM Unicem (Technisches Produktprofil RelyXTM Unicem)

2.6.2.2 Variolink[®] II

Variolink[®] II ist ein dualhärtendes, adhäsives Komposit, welches nach Vorbehandlung des Zahnes (Schmelzätzung, Haftvermittler) angewendet wird. Auch hier wird der Polymerisationsvorgang durch Licht und/oder eine chemische Reaktion gestartet, was zur 2- und 3-dimensionalen Vernetzung der Polymermatrix und damit einhergehend zur Umwandlung von einer hydrophilen in eine hydrophobe Matrix führt. Laut Herstellerangaben ist das ausgehärtete Komposit röntgenopak und setzt kontinuierlich Fluoride frei (Wissenschaftliche Dokumentation Variolink[®] II / Variolink[®] Veneer). In Studien wies Variolink[®] II ein geringes Mikroleakage (Uludag et al. 2009) sowie eine hohe Farbstabilität (Archeegas et al. 2011) auf. Konditioniert man die Zirkoniumdioxidoberfläche mit organischen Primern wie Metalprimer II (GC, München), ist

ein guter chemischer Verbund zum Befestigungskomposit wie Variolink[®] II möglich (Jahn et al. 2006, Göbel et al. 2009).

3 Zielstellung

Durch das wachsende ästhetische Bewusstsein der Bevölkerung und dem Wunsch nach festsitzendem und natürlichem Zahnersatz gewinnen vollkeramische Restaurationen in der modernen Zahnmedizin an Bedeutung. Der Einsatz von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid, welches sich durch sehr hohe Bruchfestigkeitswerte auszeichnet, ermöglicht auch weitspannige Brückenkonstruktionen. Zirkoniumdioxid dient aufgrund seiner hohen Stabilität als Gerüstwerkstoff, welcher mit Hilfe der CAD/CAM-Technologie verarbeitet und anschließend mit transluzenten Keramiken verblendet wird. Um noch natürlicher wirkende Kronen und Brücken herzustellen, gibt es die Möglichkeit das ZrO_2 -Gerüst einzufärben.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss des Färbens von Zirkoniumdioxid auf bestimmte Materialeigenschaften zu ermitteln. Hierzu wurden zwei verschiedene Systeme untersucht: Die industriell vorgefärbten Keramikblöcke inCoris ZI (Sirona, Bensheim) und die manuell zu färbenden Blöcke In-Ceram[®] YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen).

Folgende Fragestellungen sollten mit Hilfe des Drei-Punkt-Biegetests beantwortet werden:

- Beeinflusst das Einfärben der Zirkoniumdioxidrohlinge, sei es industriell vorgefärbt oder manuell getaucht, dessen Biegefestigkeit?
- Beeinflusst die thermische Alterung die Biegefestigkeit von gefärbtem oder ungefärbtem ZrO_2 ?
- Unterscheiden sich die Biegefestigkeiten von Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ?

Durch rasterelektronenmikroskopische Bewertungen des Kristallgefüges sollten folgende Fragen geklärt werden:

- Welchen Einfluss hat Einfärben auf das Gefügebild der Oberfläche des ZrO_2 ?
- Verändern sich die Korngrößen der ZrO_2 -Kristallite?
- Wie ist das Gefügebild der Bruchflächen der getesteten Probekörper?

Durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) der Farblösungen und des gefärbten Zirkoniumdioxids sollten folgende Fragen geklärt werden:

- Welcher Stoff ist der Farbgeber in der Tauchlösung für Vita In-Ceram[®] YZ?
- Wie hoch ist dessen Gewichtsanteil im endgesinterten ZrO₂?

Mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde Folgendes untersucht:

- Gibt es Unterschiede in der Kristallstruktur zwischen ungefärbtem und gefärbtem ZrO₂?
- Liegen die Kristalle als tetragonale Phase vor? Sind auch monokline Kristalle nachweisbar?

Entscheidend für den Langzeiterfolg von vollkeramischem Zahnersatz ist auch die Befestigung an der Zahnhartsubstanz. Daher wurde die Verbundfestigkeit zwischen ZrO₂ und zwei gängigen Befestigungskompositen in Abhängigkeit von der Farbe des Zirkoniumdioxids untersucht. Als Befestigungskomposite kamen das selbstadhäsive RelyX[™] Unicem (3M ESPE AG, Seefeld) sowie Variolink[®] II (Ivoclar Vivadent, Schaan) nach Konditionierung mit Metalprimer II (GC, München) zum Einsatz.

Folgende Fragestellungen sollten mit Hilfe des Druck-Scher-Versuchs beantwortet werden:

- Hat das Einfärben von Y-TZP einen Effekt auf die Verbundfestigkeit zu den Befestigungskompositen RelyX[™] Unicem und Variolink[®] II?
- Welchen Effekt hat die künstliche Alterung auf den Verbund?
- Variolink[®] II + Metalprimer II oder RelyX[™] Unicem - Welches Befestigungskomposit weist höhere Druck-Scher-Festigkeiten auf?

4 Material und Methoden

4.1 Material

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Gerüstmaterialien im Biegebruchversuch getestet. Chemische Zusammensetzung und einige Materialeigenschaften sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 2: Gerüstmaterialien im Biegebruchversuch

Gerüstmaterial	Hersteller
Sirona inCoris ZI	Sirona, D-Bensheim
Vita In-Ceram® YZ	Vita Zahnfabrik, D-Bad Säckingen

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung und Materialeigenschaften der Gerüstmaterialien

	Sirona inCoris ZI	Vita In-Ceram® YZ
Zusammensetzung (Gew.-%)	$ZrO_2 + Y_2O_3 + HfO_2 > 99 \%$	$ZrO_2 \approx 95 \%$
		$Y_2O_3 \approx 5 \%$
	$Al_2O_3 < 0,5 \%$	$HfO_2 < 3 \%$
		$Al_2O_3 < 1 \%$
		$SiO_2 < 1 \%$
Materialeigenschaften		
WAK [$10^{-6} \cdot K^{-1}$]	11,0	10,5
Biegefestigkeit [MPa]	> 1100	> 900

Für den Druck-Scher-Versuch wurden die in Tabelle 4 dargestellten Befestigungswerkstoffe verwendet.

Tab. 4: Befestigungswerkstoffe im Druck-Scher-Versuch

Befestigungskomposit	Hersteller
RelyX™ Unicem	3M ESPE AG, D-Seefeld
Variolink® II + Metalprimer II	Ivoclar Vivadent, FL-Schaan GC, D-München

4.2 Methoden

4.2.1 Biegebruchversuch

Abbildung 10 soll als Übersicht über Herstellung, Art und Anzahl der einzelnen Prüfkörper dienen.

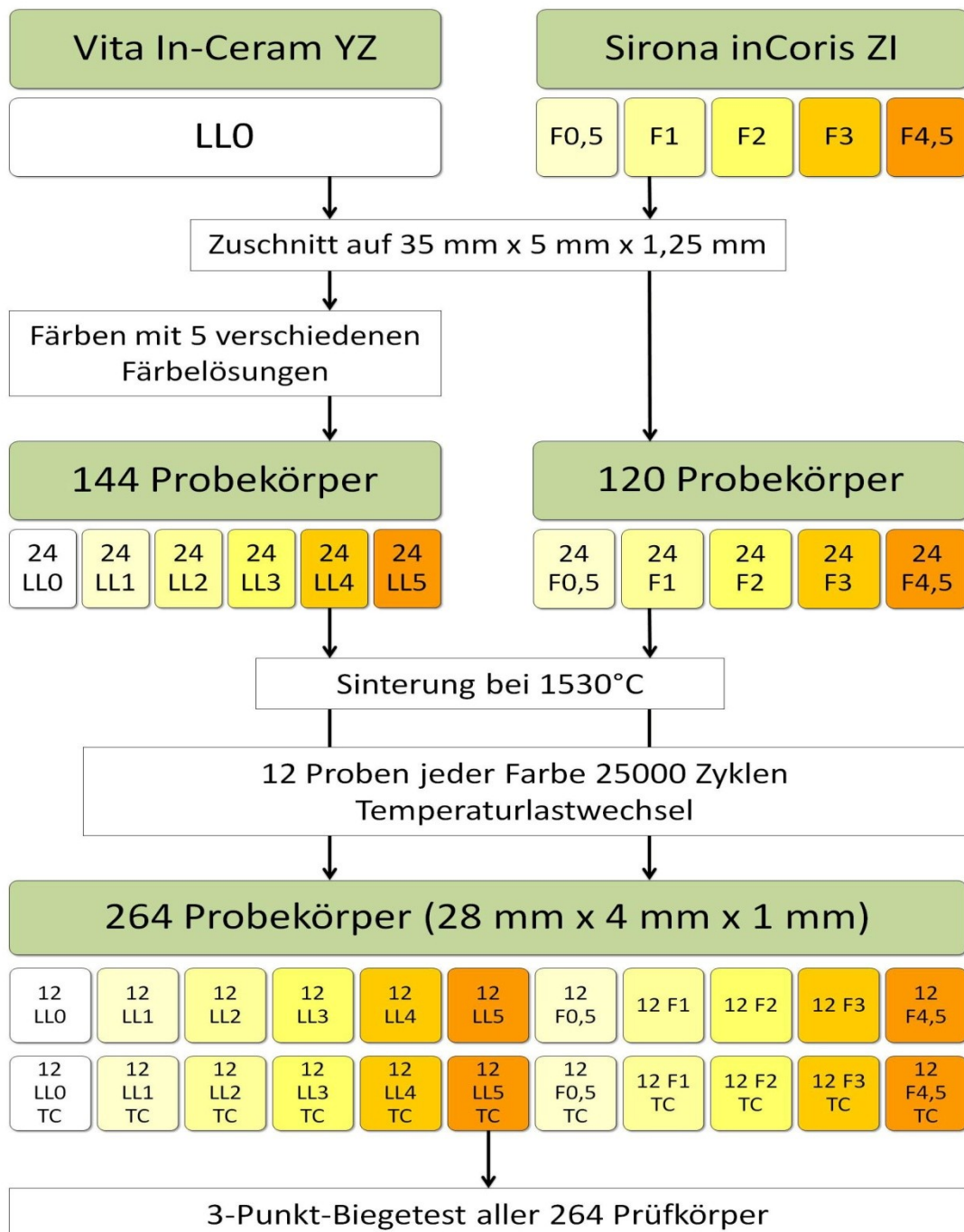


Abb. 10: Übersicht Material und Methode des 3-Punkt-Biegetests

4.2.1.1 Herstellung der Prüfkörper

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden vorgesinterte, von der Industrie bereitgestellte Zirkoniumdioxidrohlinge verwendet: VITA In-Ceram[®] YZ for inLab[®] 40/19 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) und Sirona inCoris ZI 40/19 (Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim) (Abb. 11 u. 12).



Abb. 11: Prüfkörper VITA In-Ceram[®] YZ



Abb. 12: Prüfkörper Sirona inCoris ZI

Die Vita In-Ceram[®] YZ-Blöcke befanden sich im ungefärbten Zustand und hatten die Maße $15 \times 19 \times 40$ mm. Die Sirona inCoris ZI-Blöcke mit den gleichen Abmessungen hatten die Farben F0,5, F1, F2, F3 und F4,5. Es erfolgte der Zuschnitt der Probekörper mit dem EXAKT-Trennschleifsystem 400-CS (EXAKT Apparatebau, Norderstedt) (Abb. 13). Die Proben wurden anschließend auf das gewünschte Maß von $5 \times 1,25 \times 35$ mm geschliffen (Nassschleifgerät Struers Dap-V, Willich) (Abb. 14). Das Schleifmittel hatte die Körnung 1200 SiC (Korngröße ca. $15 \mu\text{m}$). So entstanden 144 Stäbe aus Vita In-Ceram[®] YZ der Grundfarbe weiß und 120 Stäbe aus Sirona inCoris ZI (24 Proben je Farbton).



Abb. 13: Nassschleifgerät Struers Dap-V



Abb. 14: EXAKT-Trennschleifsystem 400-CS

4.2.1.2 Färben Proben Vita In-Ceram[®] YZ

Zum Färben standen fünf verschiedene Färbelösungen der Helligkeitsstufen LL1 bis LL5 zur Verfügung (YZ COLORING LIQUID for VITA In-Ceram[®] YZ, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, D) (Abb. 16). Vor dem Tauchfärben erfolgte eine Randomisierung der Proben und es wurde gemäß der Verarbeitungshinweise des Herstellers ein Reinigungsbrand durchgeführt, um mögliche Schleifrückstände aus dem porösen Gefüge zu entfernen. Dafür wurden die Prüfkörper auf Brennwatte gelegt und über 8 Minuten bei 700°C im Programat 100 (Ivoclar, Schaan, FL) gebrannt (Abb. 15). Nach vollständiger Abkühlung wurden die Proben für zwei Minuten im Drucktopf bei 2 bar in die jeweilige Färbelösung getaucht. Zum Bestücken und zur Entnahme der Probekörper aus dem Farbbehälter wurde die beigefügte Kunststoffpinzette verwendet (Abb.16). Überschüssige Färbelösung wurde mit Zellstoff abgetupft. So entstanden je 24 Proben der Farben LL0 (keine Tauchfärbung), LL1, LL2, LL3, LL4 und LL5 (dunkelster Farbton). Die Prüfkörper wurden erst im vollständig trockenen Zustand gesintert. Die industrielle Färbung der Blöcke aus Sirona inCoris ZI erfolgt nicht durch das Tauchverfahren, sondern die Farbpigmente werden dem Pulver schon vor der Formgebung hinzugefügt (Herstellerangaben).



Abb. 15: Programat 100 (Ivoclar, Schaan, FL)



Abb. 16: Färbelösungen, Kunststoffpinzette

4.2.1.3 Sintern der Prüfkörper

Das Sintern der Proben erfolgte im Hochtemperatur-Elevatorofen (Thermo-Star GmbH, Aachen) (Abb. 17). Um systematische Fehler durch mögliche geringfügige Abweichungen der Sinterprozesse zu vermeiden, erfolgte zu diesem Zeitpunkt eine erneute Randomisierung der Prüfkörper. Plan auf einem keramischen Brenntträger aufliegend wurden die Proben verschiedener Farbe gemäß der Herstellerangaben bei 1530 °C über einen Zeitraum von 8 Stunden mit Abkühlphase gesintert. Die Maße der Prüfkörper betragen nach der Sinterschrumpfung von 25 %: Breite: 4 mm, Höhe: 1 mm, Länge: 28 mm (in Übereinstimmung mit der DIN EN ISO 6872:2008) (Abb. 18).



Abb. 17: Hochtemperatur-Elevatorofen

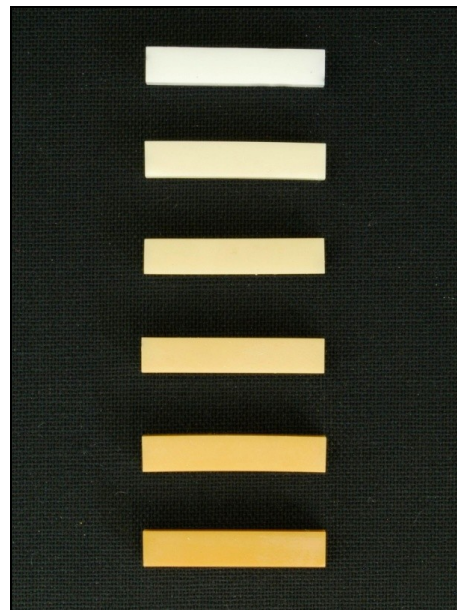


Abb. 18: Prüfkörper VITA In-Ceram[®] YZ

4.2.1.4 Temperaturwechsellast (Thermocycling)

Jeweils die Hälfte der Probekörper einer Farbe wurde zur Simulation der Mundbedingungen durch eine Temperaturwechselbelastung künstlich gealtert. Im Thermocycler (Willytec, München) erfolgte ein 25.000 Zyklen umfassender Wechsel zwischen zwei Wasserbädern mit 5 °C und 55 °C. Da sich die einzelnen Farbtöne nur schwer voneinander unterscheiden lassen, wurden alle Proben vor dem Thermocycling entsprechend ihrer Farbe mit Bleistift beschriftet. Die andere Hälfte der Prüfkörper wurde für 24 Stunden in einem Wasserbad bei 37 °C gelagert.

4.2.1.5 Bestimmung der Biegefestigkeit mittels Dreipunkt-Biegeprüfung

Die Biegefestigkeit wurde mit Hilfe der Dreipunkt-Biegeprüfung nach DIN EN ISO 6872 ermittelt. Die Spannvorrichtung für den Dreipunkt-Biegetest bestand aus zwei Auflagerrollen, deren Mitten 20 mm voneinander angeordnet waren. Die Kraft wurde auf den Mittelpunkt zwischen den Auflagern mit Hilfe einer dritten Rolle auf die Keramik übertragen (Abb. 20). Die Rollen bestanden aus gehärtetem Stahl. Diese Spannvorrichtung wurde in die Universalprüfmaschine vom Typ Z 005 (Zwick/Roell, Ulm) eingelegt (Abb. 19). Der Vorschub des Prüfstempels betrug 1 mm pro Minute. Die bei der Prüfung auftretenden Druckkräfte wurden von der Prüfsoftware testXpert® V 10.11 (Zwick/Roell, Ulm) in einem Weg/Kraft Diagramm mit x/y Koordinaten aufgezeichnet.

Es erfolgte eine Einteilung der Prüfkörper in 22 Gruppen zu je 12 Proben. Die exakte Breite und Höhe eines jeden Prüfkörpers wurde auf 1/100 mm genau mit Hilfe eines elektronischen Messschiebers erfasst und vor jedem Bruchtest in den Computer eingegeben. So errechnete die Prüfsoftware testXpert® V 10.11 direkt für jeden Prüfkörper die Biegefestigkeit σ in Megapascal [MPa] mit Hilfe der nachfolgenden Formel:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2wb^2}$$

- P Bruchkraft in Newton
- l Prüfstützweite (Mitte-zu-Mitte-Abstand zwischen den Auflagerrollen) in mm
- w Breite des Probekörpers (Seitenmaß ist im rechten Winkel zur Richtung der angewandten Kraft) in mm
- b Dicke des Probekörpers (Seitenmaß ist parallel zur Richtung der angewandten Kraft) in mm

Die so ermittelten Messergebnisse sind für alle 264 Prüfkörper im Anhang aufgelistet. Die Mittelwerte jeder Prüfgruppe sind im Ergebnisteil (Kap. 5.1) zu finden.



Abb. 19: Spannvorrichtung für den Dreipunkt-Biegetest in der Universalprüfmaschine

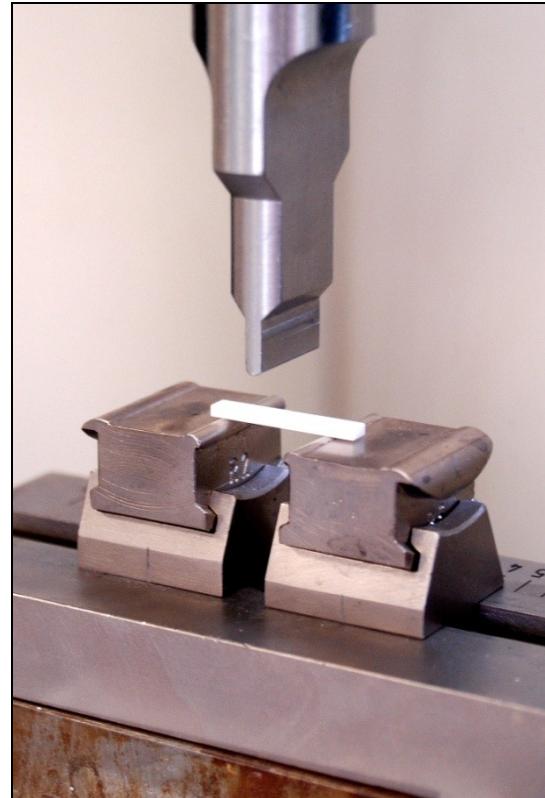


Abb. 20: Nahaufnahme Spannvorrichtung mit Prüfkörper

4.2.1.6 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Programm IBM SPSS Statistics 21 für Windows. Ob ein Zusammenhang zwischen dem Einfärbungsgrad und der Biegefestigkeit des ZrO_2 besteht, wurde mit Hilfe des nichtparametrischen Korrelationstests nach Spearman untersucht. Unter Berücksichtigung der Prüfkörperzahl wurde das Signifikanzniveau für diesen Test mit 5 % festgelegt. Zum Vergleich der Bearbeitungsformen - nicht gealtert gegen gealtert - wurde der nichtparametrische Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. Zur Veranschaulichung der tabellarischen Inhalte wurden zusätzlich Boxplots erstellt.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Folgende Untersuchungen wurden im Elektronenmikroskopischen Zentrum Jena durchgeführt. Nach dem Versuch zur Biegefestigkeitsbestimmung wurde jeweils ein ZrO_2 - Bruchfragment pro Farbe aussortiert. Diese 11 Bruchstücke wurden, nachdem sie auf einem Objektträger befestigt und besputtert worden waren, mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Leo 1530 Gemini (Leo/Zeiss, Oberkochen) untersucht. Bei verschiedenen Vergrößerungsfaktoren wurden sowohl Aufnahmen der unbeschädigten Oberflächen als auch der Bruchflächen gemacht und optisch beurteilt. Da die Bruchfestigkeit erheblich von der Korngröße des ZrO_2 abhängt (Theunissen et al. 1992, Suresh et al. 2003), wurden die Kristalle vermessen. Bei 30.000-facher Vergrößerung wurde ein zufälliger Bildausschnitt gewählt und jeweils der Durchmesser des größten, des kleinsten und eines mittelgroßen Kristalles gemessen. Es fand keine statistische Auswertung statt. Die daraus erhaltenen Messwerte sollten lediglich einen Überblick geben, ob sich bei steigender Färbung die Korngröße des Zirkoniumdioxids spürbar verändert.

Ebenfalls wurden Aufnahmen von vorgesintertem und sandgestrahltem Zirkoniumdioxid gemacht. Es erfolgte eine optische Beurteilung der Oberflächenveränderung in Bezug auf die zahntechnische Bearbeitung des ZrO_2 .

4.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)

Um zu ermitteln, welches Metalloxid für die Färbung der Zirkoniumdioxidblöcke verantwortlich ist, wurde eine Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Diese EDX-Messung wird im Strahlengang des Elektronenmikroskops durchgeführt. Zur Elementbestimmung wird das Röntgenspektrum der mit Elektronen beschossenen Proben ausgewertet. Durch Stoßvorgänge von Primärelektronen mit Elektronen auf der inneren Schale der Prüfkörperatome werden Schalelektronen herausgelöst. Um einen niedrigeren energetischen Zustand einzunehmen, springt ein Elektron der äußeren Schale unter Aussendung eines Energiequants auf die Lücke des emittierten Elektrons. Für ein Element sind verschiedene Übergänge erlaubt, je nachdem aus welcher Schale das energiereichere Elektron kommt und in welchem Energiezustand (Schale) die „Lücke“ aufzufüllen ist. Die Energie dieser Röntgenquanten (K_{α} , K_{β} , L_{α} , ...) hängt vom Energielevel der Elektronenbahnen ab und ist somit der Atomart fest zuzuordnen. Sie wird spezifische Röntgenstrahlung genannt. In Abb. 21 ist das Prinzip der EDX-Analyse dargestellt. Das EDX-Spektrum besteht aus elementspezifischen Peaks und dem unspezifischen Untergrund, der durch Bremsstrahlung erzeugt wird.

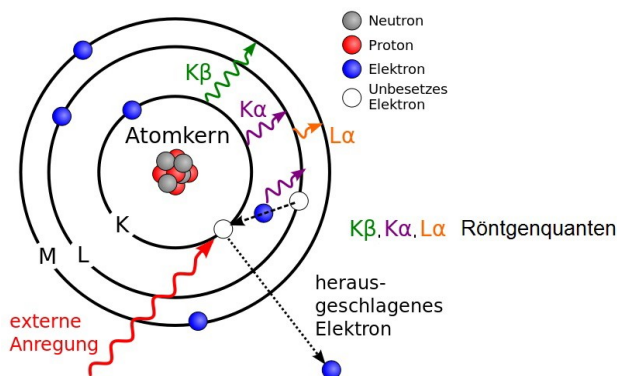


Abb. 21: Prinzip der EDX-Analyse (www.quality-analysis.de)

Es wurde ein endgesinterter Prüfkörper aus Vita In-Ceram[®] YZ der Färbung LL5 untersucht. Da die Grenze für den Nachweis eines Elementes für dieses Messsystem bei 0,3 Gewichtsprozent liegt, und zu erwarten war, dass der Anteil des farbgebenden Metalloxids darunter liegt, wurde zusätzlich die Färbelösung selbst untersucht. Hierzu wurden der Färbelösung (LL1) in einem Wärmeschrank bei ca. 90 °C alle flüssigen Bestandteile entzogen. Die restlichen, festen Bestandteile wurden auf dem Objektträger im Rasterelektronenmikroskop Leo 1530 Gemini (Leo/Zeiss, Oberkochen) platziert. Mögliche Rückstände von Wasser oder Lösungsmitteln wurden durch das Hochvakuum im Mikroskop entzogen.

Die entstandenen EDX-Spektren wurden hinsichtlich ihrer spezifischen Röntgenstrahlung ausgewertet.

4.2.4 Röntgendiffraktometrische Analyse

Zur Beurteilung der Kristallstruktur von ungefärbtem und gefärbtem Zirkoniumdioxid im endgesinterten Zustand wurde die Röntgendiffraktometrie angewendet. Vier verschiedene Proben wurden untersucht: Sirona inCoris ZI der Farben F0,5 und F4,5, sowie Vita In-Ceram[®] YZ LL0 und LL5. Von den Oberflächen der unbearbeiteten, endgesinterten Proben wurde je ein Diffraktogramm erstellt.

Die Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction; XRD*) ist ein Verfahren zur Identifikation kristalliner Phasen durch Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen. Die monochromatische Röntgenstrahlung wird an der Gitterebene in einem ganz bestimmten Winkel, dem Beugungs- oder Reflexionswinkel gebeugt. Das erhaltene Diffraktogramm ist spezifisch für jedes Material. Vergleicht man das gewonnene Spektrum mit bekannten, in Datenbanken registrierten Spektren, so ist eine Identifizierung möglich.

Die Messungen wurden an einem Diffraktometer der Firma Bruker-AXS (Karlsruhe) vom Typ D-8 Discover, ausgerüstet mit Flächendetektor vom Typ GADDS, durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit Cu-K α -Strahlung (40 kV / 40 mA) in einem Winkelbereich von 17 ° bis 65 ° (in 2 θ) mit einer Schrittweite von 0,02 ° aufgenommen. Verglichen wurden die Diffraktogramme mit dem Datenbank-Zirkon-Yttrium-Oxid der PDF Nr.: 83-0113. Dadurch sollte festgestellt werden, ob eine vorwiegend tetragonale oder auch eine monokline Kristallphase anwesend ist.

4.2.5 Bestimmung der Druck-Scher-Festigkeit

Abbildung 22 soll als Übersicht über Herstellung, Art und Anzahl der einzelnen Prüfkörper dienen.

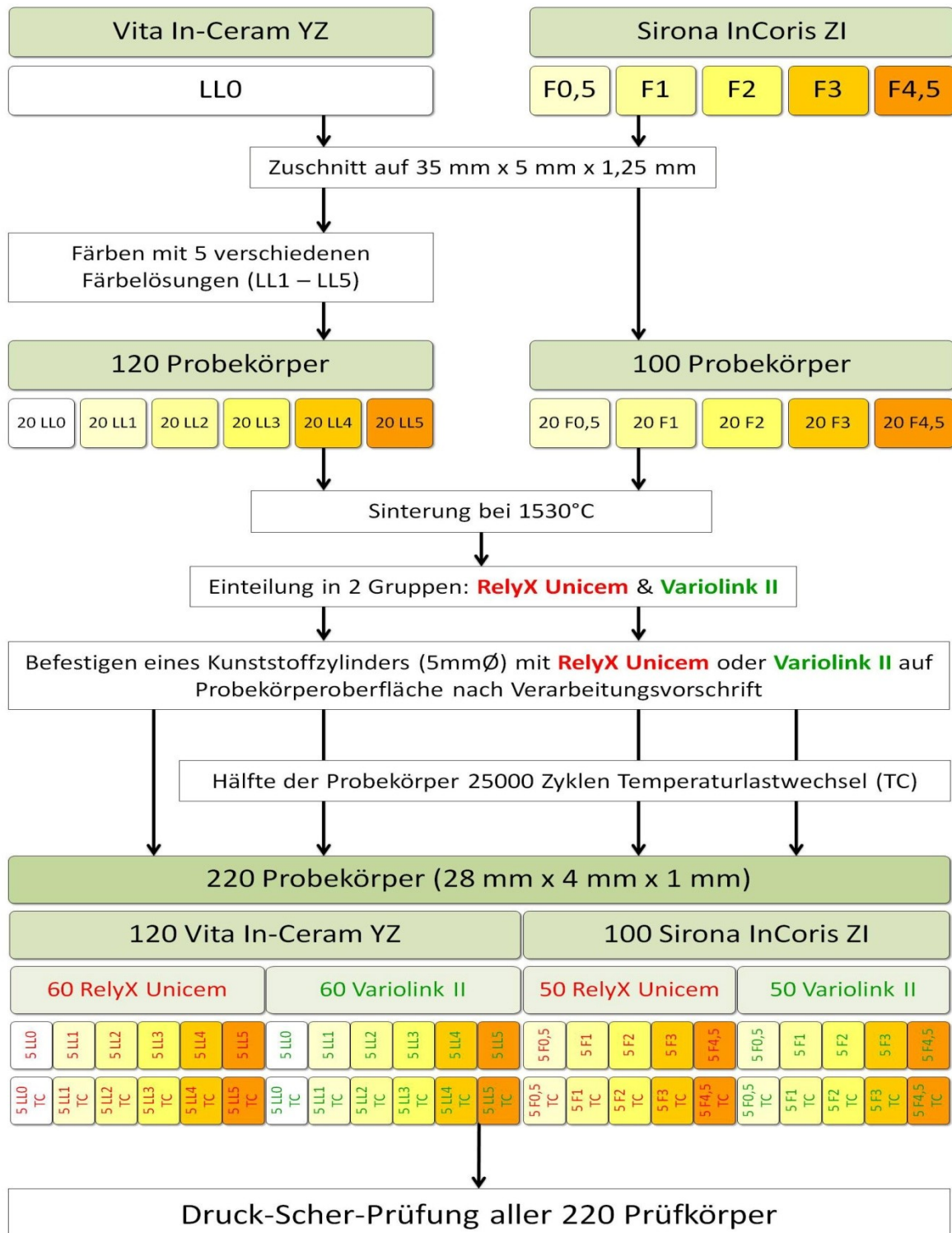


Abb. 22: Übersicht Material und Methode Druck-Scher-Festigkeitsbestimmung

4.2.5.1 Herstellung der Probekörper aus ZrO₂

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden wiederum die vorgesinterten Zirkoniumdioxidrohlinge VITA In-Ceram[®] YZ for inLab[®] 40/19 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) und Sirona inCoris ZI 40/19 (Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim) verwendet. Analog zur Herstellung der Probekörper für den Bruchversuch (siehe 4.2.1.1) erfolgte ein Zuschnitt mit anschließendem Schliff auf Körper der Maße 20 x 16 x 1,25 mm. So entstanden 120 Plättchen aus Vita In-Ceram[®] YZ der Grundfarbe weiß und 100 Plättchen aus Sirona inCoris ZI (20 Proben je Farbton).

4.2.5.2 Färben der Probekörper aus Vita In-Ceram[®] YZ

Die 120 Plättchen aus Vita In-Ceram[®] YZ wurden in sechs Gruppen aufgeteilt. Die erste Gruppe blieb im Grundfarbton, die anderen fünf Gruppen wurden mit den fünf verschiedenen Färbelösungen (YZ COLORING LIQUID for VITA In-Ceram[®] YZ, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, D) tauchgefärbt. Das exakte Vorgehen ist im Kapitel 4.2.1.2 beschrieben. So entstanden je 20 Proben der Farben LL0 (keine Tauchfärbung), LL1, LL2, LL3, LL4 und LL5 (dunkelster Farbton).

4.2.5.3 Sintern der Probekörper

Nach erneuter Randomisierung der verschieden gefärbten Plättchen erfolgte das Sintern im Hochtemperatur-Elevatorofen (Thermo-Star GmbH, Aachen). Plan auf einem keramischen Brennträger aufliegend wurden die Plättchen gemäß der Herstellerangaben bei 1530 °C über einen Zeitraum von 8 Stunden mit Abkühlphase gesintert. Das Maß der ZrO₂-Körper betrug nach der 25-prozentigen Sinterschrumpfung ca. 16 x 13 x 1 mm.

4.2.5.4 Herstellung der Verbundprüfkörper

Für die Prüfung des Haftverbundes zwischen ZrO₂ und dem Befestigungskunststoff mussten spezielle Prüfkörper nach DIN EN ISO 10477:2004 hergestellt werden. Getestet wurden die gängigen Materialien RelyX[™] Unicem (3M ESPE AG, Seefeld) und Variolink[®] II (Ivoclar Vivadent, Schaan). Die Oberflächen der Zirkoniumdioxidplättchen wurden vor der Kompositbeschichtung mit Al₂O₃ korund gestrahlt (110 µm, 3 bar). Die Oberflächen der Plättchen, bei denen Variolink[®] II getestet werden sollte, wurden vorher mit Metalprimer II (GC, München) konditioniert. Der Primer wurde auf die saubere und trockene Oberfläche der Keramik

mittels eines Pinsels aufgetragen und anschließend kurz an der Luft getrocknet. Auf diese Hälfte der Plättchen wurde Variolink® II, auf die andere Hälfte (ohne Primer) RelyX™ Unicem aufgetragen (Abb. 24). Beide dual härtenden Komposite wurden in einer Schichtstärke von etwa 50 µm aufgebracht. Nach chemischer Aushärtung von 10 Minuten wurde die Schicht 90 Sek. im Dentacolor XS-Gerät (Heraeus Kulzer, D-Hanau) belichtet. Um mit einer bestimmten Kraft auf den Verbund einwirken zu können, wurde ein Kunststoffzylinder aus dem Verblendkunststoff Ceramage (Shofu, D-Ratingen) mittels eines Metallringes (h = 2 mm, Ø = 5 mm) auf die Befestigungskunststoffschicht modelliert und 180 Sek. belichtet. Nach Entfernung des Metallringes wurden die Kunststoffzylinder nochmal 90 Sek. belichtet. So entstanden zu jeder Variante 10 Prüfkörper (Abb. 23).



Abb. 23: Verbundprüfkörper Variolink® II,
links: Vita In-Ceram® YZ,
rechts: Sirona inCoris ZI



Abb. 24: Befestigungskomposite,
oben: RelyX™ Unicem,
unten: Variolink® II

4.2.5.5 Temperaturwechsellast (Thermocycling)

Jeweils eine Hälfte der Probekörper einer Farbe und eines Befestigungskomposits wurden im Thermocycler (Willytec, München), wie in Kapitel 4.2.1.4 beschrieben, künstlich gealtert. Die andere Hälfte der Proben wurde für 24 Stunden in einem Wasserbad bei 37 °C gelagert. Vor der

anschließenden Druck-Scher-Prüfung erhielt man somit 44 Prüfgruppen mit je fünf Probekörpern (Abb. 22).

4.2.5.6 Bestimmung der Druck-Scher-Festigkeit

Die Probe wurde mit Hilfe einer Spannschraube in der Vorrichtung für den Druck-Scher-Versuch befestigt. Der Stößel wurde senkrecht zur Einspannrichtung auf den Kunststoffzylinder aufgelegt. Es wurde darauf geachtet, dass das Plättchen aus ZrO_2 fest auf der Grundplatte der Spannvorrichtung auflag (Abb. 25 und 26).

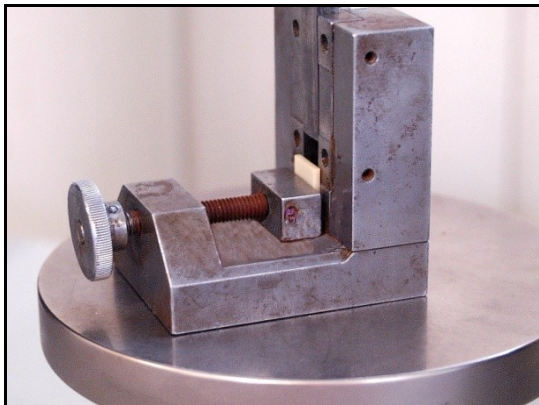


Abb. 25: Spannvorrichtung für den Druck-Scher-Versuch

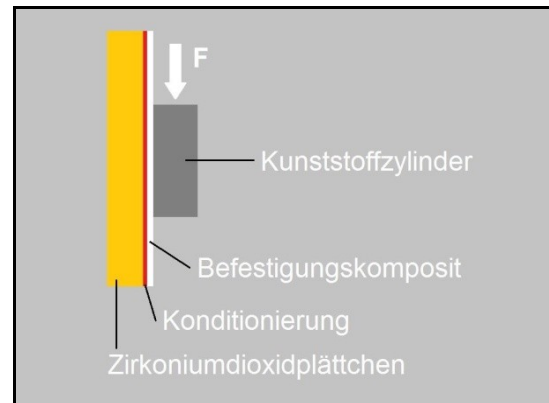


Abb. 26: Prüfkörperaufbau für den Druck-Scher-Test

Die gesamte Vorrichtung wurde in die Universalprüfmaschine vom Typ Z 005 (Zwick/Roell, Ulm) eingelegt. Der Vorschub des Prüfstempels betrug 1 mm pro Minute. Die bei der Prüfung auftretenden Druckkräfte wurden von der Prüfsoftware testXpert[®] V 10.11 in einem Weg/Kraft Diagramm mit x/y Koordinaten aufgezeichnet. Geprüft wurde bis zum totalen Versagen des Haftverbundes zwischen Zirkoniumdioxid und Befestigungskomposit. Die höchste, zuletzt gemessene Kraft konnte mit Hilfe der nachfolgenden Formel für jeden Prüfkörper in die Verbundfestigkeit B in Megapascal [MPa] umgerechnet werden:

$$B = \frac{F}{A}$$

F Bruchkraft in Newton

A Verbundfläche in Quadratmillimeter

Die so ermittelten Messergebnisse sind für alle 220 Prüfkörper im Anhang aufgelistet. Die Mittelwerte jeder Prüfgruppe sind im Ergebnisteil (Kap. 5.5) zu finden.

4.2.5.7 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Programm IBM SPSS Statistics 21 für Windows. Ob ein Zusammenhang zwischen dem Einfärbungsgrad und der Verbundfestigkeit von ZrO_2 zum Befestigungswerkstoff besteht, wurde mit Hilfe des nichtparametrischen Korrelationstests nach Spearman untersucht. Unter Berücksichtigung der Prüfkörperzahl wurde das Signifikanzniveau für diesen Test mit 5 % festgelegt. Zur Untersuchung des Einflusses der künstlichen Alterung wurde der nichtparametrische Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. Zum Vergleich der beiden Befestigungswerkstoffe RelyXTM Unicem und Variolink[®] II wurde der gleiche Test verwendet. Zur Veranschaulichung der tabellarischen Inhalte wurden zusätzlich Boxplots erstellt.

5 Ergebnisse

5.1 Biegefestigkeit

Es wurden je 24 Probekörper pro Farbton getestet. Jeweils die Hälfte der Proben wurde einem Thermolastwechsel mit 25.000 Zyklen unterzogen. Einige Proben brachen bereits beim ersten Auftreffen des Stempels der Prüfmaschine und wurden deshalb nicht in die Auswertung mit einbezogen. Die Tabellen mit den einzelnen Messwerten sowie allen Mittelwerten und Standardabweichungen sind dem Anhang zu entnehmen.

5.1.1 Deskriptive Statistik

5.1.1.1 Biegefestigkeit der Probekörper aus Sirona inCoris ZI

Die Bruchversuche der ungealterten Probekörper aus Sirona inCoris ZI lieferten folgende Ergebnisse: Den höchsten Mittelwert erreichten die Proben der Färbung F2 mit 925,46 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe F0,5 mit 813,34 MPa. Der Mittelwert aller getesteten Proben beträgt 868,06 MPa \pm 128,14 MPa.

Die Bruchversuche der gealterten Probekörper ergaben folgende Ergebnisse: Den höchsten Mittelwert erreichten die Proben der Färbung F4,5 mit 895,06 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe F3 mit 783,69 MPa. Der Mittelwert aller getesteten Proben beträgt 836,59 MPa \pm 125,97 MPa. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Abbildung 27 dargestellt.

Tab. 5: Biegefestigkeitsmittelwerte Sirona inCoris ZI in MPa

Farbe	F0,5	F1	F2	F3	F4,5	MW
ungealtert	813,34	923,05	925,46	853,84	815,94	868,06
gealtert	797,98	892,9	818,2	783,69	895,06	836,59

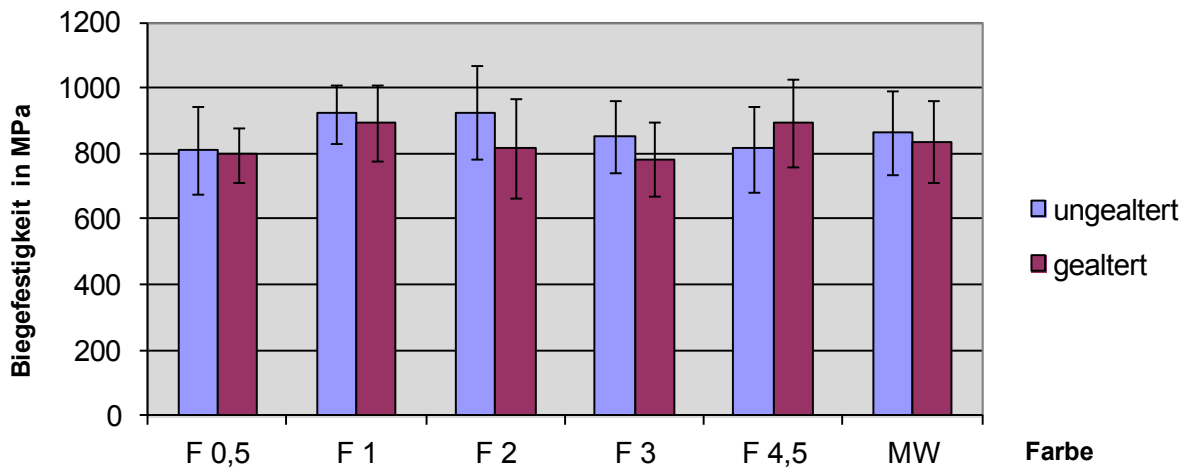


Abb. 27: Säulendiagramm der Messergebnisse Sirona inCoris ZI

5.1.1.2 Biegefestigkeit der Probekörper aus Vita In-Ceram® YZ

Die Bruchversuche der ungealterten Probekörper aus Vita In-Ceram YZ lieferten folgende Ergebnisse: Den höchsten Mittelwert erreichten die Proben der Färbung LL 2 mit 939,36 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe LL 3 mit 811,02 MPa. Der Mittelwert aller getesteten Proben beträgt 882,34 MPa \pm 88,80 MPa.

Die Bruchversuche der gealterten Probekörper ergaben folgende Ergebnisse: Den höchsten Mittelwert erreichten die Proben der Färbung LL 1 mit 901,08 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe LL 4 mit 843,26 MPa. Der Mittelwert aller getesteten Proben beträgt 867,78 MPa \pm 103,57 MPa. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und Abbildung 28 dargestellt.

Tab. 6: Biegefestigkeitsmittelwerte Vita In-Ceram® YZ in MPa

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5	MW
ungealtert	873,54	907,53	939,36	811,02	872,46	888,81	882,34
gealtert	868,41	901,08	883,43	846,69	843,26	865,45	867,78

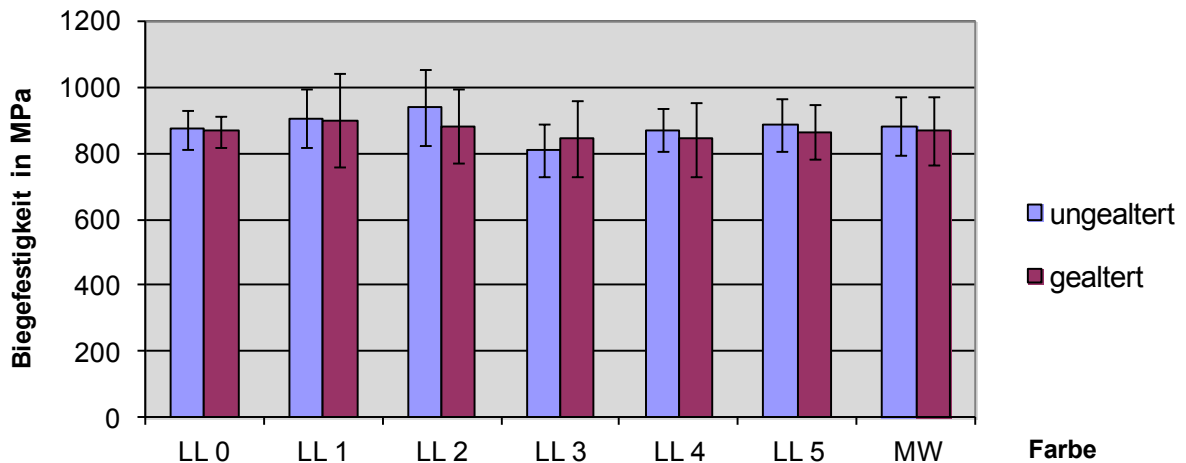


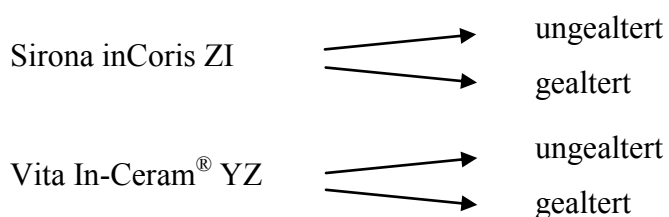
Abb. 28: Säulendiagramm der Messergebnisse Vita In-Ceram® YZ

5.1.2 Analytische Statistik

Da die ermittelten Mittelwerte auf relativ kleinen Stichproben beruhen ($n \approx 10$ je untersuchter Gruppe), kann nicht von einer Normalverteilung der Messwerte ausgegangen werden. Daher ist es für die statistische Untersuchung von Vorteil, die Mediane der einzelnen Gruppen zu vergleichen. Im folgenden Boxplot-Diagramm (Abb. 29) sind die Ergebnisse dargestellt. Auf der X-Achse sind die verschiedenen Farbstärken des ZrO_2 aufgetragen. Die Y-Achse stellt die Biegefestigkeitswerte in MPa dar.

5.1.2.1 Korrelation zwischen Farbstärke und der Biegefestigkeit des ZrO_2

Ein Hauptanliegen dieser Arbeit war, zu untersuchen, ob das Einfärben des Zirkoniumdioxids einen Einfluss auf dessen Biegefestigkeit hat. Eine mögliche Hypothese war, dass die Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Stärke der Einfärbung steigt. Ob ein Zusammenhang besteht, wurde mit Hilfe des nichtparametrischen Korrelationstests nach Spearman untersucht. Unterteilt wurden die Daten in vier Gruppen:



Tab. 7: Signifikanzniveaus der Korrelation zwischen Farbstärke und Biegefestigkeit

Keramik	Sirona inCoris ZI (F0,5/F1/F2/F3/F4,5)		Vita In-Ceram [®] YZ (LL0/LL1/LL2/LL3/LL4/LL5)	
Alterung	ungealtert	gealtert	ungealtert	gealtert
p-Wert	0,822	0,710	0,573	0,348

Die ermittelten p-Werte liegen alle deutlich oberhalb der Grenze von 0,05 (Tab. 7). Es konnte gezeigt werden, dass ein stärkeres Einfärben der Zirkoniumdioxidrohlinge, sei es industriell vorgefärbt oder manuell getaucht, keinen korrelierenden Einfluss auf die Biegefestigkeit hat. Es ist weder eine Tendenz zu höheren noch zu niedrigeren Biegefestigkeitswerten erkennbar.

5.1.2.2 Vergleich der ungealterten mit den gealterten Proben

Zum Vergleich der Bearbeitungsformen - nicht gealtert gegen gealtert - wurde der nicht-parametrische Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. So entstanden 11 Vergleiche in den jeweiligen Farbtönen. Somit konnte untersucht werden, ob die Alterung im Thermocycler einen Einfluss auf die Biegefestigkeit des ZrO_2 hat, und ob eine bestimmte Farbe den Effekt der Alterung verringert, aufhebt oder verstärkt.

Die Tabelle 8 zeigt, dass die Mediane der ungealterten Proben der Vergleichsgruppen F0,5 (0,799), F1 (0,630), F2 (0,089), F3 (0,178), LL1 (0,944), LL2 (0,356), LL4 (0,349) und LL5 (0,605) höher sind als die der gealterten. Leicht höhere Biegefestigkeitswerte haben die gealterten Proben der Farbgruppen F4,5 (0,282), LL0 (0,941) und LL3 (0,684). Jedoch waren die Unterschiede nie signifikant (siehe p-Werte), so dass davon auszugehen ist, dass die künstliche Alterung im Thermocycler keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit von gefärbten ZrO_2 hat. Im Boxplotdiagramm (Abb. 29) ist gut zu erkennen, dass die Messergebnisse der ungefärbten Proben von Vita In-Ceram[®] YZ (LL0), ungealtert wie gealtert, sehr niedrige Streuungen aufweisen.

Tab. 8: Biegefestigkeit gefärbter Proben in MPa (ungealtert/gealtert im Vergleich), Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL)

Farbe	ungealtert		gealtert		p-Wert
	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	
F0,5	814,99	813,34 ± 133,71	809,31	797,98 ± 83,77	0,799
F1	925,13	923,05 ± 88,55	900,46	892,90 ± 115,73	0,630
F2	941,08	925,45 ± 143,93	793,12	818,20 ± 150,02	0,089
F3	882,69	853,84 ± 109,35	756,88	783,69 ± 112,95	0,178
F4,5	857,10	815,94 ± 130,11	884,01	895,06 ± 132,95	0,282
LL0	871,68	873,54 ± 60,92	885,38	868,41 ± 48,38	0,941
LL1	922,83	907,53 ± 89,26	906,33	901,08 ± 141,18	0,944
LL2	977,57	939,36 ± 114,72	834,99	883,43 ± 111,39	0,356
LL3	803,70	811,02 ± 80,42	809,77	846,69 ± 115,24	0,684
LL4	881,39	872,46 ± 67,36	806,94	843,26 ± 109,76	0,349
LL5	898,82	888,81 ± 80,76	857,23	865,45 ± 83,19	0,605

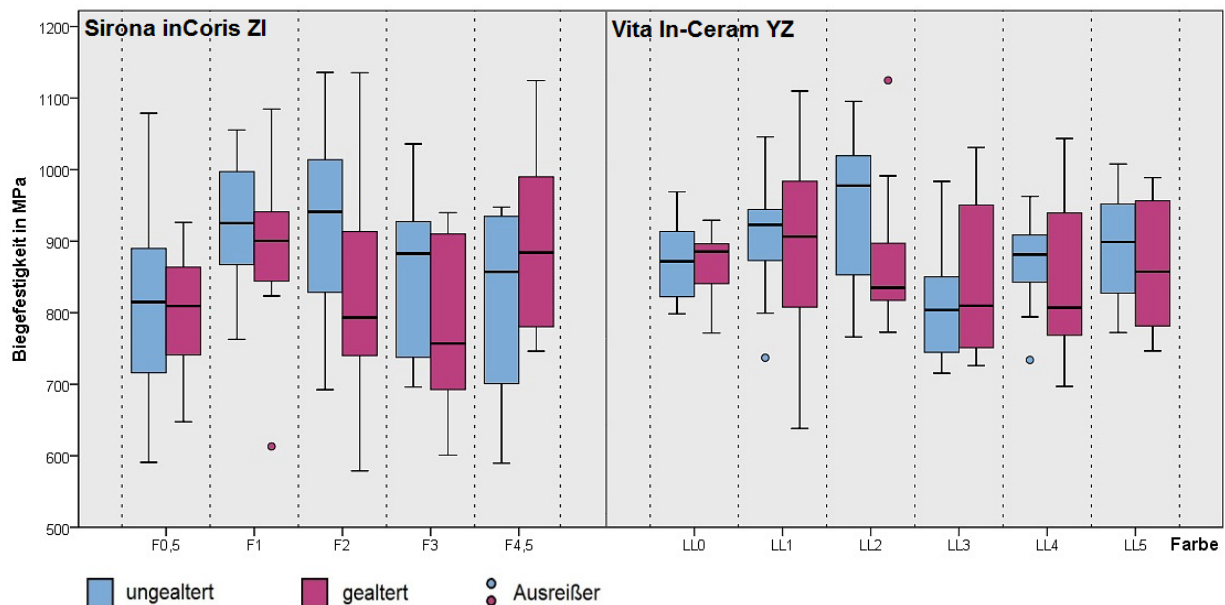


Abb. 29: Boxplots der Biegefestigkeiten von Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL) in MPa, ungealtert/gealtert

5.1.2.3 Vergleich der Keramiken Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ

Da Probekörper aus ZrO₂-Blöcken zweier verschiedener Dentalfirmen getestet wurden, lohnt es sich, zu vergleichen, ob Unterschiede hinsichtlich deren Biegefestigkeit bestehen. Da schon festgestellt wurde, dass weder die Färbung noch die thermische Alterung einen Einfluss auf die Biegefestigkeit des Zirkoniumdioxids haben, konnten zwei große Gruppen von Prüfkörpern miteinander verglichen werden: Alle Proben aus Sirona inCoris ZI (n = 117) mit allen Prüfkörpern aus Vita In-Ceram[®] YZ (n = 122). Die Mediane, Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9: Vergleich der Biegefestigkeiten Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ

Keramik	Anzahl der Proben	Median in MPa	Mittelwerte in MPa
Sirona inCoris ZI	117	871,10	852,19 ± 127,49
Vita In-Ceram [®] YZ	122	871,52	875,42 ± 95,98

Die Mediane der Biegefestigkeitswerte sind mit 871,1 MPa für Sirona bzw. 871,52 MPa für Vita nahezu identisch. Der Mittelwert von 852,19 MPa für Sirona inCoris ZI ist etwas niedriger als 875,42 MPa von Vita In-Ceram[®] YZ. Der nicht-parametrische Mann-Whitney-U-Test zum Vergleich beider Gruppen zeigte keinen signifikanten Unterschied ($p = 0,165$). Die angegebenen Werte dienen dem Gesamtüberblick und zeigen deutlich, dass sich die beiden getesteten Keramiken, in Bezug auf ihre Biegefestigkeit, qualitativ kaum unterscheiden.

5.2 Beurteilung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

5.2.1 Oberflächen

Die optische Beurteilung der ZrO_2 -Proben erfolgte zuerst an den unbeschädigten Oberflächen. Dafür wurden nach dem Biegetest zufällig 11 Bruchstücke ausgewählt. Eine ungealterte Probe je Farbton wurde im REM untersucht. Es zeigte sich für alle 11 Probekörper ein nahezu identisches Bild. Beispielhaft dafür sind die folgenden zwei Aufnahmen der Keramik Sirona inCoris ZI der Farbe F0,5 (Abb. 30 u. 31):

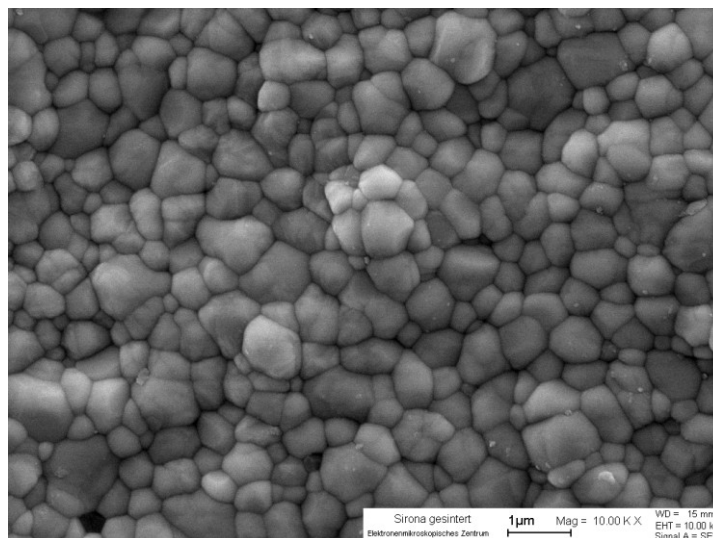


Abb. 30: Oberfläche Sirona inCoris ZI F0,5; REM-Aufnahme bei 10.000-facher Vergrößerung

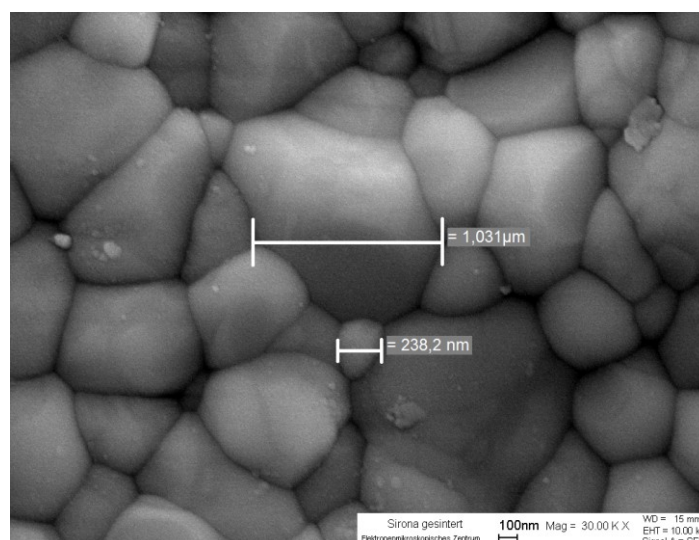


Abb. 31: Oberfläche Sirona inCoris ZI F0,5, REM-Aufnahme bei 30.000-facher Vergrößerung

Es zeigt sich eine homogene Oberfläche mit einzelnen Körnern in polygonaler Form. Die Korngrößen variieren von ca. 0,25 bis 1,3 μm im Durchmesser. Man erkennt ein feines polykristallines Gefüge ohne erkennbare Poren zwischen den Körnern bzw. Kristalliten. Die Korngrenzen sind konkav bei den größeren Kristalliten und konvex bei den kleineren Körnern. Bei einigen Proben zeigten sich Verunreinigungen der Oberfläche, wobei es sich um Rückstände des Schleifvorganges handelt (Abb. 32).

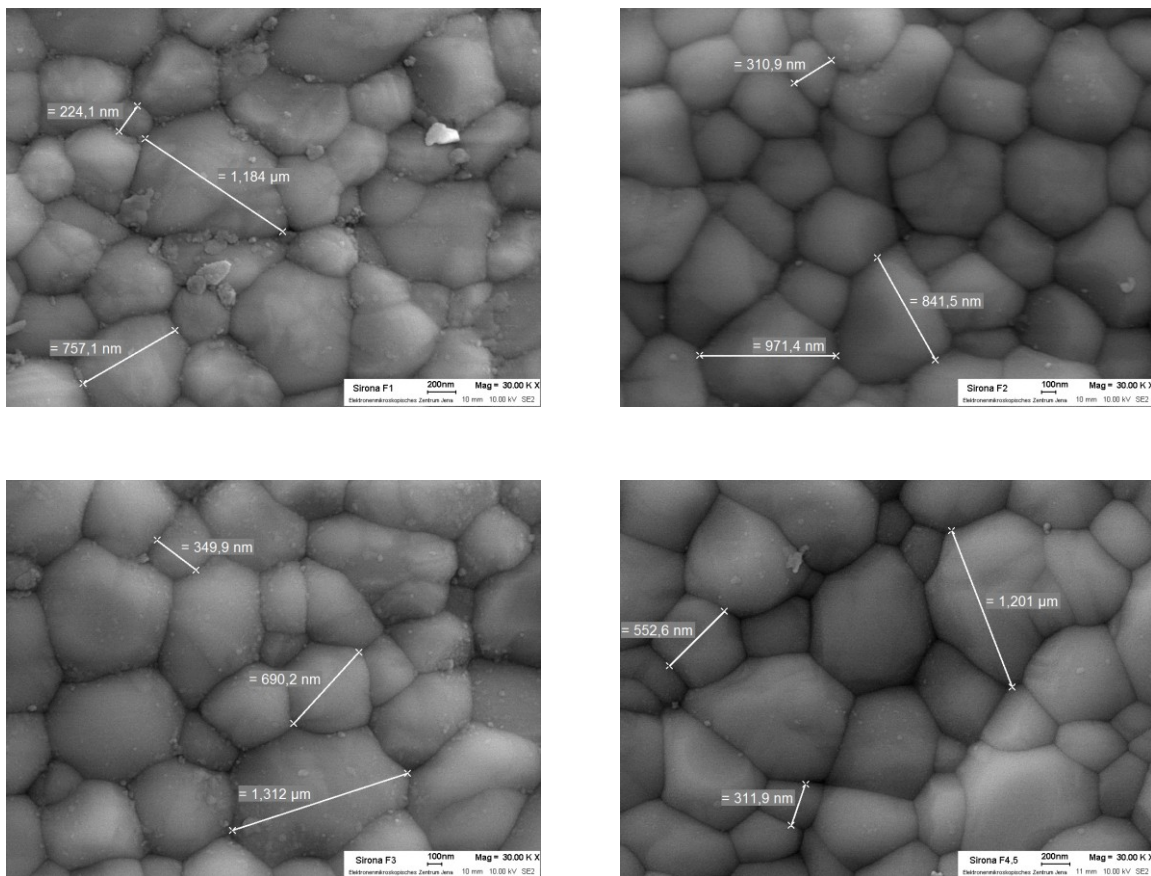


Abb. 32: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Sirona inCoris ZI F1 (oben links), F2 (oben rechts), F3 (unten links) und F4,5 (unten rechts) bei 30.000-facher Vergrößerung

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurde bei 30.000-facher Vergrößerung jeweils der Durchmesser des größten, des kleinsten und eines mittelgroßen Kristalles gemessen und in eine Tabelle eingetragen. Tabelle 10 zeigt, dass die Werte bei Sirona inCoris YZ zwischen 0,22 und 1,31 μm liegen. Bei allen Farbtönen bewegen sich die Korngrößen im selben Größenbereich. Es ist keine Tendenz zu größeren bzw. kleineren Kristalliten bei stärkerer Färbung des

Zirkoniumdioxids zu erkennen. Eine umfassende quantitative Gefügeanalyse (Stereometrie) wurde nicht durchgeführt.

Tab. 10: Korngrößen der ZrO_2 -Kristallite von verschieden gefärbtem Sirona inCoris ZI in μm

Farbe	F0,5	F1	F2	F3	F4,5
Groß	1	1,18	1,2	1,31	1,2
Mittel	0,6	0,75	0,56	0,69	0,55
Klein	0,25	0,22	0,31	0,35	0,31
Mittelwert	0,62	0,72	0,69	0,78	0,69

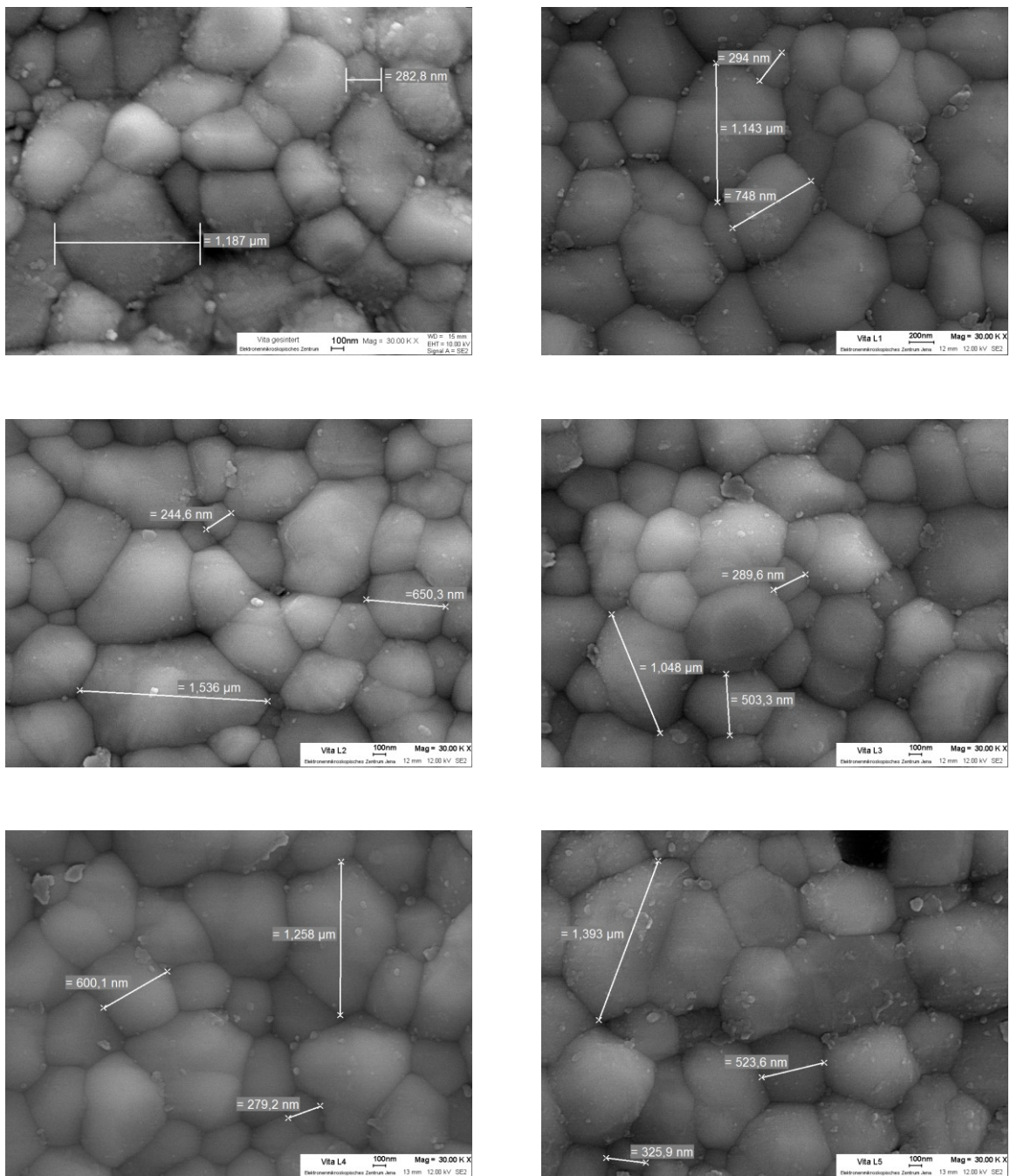


Abb. 33: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Vita In-Ceram[®] YZ LL0 (oben links), LL1 (oben rechts), LL2 (Mitte links), LL3 (Mitte rechts), LL4 (unten links) und LL5 (unten rechts) bei 30.000-facher Vergrößerung

Die Bestimmung der Durchmesser der Kristallite von Vita In-Ceram[®] YZ ergab folgendes Bild (Abb. 33): Die Korngrößen bewegten sich zwischen 0,25 und 1,39 μm . Eine Tendenz zu steigender oder sinkender Kristallitgröße mit stärkerer Färbung des ZrO_2 war nicht auszumachen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tab. 11: Korngrößen der ZrO_2 -Kristallite von verschieden gefärbtem Vita In-Ceram[®] YZ in μm

Farbe	LL0	LL1	LL2	LL3	LL4	LL5
Groß	1,2	1,1	1,35	1,05	1,26	1,39
Mittel	0,6	0,8	0,65	0,51	0,6	0,53
Klein	0,28	0,29	0,25	0,29	0,28	0,33
Mittelwert	0,69	0,73	0,75	0,62	0,71	0,75

5.2.2 Beurteilung der Bruchflächen

Die Bruchflächen zeigten bei allen 11 Proben ein nahezu identisches Erscheinungsbild. Man erkennt einen überwiegend transkristallinen Bruchverlauf. Nur an wenigen Stellen verläuft der Riss zwischen den Kristalliten (interkristalliner Bruchverlauf). Es sind nur vereinzelt Hohlräume auszumachen. Bei 30.000-facher Vergrößerung erkennt man treppenartig gestufte Oberflächen in den gebrochenen Kristalliten, die Rückschlüsse über das Kristallwachstum während des Sintervorgangs erlauben.

Beispielhaft für das Aussehen der Bruchflächen wurden zwei Aufnahmen ausgewählt: Vita In-Ceram[®] YZ LL5 bei 10.000-facher Vergrößerung (Abb. 34) und Sirona inCoris ZI F3 bei 30.000-facher Vergrößerung (Abb. 35).

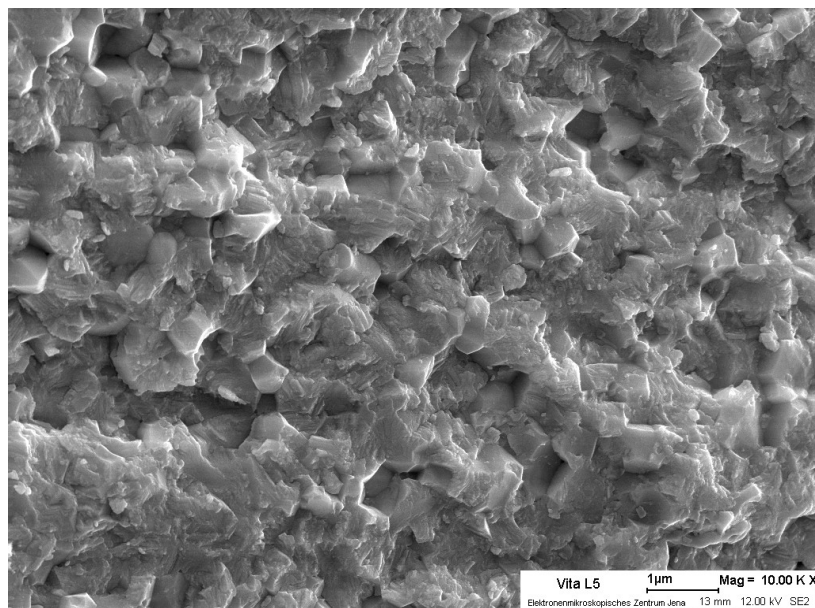


Abb. 34: Bruchfläche Vita In-Ceram[®] YZ LL5, REM-Aufnahme bei 10.000-facher Vergrößerung

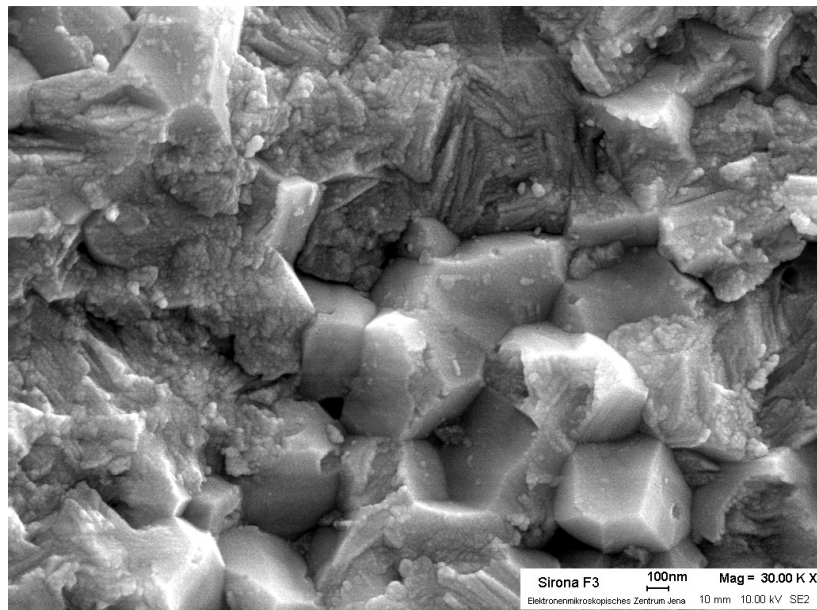


Abb. 35: Bruchfläche Sirona inCoris ZI F3, REM-Aufnahme bei 30.000-facher Vergrößerung

5.2.3 Vorgesintertes Zirkoniumdioxid

Als Probe wurde ein Rohling bzw. vorgesintertter Weißkörper von Sirona inCoris ZI der Farbe F0,5 verwendet.

Das Gefüge ist gekennzeichnet durch eine lockere Anordnung der Körner. Die zahlreichen Hohlräume verdeutlichen, dass in den Weißkörpern ein poröses Gefüge vorhanden ist. Diese Hohlräume werden beim Sintervorgang durch weiteres Kristallitwachstum und die Sinterschrumpfung fast vollständig aufgezehrt. Die einzelnen Körner sind teilweise über sogenannte Sinterhalse miteinander verknüpft (Abb. 36).

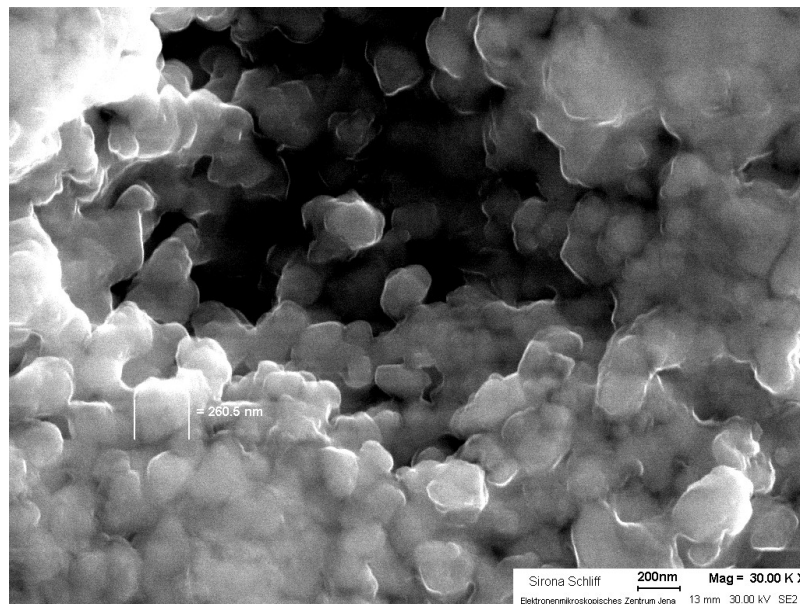


Abb. 36: Oberfläche von vorgesintertem Sirona inCoris ZI der Farbe F0,5, REM-Aufnahme bei 30.000-facher Vergrößerung

5.2.4 Sandgestrahltes Zirkoniumdioxid

Bei der Untersuchung der Verbundfestigkeit zwischen Zirkoniumdioxid und Befestigungskomposit wurden die endgesinterten Probekörper nach den Verarbeitungsrichtlinien der Hersteller vorbereitet. Dies beinhaltete auch ein Sandstrahlen der ZrO_2 -Oberfläche mit Al_2O_3 -Pulver ($110\ \mu m$, 3 bar), um die Oberfläche anzurauen und zu vergrößern. Beispielhaft wurde die Oberfläche eines Plättchens aus Sirona inCoris ZI F0,5 sandgestrahlt und mit dem REM untersucht.

Bei 500-facher Vergrößerung sieht man eine zerklüftete und strukturlose Oberfläche. Die vorher vorhandene glatte Oberfläche ist verschwunden (Abb. 37). Bei 5.000-facher Vergrößerung lassen

sich tiefe Furchen erkennen, welche sich unregelmäßig in Richtung und Form darstellen. Auch Abplatzungen und Aufwerfungen sind sichtbar. Die homogene Oberfläche mit den Kristalliten des unbearbeiteten ZrO_2 ist zerstört (Abb.38).

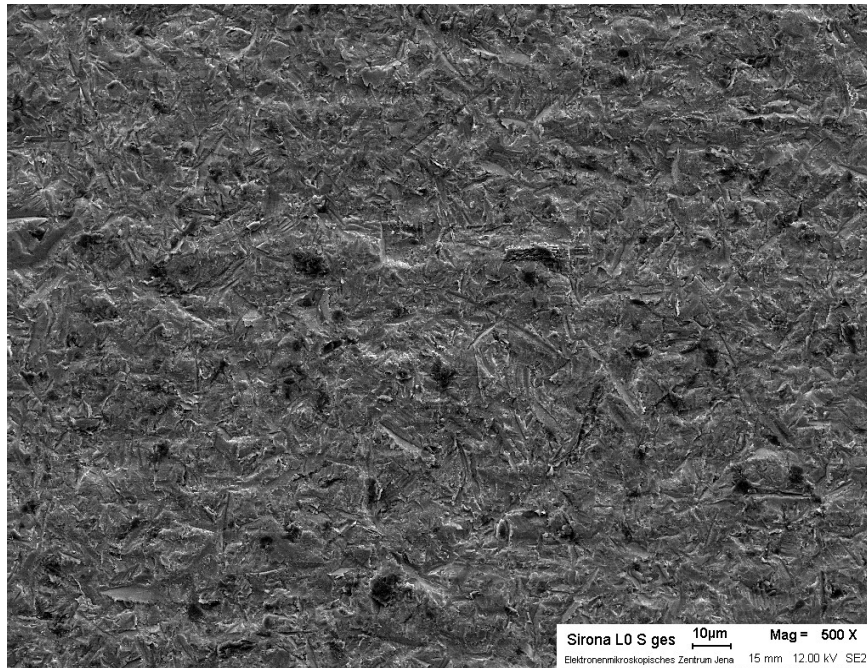


Abb. 37: Sandgestrahlte Oberfläche von Sirona inCoris ZI F0,5, REM-Aufnahme bei 500-facher Vergrößerung

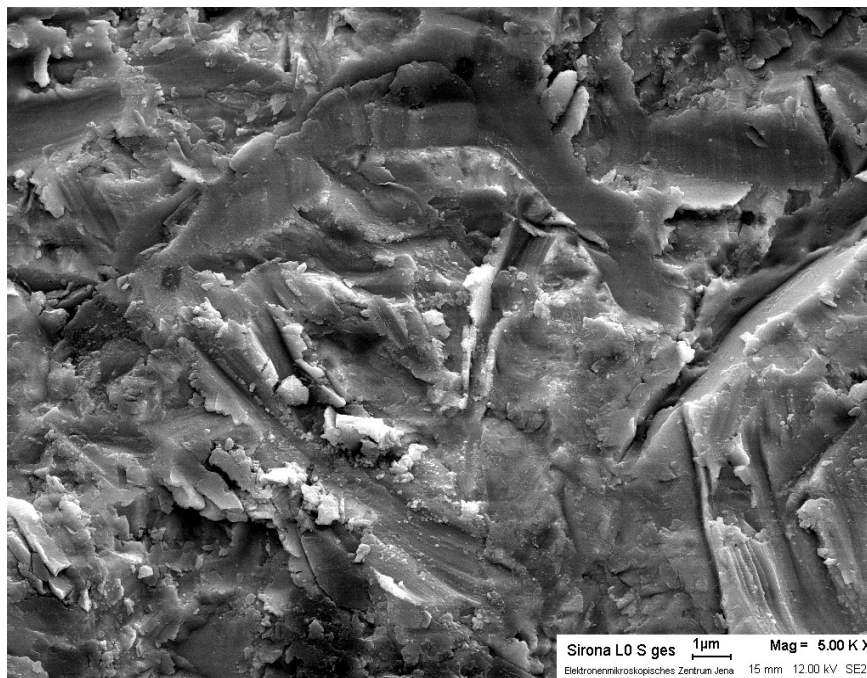


Abb. 38: Sandgestrahlte Oberfläche von Sirona inCoris ZI F0,5, REM-Aufnahme bei 5.000-facher Vergrößerung

5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)

5.3.1 EDX-Analyse Vita In-Ceram[®] YZ LL5

Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde eine EDX-Analyse durchgeführt um zu ermitteln, welches Metalloxid für die Färbung der Zirkoniumdioxidblöcke verantwortlich ist. Bei der EDX-Analyse der endgesinterten Prüfkörper aus Vita In-Ceram[®] YZ der Färbung LL5 wurden keine Spuren des farbgebenden Metalloxids nachgewiesen. Wie jedoch schon zuvor erwähnt, liegt die Grenze für den Nachweis eines Elementes für dieses Messsystem bei 0,3 Gewichtsprozent. Trotz Analyse der stärksten Farbe LL5 scheint der Gewichtsanteil des Farbgebers unter dieser Nachweisgrenze zu liegen.

Nachgewiesen werden konnten Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2) (Abb.39). Dies deckt sich mit den Herstellerangaben (Verarbeitungsanleitung Vita In-Ceram[®] YZ for in Lab).

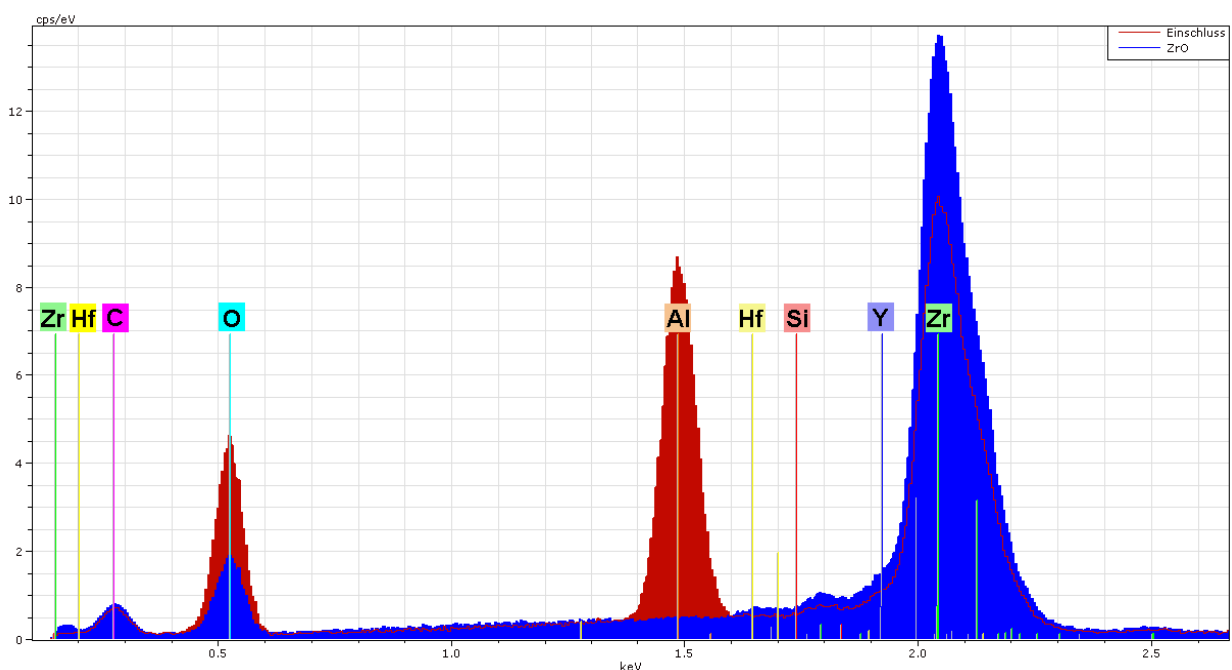


Abb. 39: Übereinander gelegte EDX-Spektren von Vita In-Ceram YZ LL5, elementspezifische Peaks für ZrO_2 (blau) und Al_2O_3 (rot)

Bei der optischen Analyse der REM-Aufnahmen fanden sich zwischen den homogen geordneten Zirkoniumdioxidkristalliten vereinzelt dunklere Einschlüsse (Abb. 40). Die EDX-Analyse ergab, dass es sich bei diesen dunkleren Kristalliten um Aluminiumoxid handelt. Die dunklere Farbe des Al_2O_3 kommt durch die unterschiedlichen Rückstreuintensitäten von Zirkonium und

Aluminium zustande. Die Intensität η der von der Oberfläche zurückgeworfenen Elektronen ist proportional zur Ordnungszahl der enthaltenen Elemente. Daher erscheint ZrO_2 (Zr = Ordnungszahl 40) heller als Al_2O_3 (Al = Ordnungszahl 13) (Salmang und Scholze 2007).

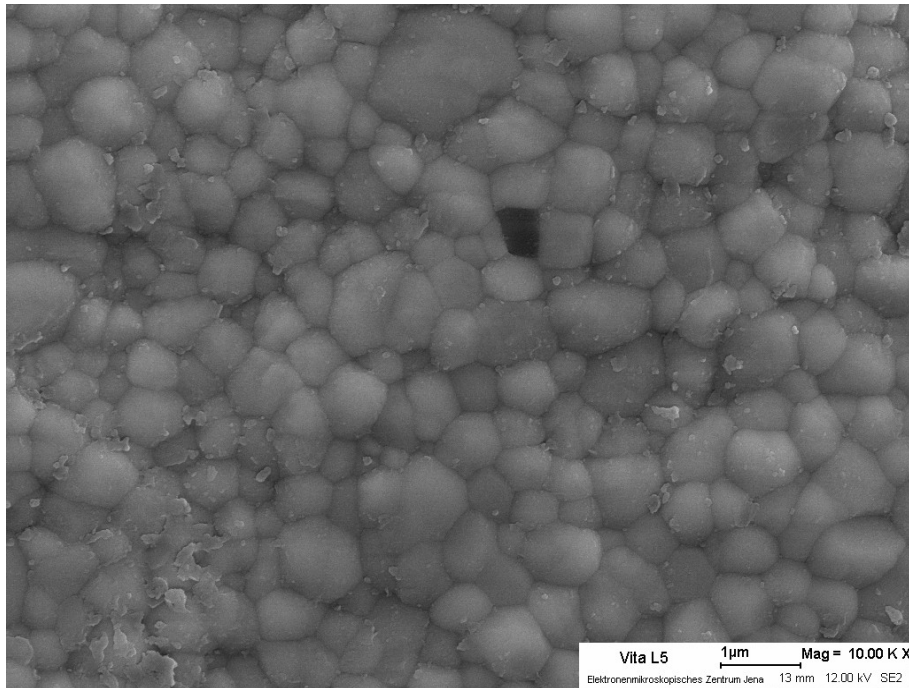


Abb. 40: Dunkel imponierender Al_2O_3 -Kristallit im homogenen ZrO_2 -Gefüge, REM-Aufnahme Vita In-Ceram® YZ LL5 bei 10.000-facher Vergrößerung

5.3.2 EDX-Analyse der Färbelösung LL1

Die EDX-Analyse der festen Bestandteile der Färbelösung ergab elementspezifische Peaks für Eisen (Abb. 41). Damit konnte gezeigt werden, dass das farbgebende Material der Tauchlösung Eisenoxid ist. Da es aber nicht im endgesinterten ZrO_2 -Block nachgewiesen werden konnte, liegt der Gewichtsanteil des Eisenoxids dort deutlich unter 0,3 Prozent.

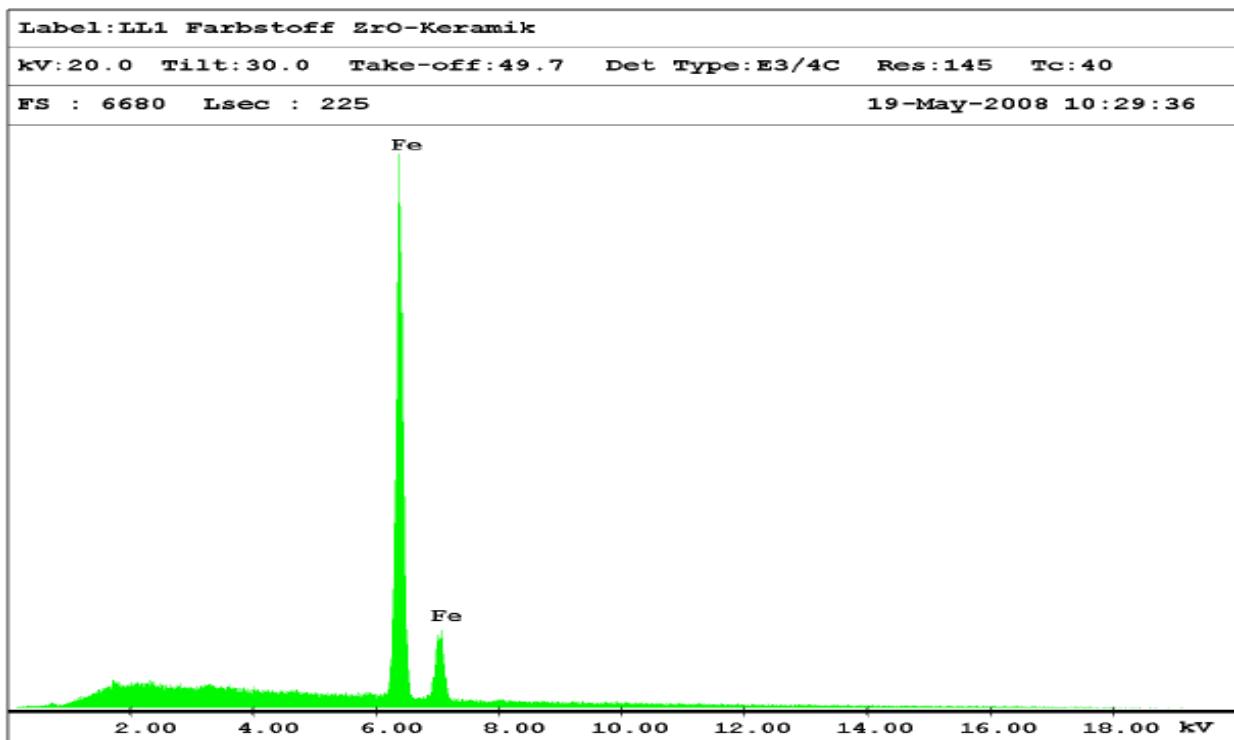


Abb. 41: EDX-Spektrum der Färbelösung LL1 mit elementspezifischen Peaks für Eisen

5.4 Röntgendiffraktometrie

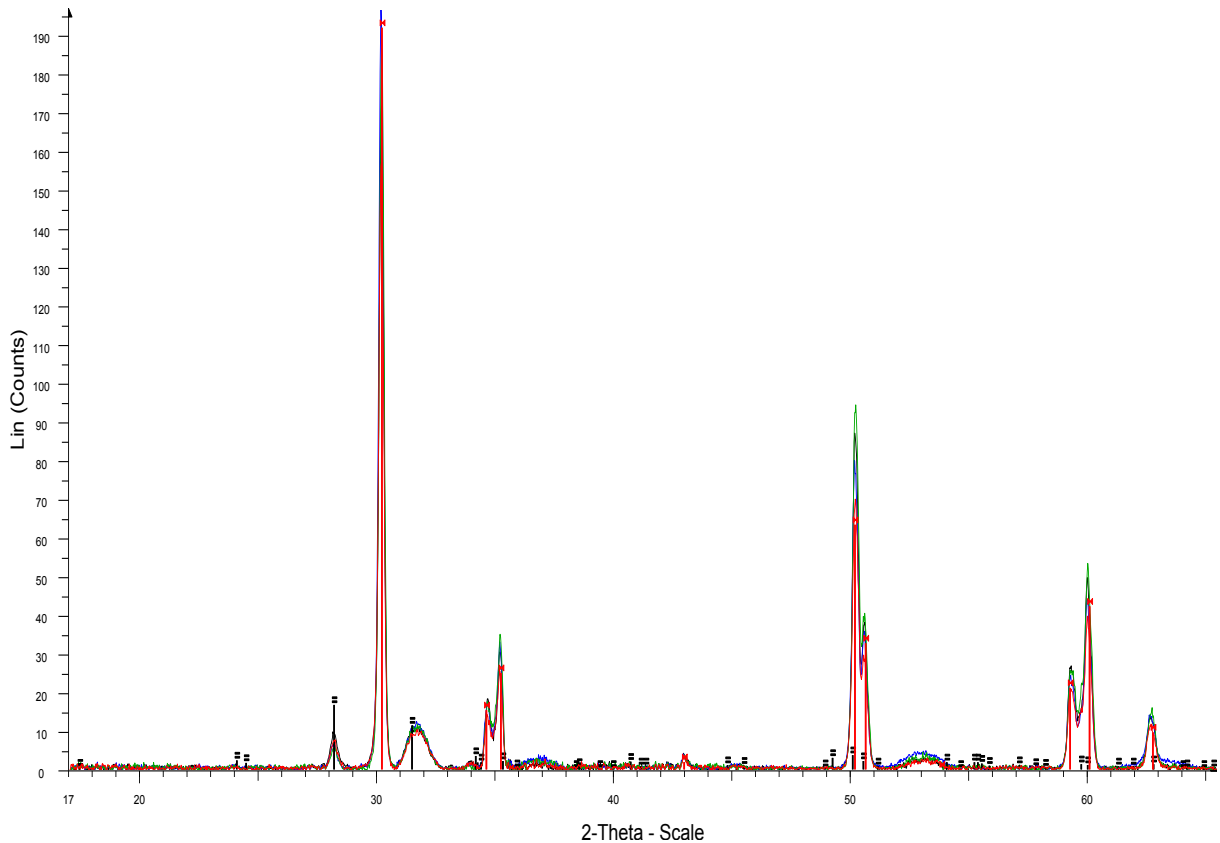


Abb. 42: Diffraktogramme von Sirona inCoris ZI F0,5 (schwarz), F4,5 (rot), Vita In-Ceram[®] YZ LL0 (blau) und LL5 (grün) im 2θ -Bereich von 17° - 65°

In der Abbildung 42 ist das Diffraktogramm der vier untersuchten Proben dargestellt: Sirona inCoris ZI F0,5 (schwarz), F4,5 (rot), Vita In-Ceram[®] YZ LL0 (blau) und LL5 (grün). Mit senkrechten Linien sind beispielhaft die theoretischen Lagen der Gitterebenen der monoklinen (schwarz, pdf: 37-1484) und der tetragonalen (rot, pdf: 83-0113) Phase gekennzeichnet. Während der tetragonalen Phase alle Beugungslinien zugeordnet werden konnten, liegen für die monokline Phase lediglich die Hauptreflexe annähernd an der richtigen Position. Reflexe von untergeordneten Gitterebenen zeigen dagegen keine eindeutigen Beugungsmuster, so dass für die monokline Phase keine eindeutige Identifizierung möglich war. Der breite Reflex zwischen $31 - 33^\circ$ (2θ) deutet zudem auf ein nicht ideales kristallines Gitter hin. Zudem bleibt der breite Beugungsring zwischen $52 - 54^\circ$ (2θ) ungeklärt.

Auch im Detail sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den ungefärbten und den stark eingefärbten Proben erkennbar. Das gilt sowohl für Sirona inCoris ZI als auch für Vita In-Ceram[®] YZ. Lediglich die Intensitäten sind bei gleichen Messbedingungen etwas unterschiedlich.

Zusammenfassend lässt sich demnach feststellen, dass eine tetragonale Phase in allen Proben eindeutig nachweisbar ist, während die monokline Phase auf Grund der Reinheit der Ausgangsmaterialien zwar wahrscheinlich, aber nicht eindeutig nachweisbar ist.

5.5 Druck-Scher-Festigkeit

Wie in Kapitel 4.2.5. beschrieben wurden je Farbton 20 Probekörper zur Bestimmung der Druck-Scher-Festigkeit hergestellt. An jeweils 10 Proben wurden Zylinder aus Verblendkunststoff mit RelyX™ Unicem oder Variolink® II nach Verarbeitungsvorschrift befestigt. Wiederum die Hälfte dieser Proben wurden einem Thermolastwechsel mit 25.000 Zyklen unterzogen. Danach erfolgte der Druck-Scher-Versuch.

5.5.1 Deskriptive Statistik

5.5.1.1 Verbund Sirona inCoris ZI mit RelyX™ Unicem

Die Druck-Scher-Versuche der Probekörper aus Sirona inCoris ZI + RelyX™ Unicem lieferten folgende Ergebnisse: Klar erkennbar ist die deutlich höhere Festigkeit der ungealterten (u) gegenüber den gealterten (g) Proben in allen Farbgruppen (Tab. 12 u. Abb. 43)). Den höchsten Mittelwert erreichten hier die Proben der Färbung F4,5 (u) mit 13,42 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe F3 (g) mit 7,63 MPa. Der Mittelwert aller getesteten ungealterten Proben beträgt 11,94 MPa ± 1,66 MPa. Der Mittelwert der gealterten Proben liegt bei 8,28 MPa ± 0,98MPa.

Tab. 12: Druck-Scher-Festigkeitsmittelwerte Sirona inCoris ZI zu RelyX™ Unicem in MPa

Farbe	n	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5	MW
RelyX ungealtert (g)	5	12,35	10,28	11,97	11,70	13,42	11,94
RelyX gealtert (u)	5	8,68	8,25	8,45	7,63	8,38	8,28

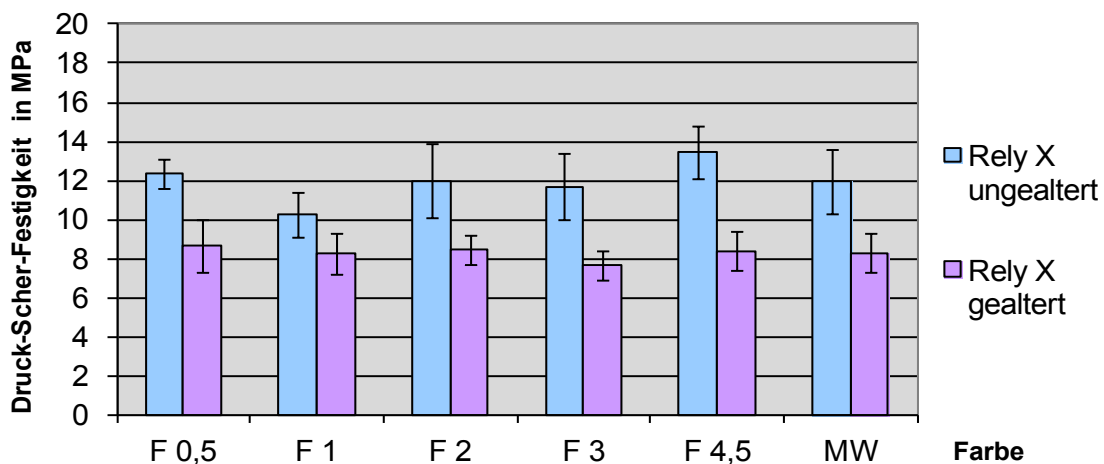


Abb. 43: Säulendiagramm der Messergebnisse Sirona inCoris ZI u. RelyX™ Unicem

5.5.1.2 Verbund Sirona inCoris ZI mit Variolink® II

Die Ergebnisse der Druck-Scher-Versuche der Probekörper aus Sirona inCoris ZI + Variolink® II ähneln denen mit RelyX™ Unicem. Auch hier ist die deutlich höhere Festigkeit der ungealterten (u) gegenüber den gealterten (g) Proben in allen Farbgruppen erkennbar (Tab. 13 u Abb.44). Den höchsten Mittelwert erreichten hier die Proben der Färbung F1 (u) mit 18,59 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe F0,5 (g) mit 9,53 MPa. Der Mittelwert aller getesteten ungealterten Proben beträgt 17,47 MPa \pm 1,63 MPa. Der Mittelwert der gealterten Proben liegt bei 10,48 MPa \pm 1,20 MPa.

Tab. 13: Druck-Scher-Festigkeitsmittelwerte zwischen Sirona inCoris ZI und Variolink® II in MPa

Farbe	n	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5	MW
Variolink® II ungealtert (u)	5	16,47	18,59	18,00	17,51	16,76	17,47
Variolink® II gealtert (g)	5	9,53	10,46	9,95	11,25	11,23	10,48

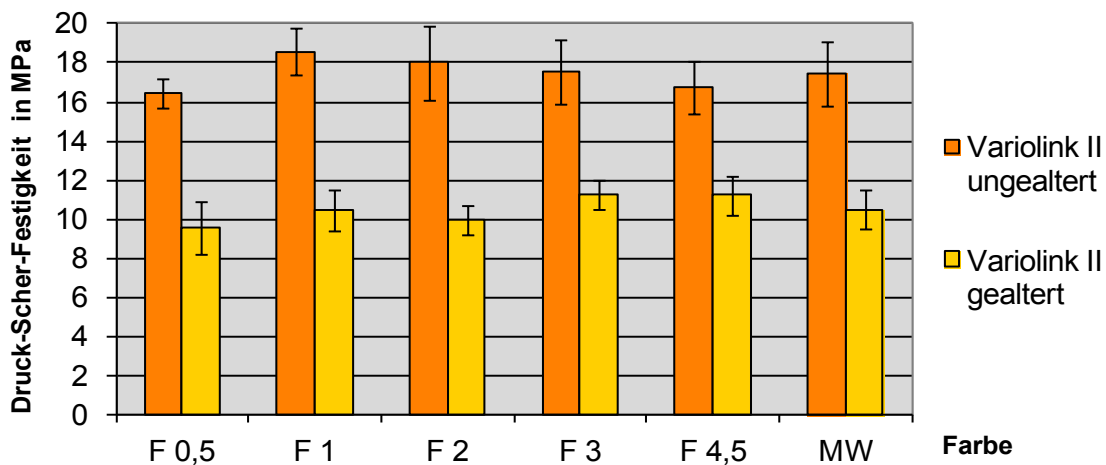


Abb. 44: Säulendiagramm der Messergebnisse Sirona inCoris ZI u. Variolink® II

Bei Verwendung von Variolink® II + Metalprimer II (17,47 MPa \pm 1,63 MPa) wurden deutlich höhere Druck-Scher-Festigkeitswerte zu Sirona inCoris ZI erreicht als mit RelyX™ Unicem (11,94 MPa \pm 1,66 MPa). Auch nach thermischer Alterung liegen die Werte der Variolink® II-Gruppe (10,48 MPa \pm 1,20 MPa) höher als die der RelyX™ Unicem-Gruppe (8,28 MPa \pm 0,98 MPa).

5.5.1.3 Verbund Vita In-Ceram[®] YZ mit RelyX[™] Unicem

Analog zu den Versuchen mit den Probekörpern aus Sirona inCoris ZI ist auch bei den Probekörpern aus Vita In-Ceram[®] YZ + RelyX[™] Unicem die höhere Festigkeit der ungealterten (u) gegenüber den gealterten (g) Proben in fast allen Farbgruppen (Tab. 14 u. Abb. 45) erkennbar. Nur bei den Proben der Farbe LL4 war es umgekehrt. Den höchsten Mittelwert erreichten die Proben der Färbung LL0 (u) mit 13,00 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe LL3 (g) mit 9,21 MPa. Der Mittelwert aller getesteten ungealterten Proben beträgt $11,56 \text{ MPa} \pm 1,58 \text{ MPa}$. Der Mittelwert der gealterten Proben liegt bei $9,81 \text{ MPa} \pm 1,50 \text{ MPa}$.

Tab. 14: Druck-Scher-Festigkeitsmittelwerte zwischen Vita In-Ceram[®] YZ und RelyX[™] Unicem in MPa

Farbe	n	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5	MW
RelyX ungealtert (u)	5	13,00	12,10	11,38	12,42	9,76	10,69	11,56
RelyX gealtert (g)	5	10,24	9,51	11,00	9,21	10,61	8,31	9,81

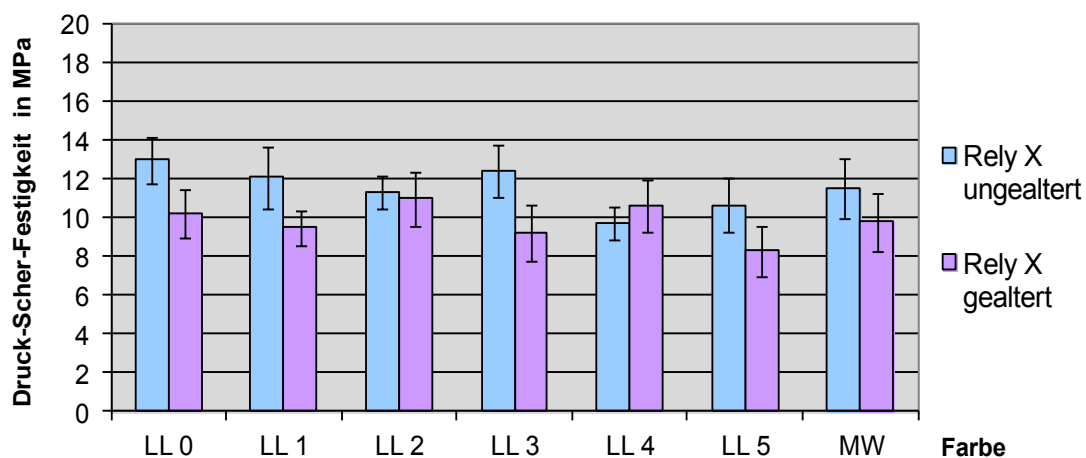


Abb. 45: Säulendiagramm der Messergebnisse Vita In-Ceram[®] YZ u. RelyX[™] Unicem

5.5.1.4 Verbund Vita In-Ceram[®] YZ mit Variolink[®] II

Die Druck-Scher-Versuche der Probekörper aus Vita In-Ceram[®] YZ + Variolink[®] II lieferten schließlich ähnliche Ergebnisse wie die vorangegangenen Testgruppen. Auch hier ist die deutlich höhere Festigkeit der ungealterten (u) gegenüber den gealterten (g) Proben in allen Farbgruppen (Tab. 15 u. Abb. 46) erkennbar. Den höchsten Mittelwert erreichten hier die Proben der Färbung LL4 (u) mit 16,24 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe LL0 (g) mit 9,96 MPa. Der Mittelwert aller getesteten ungealterten Proben beträgt 15,29 MPa \pm 1,58 MPa. Der Mittelwert der gealterten Proben liegt bei 11,33 MPa \pm 1,51 MPa.

Tab. 15: Druck-Scher-Festigkeitsmittelwerte zwischen Vita In-Ceram[®] YZ und Variolink[®] II in MPa

Farbe	n	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5	MW
Variolink [®] II ungealtert (u)	5	15,07	15,35	14,49	14,92	16,24	15,69	15,29
Variolink [®] II gealtert (g)	5	9,96	11,29	12,47	10,45	12,11	11,69	11,33

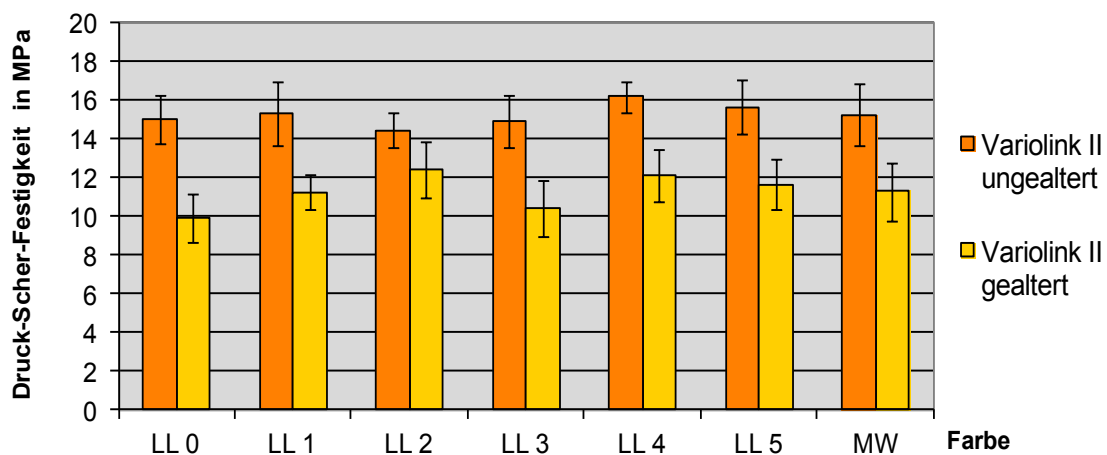


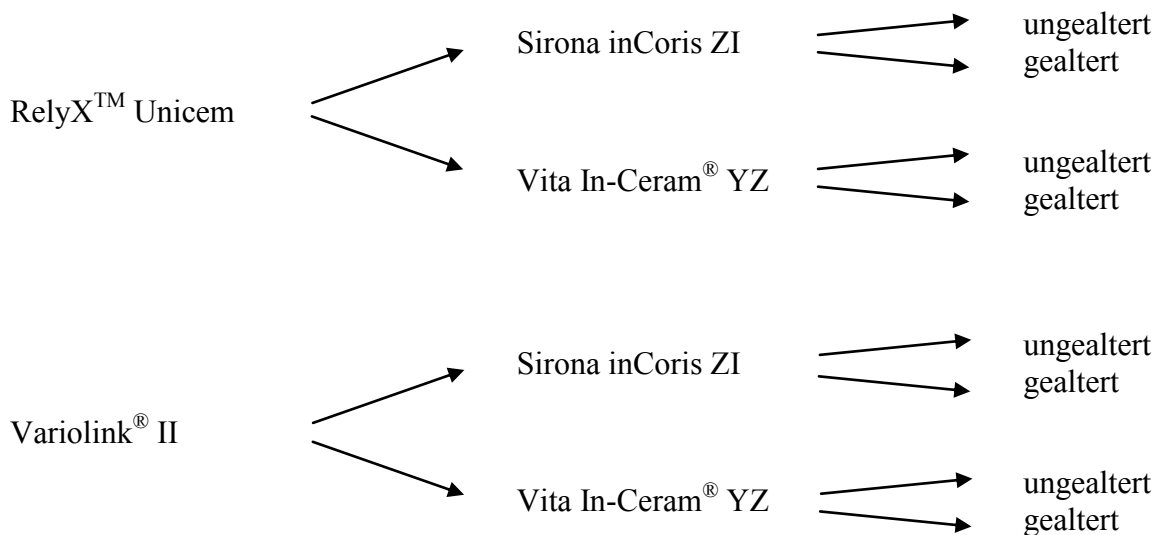
Abb. 46: Säulendiagramm der Messergebnisse Vita In-Ceram[®] YZ u. Variolink[®] II

Bei Verwendung von Variolink[®] II + Metalprimer II (15,29 MPa \pm 1,58 MPa) wurden deutlich höhere Druck-Scher-Festigkeitswerte zu Vita In-Ceram[®] YZ erreicht als mit RelyX[™] Unicem (11,56 MPa \pm 1,58 MPa). Auch nach thermischer Alterung liegen die Werte der Variolink[®] II-Gruppe (11,33 MPa \pm 1,51 MPa) höher als die der RelyX[™] Unicem-Gruppe (9,81 MPa \pm 1,50 MPa).

5.5.2 Analytische Statistik

5.5.2.1 Einfluss des Einfärbens auf den Verbund ZrO₂ - Befestigungskomposit

Ob das Einfärben des Zirkoniumdioxids einen Einfluss auf dessen Verbund zu einem Befestigungskomposit hat, wurde mit Hilfe des nichtparametrischen Korrelationstests nach Spearman untersucht. Wenn die Stärke der Farbe die Oberfläche des ZrO₂ verändert, so kann dies die Verbundfestigkeiten positiv oder negativ beeinflussen. Unterteilt wurden die Daten in acht Gruppen:



Sechs der acht ermittelten Signifikanzniveaus liegen oberhalb der Grenze von 0,05. Hier zeigte sich kein statistisch nachweisbarer Zusammenhang zwischen der Färbung und den Verbundfestigkeiten (Tab. 16 u. 17). In den untersuchten Gruppen Vita - RelyX ungealtert ($p = 0,002$) und Sirona - Variolink gealtert ($p = 0,009$) zeigt die statistische Auswertung eine Korrelation zwischen Farbton und Verbundfestigkeit. Der Verbund zwischen Vita In-Ceram® YZ und RelyX™ Unicem im ungealterten Zustand scheint mit dunklerer Farbe zu sinken. Die Haftung zwischen Sirona inCoris ZI und Variolink® II nach Alterung steigt mit dunklerer Färbung an. Aufgrund der Ergebnisse in den anderen Gruppen und angesichts der relativ wenigen Messwerte je Untersuchungsreihe ist dieses Ergebnis jedoch kritisch zu bewerten.

Tab. 16: Signifikanzniveaus der Korrelation zwischen Farbstärke und Verbundfestigkeit RelyXTM Unicem

RelyXTM Unicem			
Sirona inCoris ZI (F0,5; F1; F2; F3; F4,5)		Vita In-Ceram [®] YZ (LL0, LL1, LL2, LL3, LL4, LL5)	
ungealtert	gealtert	ungealtert	gealtert
0,108	0,507	0,002	0,182

Tab. 17: Signifikanzniveaus der Korrelation zwischen Farbstärke und Verbundfestigkeit Variolink[®] II

Variolink[®] II			
Sirona inCoris ZI (F0,5; F1; F2; F3; F4,5)		Vita In-Ceram [®] YZ (LL0, LL1, LL2, LL3, LL4, LL5)	
ungealtert	gealtert	ungealtert	gealtert
0,860	0,009	0,525	0,098

5.5.2.2 Vergleich der ungealterten mit den gealterten Proben

Zum Vergleich der nicht gealterten gegen die gealterten Proben wurde der nicht-parametrische Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. So entstanden 22 Vergleiche in den jeweiligen Farbtönen mit beiden Befestigungswerkstoffen. So konnte untersucht werden, ob die Alterung im Thermocycler einen Einfluss auf den Verbund zwischen ZrO₂ und Befestigungskomposit hat.

Beim Befestigungswerkstoff RelyXTM Unicem waren die Verbundfestigkeitswerte der ungealterten Proben in 10 von 11 Fällen höher als die der gealterten. Nur die Prüfkörper der Gruppe LL4 zeigten ein umgekehrtes Ergebnis (Abb. 47). Aus Tabelle 18 wird ersichtlich, dass in 8 von 11 Gruppen die Festigkeitswerte der ungealterten Proben signifikant größer waren als die der gealterten. Allein die Gruppen LL1 ($p = 0,056$), LL2 ($p = 0,841$) und LL4 ($p = 0,310$) zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die Verbundfestigkeit der ungealterten Prüfkörper war im Durchschnitt um 2,61 MPa höher als die der gealterten Proben.

Tab. 18: Druck-Scher-Festigkeit von RelyXTM Unicem zu ZrO₂ in MPa (ungealtert/gealtert im Vergleich), Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram[®] YZ (LL)

RelyX TM Unicem					
Farbe	ungealtert		Gealtert		p-Wert
	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	
F0,5	12,69	12,35 ± 0,73	8,85	8,68 ± 1,37	0,008
F1	10,80	10,28 ± 1,17	7,99	8,25 ± 1,03	0,032
F2	12,06	11,97 ± 1,89	8,49	8,45 ± 0,77	0,016
F3	11,68	11,70 ± 1,65	7,99	7,63 ± 0,73	0,008
F4,5	13,19	13,42 ± 1,34	8,56	8,38 ± 0,98	0,008
LL0	13,20	13,00 ± 1,24	10,10	10,24 ± 1,23	0,032
LL1	12,51	12,10 ± 1,61	9,74	9,51 ± 0,92	0,056
LL2	11,36	11,38 ± 0,86	10,92	11,00 ± 1,43	0,841
LL3	12,57	12,42 ± 1,33	9,08	9,21 ± 1,44	0,032
LL4	10,15	9,76 ± 0,81	10,94	10,61 ± 1,34	0,310
LL5	10,59	10,69 ± 1,36	7,54	8,31 ± 1,33	0,032
Mittelwert		11,73		9,12	

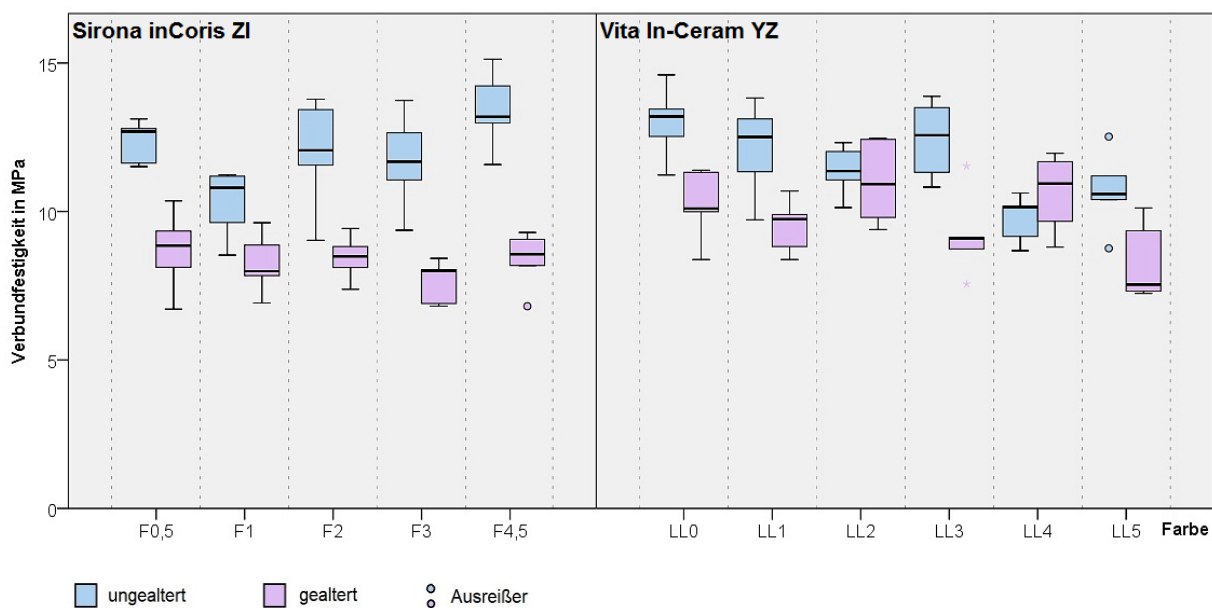


Abb. 47: Boxplots der Druck-Scher-Festigkeiten von Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram[®] YZ (LL) zu RelyXTM Unicem in MPa, ungealtert und gealtert im Vergleich

Beim Befestigungswerkstoff Variolink® II waren die Verbundfestigkeitswerte der ungealterten Proben in allen 11 Prüfgruppen höher als die der gealterten (Abb. 48). Aus Tabelle 19 wird ersichtlich, dass in 10 von 11 Gruppen die Festigkeitswerte der ungealterten Proben signifikant größer waren als die der gealterten. Nur die Gruppe LL2 ($p = 0,056$) zeigte keinen signifikant höheren Messwert. Die Verbundfestigkeit der ungealterten Prüfkörper war im Durchschnitt um 5,34 MPa höher als die der gealterten Proben.

Tab. 19: Druck-Scher-Festigkeit von Variolink® II zu ZrO_2 in MPa (ungealtert/gealtert im Vergleich), Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL)

Variolink® II					
Farbe	ungealtert		gealtert		p-Wert
	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	
F0,5	16,88	16,47 ± 1,22	9,66	9,53 ± 1,26	0,008
F1	18,77	18,59 ± 1,08	10,40	10,46 ± 0,89	0,008
F2	18,58	18,00 ± 1,84	10,06	9,95 ± 1,36	0,008
F3	17,75	17,51 ± 1,29	11,52	11,25 ± 1,14	0,008
F4,5	17,50	16,76 ± 2,08	11,31	11,23 ± 0,48	0,008
LL0	14,52	15,07 ± 1,31	9,71	9,96 ± 1,72	0,008
LL1	15,75	15,35 ± 1,34	11,36	11,29 ± 0,62	0,008
LL2	14,59	14,49 ± 1,13	12,24	12,47 ± 1,80	0,056
LL3	15,70	14,92 ± 1,75	10,30	10,45 ± 1,16	0,016
LL4	16,61	16,24 ± 1,94	12,53	12,11 ± 0,92	0,008
LL5	15,29	15,69 ± 2,00	11,98	11,69 ± 1,33	0,008
Mittelwert		16,28		10,94	

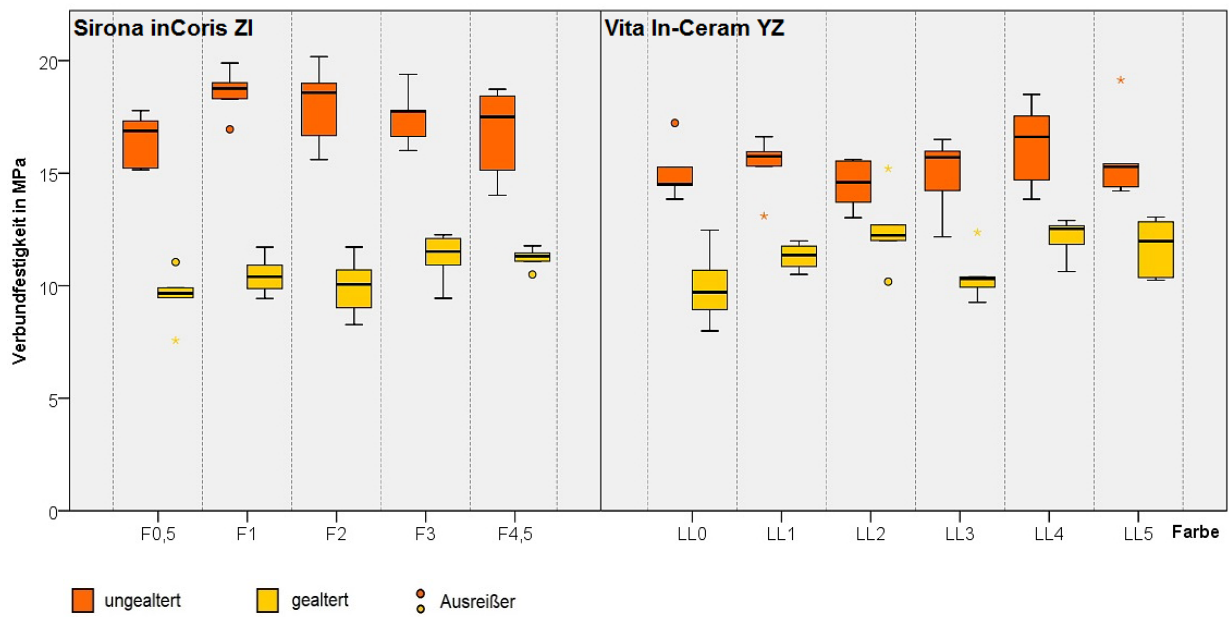


Abb. 48: Boxplots der Druck-Scher-Festigkeiten von Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram[®] YZ (LL) zu Variolink[®] II in MPa, unageled (rot)/ageled (orange)

5.5.2.3 Vergleich zwischen RelyX™ Unicem und Variolink® II

Zum Vergleich der beiden Befestigungswerkstoffe RelyX™ Unicem und Variolink® II wurde der nicht-parametrische Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. So entstanden 22 Vergleiche in den jeweiligen Farbtönen getrennt nach ungealtert und gealtert. Damit konnte untersucht werden, ob Unterschiede zwischen beiden Befestigungskompositen bestehen und ob sich diese nach thermischer Alterung ändern.

Bei den ungealterten Proben waren die Verbundfestigkeitswerte der Variolink® II-Gruppe in allen 11 Vergleichen größer als die der RelyX™ Unicem-Gruppe (Abb. 49). Wie man in Tabelle 20 sieht, waren die Unterschiede der Festigkeitswerte in 9 von 11 Gruppen signifikant. Allein die Gruppen LL0 ($p = 0,056$) und LL3 ($p = 0,056$) zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die Verbundfestigkeit der Variolink-Prüfkörper war im Durchschnitt um 4,55 MPa höher als die der RelyX-Proben.

Tab. 20: Vergleich der Druck-Scher-Festigkeit von Variolink® II und RelyX™ Unicem zu ZrO₂ in MPa, ungealterte Proben, Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL)

Ungealterte Proben					
Farbe	RelyX™ Unicem		Variolink® II		p-Wert
	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	
F0,5	12,69	12,35 ± 0,73	16,88	16,47 ± 1,22	0,008
F1	10,80	10,28 ± 1,17	18,77	18,59 ± 1,08	0,008
F2	12,06	11,97 ± 1,89	18,58	18,00 ± 1,84	0,008
F3	11,68	11,70 ± 1,65	17,75	17,51 ± 1,29	0,008
F4,5	13,19	13,42 ± 1,34	17,50	16,76 ± 2,08	0,032
LL0	13,20	13,00 ± 1,24	14,52	15,07 ± 1,31	0,056
LL1	12,51	12,10 ± 1,61	15,75	15,35 ± 1,34	0,032
LL2	11,36	11,38 ± 0,86	14,59	14,49 ± 1,13	0,008
LL3	12,57	12,42 ± 1,33	15,70	14,92 ± 1,75	0,056
LL4	10,15	9,76 ± 0,81	16,61	16,24 ± 1,94	0,008
LL5	10,59	10,69 ± 1,36	15,29	15,69 ± 2,00	0,008
Mittelwert		11,73		16,28	

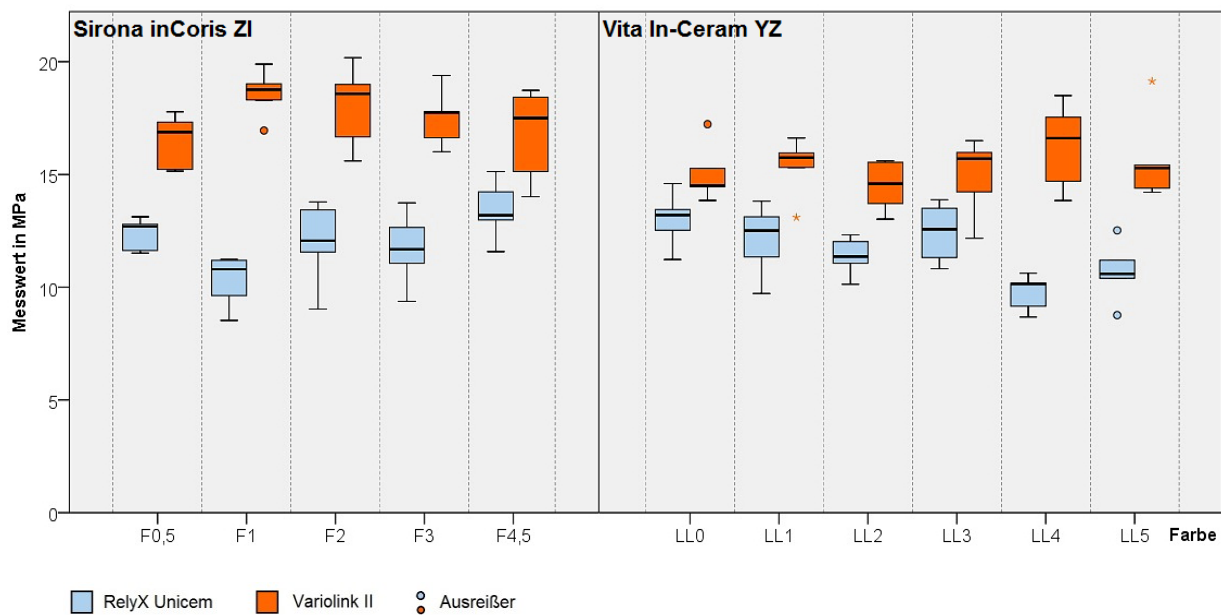


Abb. 49: Boxplots der Druck-Scher-Festigkeiten von Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram[®] YZ (LL) zu RelyX[™] Unicem (blau) und Variolink[®] II (rot) in MPa, ungealtert

Bei den gealterten Proben zeigte sich ein differenzierteres Bild. Die Verbundfestigkeitswerte der Variolink[®] II-Gruppe waren in 10 von 11 Vergleichen größer als die der RelyX[™] Unicem-Gruppe. Nur bei der Farbe LL0 wies RelyX[™] Unicem eine leicht höhere Festigkeit auf als Variolink[®] II (Abb. 50). Außerdem verringerten sich nach künstlicher Alterung die Unterschiede zwischen beiden Werkstoffen. Nur noch in 5 von 11 Gruppen unterschieden sich die Festigkeitswerte signifikant (Tab. 21). So war die Verbundfestigkeit der Variolink-Prüfkörper im Durchschnitt nur noch um 1,82 MPa höher als die der RelyX-Proben.

Tab. 21: Vergleich der Druck-Scher-Festigkeit von Variolink® II und RelyX™ Unicem zu ZrO₂ in MPa, gealterte Proben, Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL)

Gealterte Proben					
Farbe	RelyX Unicem		Variolink® II		p-Wert
	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	
F0,5	8,85	8,68 ± 1,37	9,66	9,53 ± 1,26	0,310
F1	7,99	8,25 ± 1,03	10,40	10,46 ± 0,89	0,016
F2	8,49	8,45 ± 0,77	10,06	9,95 ± 1,36	0,095
F3	7,99	7,63 ± 0,73	11,52	11,25 ± 1,14	0,008
F4,5	8,56	8,38 ± 0,98	11,31	11,23 ± 0,48	0,008
LL0	10,10	10,24 ± 1,23	9,71	9,96 ± 1,72	0,690
LL1	9,74	9,51 ± 0,92	11,36	11,29 ± 0,62	0,016
LL2	10,92	11,00 ± 1,43	12,24	12,47 ± 1,80	0,310
LL3	9,08	9,21 ± 1,44	10,30	10,45 ± 1,16	0,095
LL4	10,94	10,61 ± 1,34	12,53	12,11 ± 0,92	0,095
LL5	7,54	8,31 ± 1,33	11,98	11,69 ± 1,33	0,008
Mittelwert		9,12		10,94	

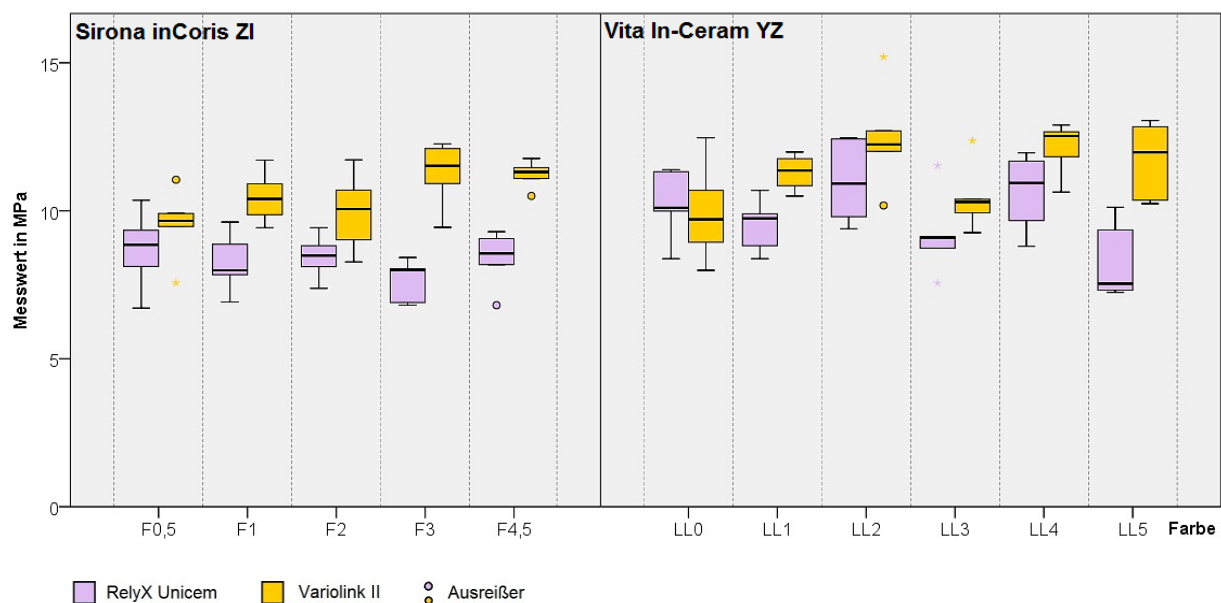


Abb. 50: Boxplots der Druck-Scher-Festigkeiten von Sirona inCoris ZI (F) und Vita In-Ceram® YZ (LL) zu RelyX™ Unicem (lila) und Variolink® II (orange) in MPa, gealtert

6 Diskussion

6.1 Biegefestigkeit

Das Einfärben des Gerüstwerkstoffes Zirkoniumdioxid vor der Beschichtung mit der Verblendkeramik ist geeignet, eine noch natürlichere Farbgestaltung von vollkeramischen Kronen oder Brücken zu realisieren. Ein wichtiges Element für den Langzeiterfolg festsitzender prothetischer Versorgungen ist die mechanische Belastbarkeit der Keramik. Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit dem Einfluss der Färbung von ZrO_2 auf die mechanischen Eigenschaften. Die meisten Arbeiten kommen zu dem Erkenntnis, dass das Färben des Zirkoniumdioxids keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit hat (Pittayachawan et al. 2007, Zebuhr 2010). Jedoch kann eine starke Erhöhung der Konzentration der Farbstoffe zu einer Verringerung der Biegefestigkeit führen (Shah et al. 2008).

Erdelt et al. (2004) stellten fest, dass sich sowohl bei selbst eingefärbtem als auch bei industriell vorgefärbtem Zirkoniumdioxid die Langzeitstabilität erhöht. Auch in vorangegangenen Untersuchungen dieser Abteilung zeigte sich eine Erhöhung der Biegefestigkeit von Yttriumteilstabilisiertem ZrO_2 durch Einfärben (Jahn et al. 2007). Allerdings wurden nur wenige Prüfkörper untersucht, so dass keine abschließende qualitative Schlussfolgerung bezüglich der Biegefestigkeit getroffen werden konnte. In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine größere Anzahl von Proben von zwei unterschiedlichen ZrO_2 -Herstellern untersucht. Auch die Stärke des Einfärbens sowie der Einfluss der künstlichen Alterung wurden betrachtet.

6.1.1 Wahl der Probenkörper und Methode

Die Durchführung der Bruchversuche erfolgte nach der internationalen Norm DIN EN ISO 6872. Die einfach geformten Prüfkörper mit rechteckigem Querschnitt stehen im Gegensatz zu kompliziert geformtem Zahnersatz für den klinischen Einsatz. Dennoch erlauben klinische Studien mit normierten Prüfkörpern eine gute Vorhersage über die Eignung des Materials unter Realbedingungen (Roulet 1988, Krejci und Lutz 1990). Das hier untersuchte Zirkoniumdioxid wird in der Praxis als Gerüstmaterial verwendet und als Verbund mit Verblendkeramik am Patienten eingesetzt. Solche Verbundsysteme haben in der Regel eine höhere Festigkeit als die in den Studien betrachteten einzelnen Werkstoffe (Tinschert et al. 1999, Eichner und Kappert 2005).

Als Methode diente die Dreipunkt-Biegeprüfung. Alternativ zum Dreipunkt-Biegetest stehen noch der Vierpunkt-Biegetest und die biaxiale Biegeprüfung zur Verfügung. Der Dreipunkt-

Biegetest ist gegenüber dem biaxialen Biegetest anfälliger für Material- und Verarbeitungsfehler (Geis-Gerstorfer und Kajantra 1992), da bereits kleinste Kantenfehler auf der Zugseite des Keramikprüfkörpers zum vorzeitigen Versagen führen können (Anusavice et al. 2007). In dieser Arbeit gab es aber nur einige wenige Proben, die bereits beim ersten Auftreffen des Stempels der Prüfmaschine zerbrachen. Diese wurden aussortiert und nicht in die Auswertung einbezogen. Um das Risiko eines Bruches durch Kantenfehler zu verkleinern, kann man die Prüfkörperkanten mit einer 45°-Fase versehen (DIN EN ISO 6872:2008). Dies wurde in der vorliegenden Arbeit aufgrund der Vielzahl an Prüfkörpern nicht getan.

Messwerte, die mit verschiedenen Biegeversuchsmethoden ermittelt wurden, sind nur schwer zu vergleichen (Kelly et al. 1995, Kelly 1999, Fischer et al. 2008). Die hier verwendeten Probekörper wurden aus industriell vorgefertigten ZrO₂-Blöcken im Weißkörperzustand gesägt und geschliffen. Dies hatte den Vorteil, dass mit verringerter Kraft gesägt werden konnte, und so die Schäden an der Oberfläche des Rohlings reduziert wurden. Die durch das Sägen eventuell entstehenden Mikrodefekte der Oberfläche der Probekörper können durch die abschließende Endsinterung zwar reduziert werden, dennoch wurde darauf geachtet, dass die Rohlinge ausreichend fest in der Säge eingespannt waren. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde so langsam gewählt, dass keine Vibrationseffekte beim Sägen erkennbar waren. Die oben erwähnten einzelnen Ausreißer beim Bruchversuch sind möglicherweise auf nicht erkannte Mikrorisse im Gefüge zurückzuführen, die trotz aller Vorsichtsmaßnahmen durch das Sägen entstanden sind.

Die insgesamt 264 Prüfkörper (144 Stäbe aus Vita In-Ceram[®] YZ und 120 Stäbe aus Sirona inCoris ZI) wurden im Hochtemperatur-Elevatorofen (Thermo-Star GmbH, Aachen) nach den Herstellerangaben gesintert. Der gesamte Sintervorgang dauerte inklusive Aufheizen auf 1530 °C und abschließendem Abkühlvorgang acht Stunden. Da die Anzahl der Prüfkörper je Brennvorgang durch die Größe des Brennträgers auf 25 begrenzt war, waren elf Zyklen notwendig. Obwohl die Sinterzeit laut Hjerpe et al. (2009) keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit von ZrO₂ hat, erfolgte zu diesem Zeitpunkt eine erneute Randomisierung der Prüfkörper. So konnten systematische Fehler durch mögliche geringfügige Abweichungen der Sinterprozesse vermieden werden.

Ein zahnärztlicher Werkstoff ist in der Mundhöhle vielen verschiedenen Faktoren ausgesetzt, die ihn altern lassen. Dazu gehören Abrasion, Attrition, Erosion durch Änderungen des pH-Wertes sowie enzymatische und chemische Einflüsse. Zyklische Kaudruckbelastungen und Temperaturschwankungen spielen ebenfalls eine große Rolle. Obwohl es unmöglich ist, die

Komplexität der realen Mundhöhlenbedingungen zu imitieren (Lambrechts et al. 2006), kann man in *in-vitro*-Studien zahlreiche dieser Faktoren gut standardisieren und reproduzieren.

In dieser Studie wurde jeweils die Hälfte der Probekörper zur Simulation der Mundbedingungen durch eine Temperaturwechselbelastung künstlich gealtert. Im Thermocycler (Willytec, München) erfolgte ein 25.000 Zyklen umfassender Wechsel zwischen zwei Wasserbädern mit 5 °C und 55 °C. Dieser thermische Einfluss auf eine Dentalkeramik hat klinische Bedeutung, bedenkt man die die hohen und auch sehr niedrigen Temperaturen, die beim Essen und Trinken auftreten können (Krejci und Lutz 1990). Die Methode der Temperaturwechselbelastung zur Beschleunigung der Alterung von Prüfkörpern ist dem alleinigen Lagern in Wasser vorzuziehen (Crim et al. 1985). Aufgrund der Sprödigkeit keramischer Werkstoffe kann es durch hohe Temperaturunterschiede zu Spannungen im Material kommen, welche wiederum die Rissbildung begünstigen (Addison et al. 2003). Während der thermischen Alterung kam es bei keinem der 264 Prüfkörper zum vorzeitigen Bruch. Eine Kausimulation, welche die Proben einer zyklischen, mechanischen Wechsellast aussetzt, wurde in dieser Studie nicht durchgeführt.

6.1.2 Ergebnisdiskussion

Ziel in diesem Teil der Studie war es, herauszufinden, ob das Einfärben von Yttrium-verstärktem Zirkoniumdioxid dessen Biegefestigkeit beeinflusst. Es wurden unterschiedliche Farbtensitäten getestet, um eine mögliche Korrelation zwischen Farbstärke und Biegefestigkeit feststellen zu können. Außerdem wurden zwei verschiedene Systeme verglichen: Industriell vorgefärbte Proben aus Sirona inCoris ZI, sowie manuell tauchgefärbte Prüfkörper aus Vita In-Ceram[®] YZ. Zirkoniumdioxid weist die höchste Biegefestigkeit und gleichzeitig höchste Risszähigkeit im Vergleich mit anderen keramischen Werkstoffen auf (Kappert und Krahl 2001).

Der Hersteller gibt für Sirona inCoris ZI eine Biegefestigkeit von > 1100 MPa an, ohne auf verschiedene Farbstufen genauer einzugehen (Verarbeitungsanleitung inCoris ZI). Die Proben mit dem höchsten Mittelwert der ungealterten Farbe F2 liegen mit 925,46 MPa unter diesem Bereich. Deutlich niedriger ist die Biegefestigkeit der Farbe F0,5 mit 813,34 MPa. Auch die gealterten Proben kommen bei der Farbe F4,5 mit 895,06 MPa nicht an die Herstellerangabe heran. Der niedrigste Wert ergab hier die Testung der Farbe F3 mit 783,69 MPa.

Für Vita In-Ceram[®] YZ gibt der Hersteller eine Biegefestigkeit von über 900 MPa an (Verarbeitungsanleitung Vita In-Ceram[®] YZ for in Lab). In dieser Arbeit erreichte bei den ungealterten Proben die Farbe LL2 mit 939,36 MPa den höchsten Wert. Die niedrigste Biegefestigkeit war bei Farbe LL3 mit 811,02 MPa zu messen. Die Bruchversuche der gealterten

Probekörper zeigten folgende Ergebnisse: Den höchsten Mittelwert erreichten hier die Proben der Färbung LL1 mit 901,08 MPa, den niedrigsten Wert ergab die Testung der Farbe LL4 mit 843,26 MPa.

Damit liegen die Ergebnisse im Bereich der Herstellerangaben oder leicht darunter. Da die Hersteller keine Angaben über die Testmethode machen, mit der die angegebene Biegefestigkeit bestimmt wurde, lassen sich die geringen Abweichungen zu den hier gemessenen Werten nicht nachvollziehen. Auch ist nicht gesagt, ob es sich bei den Herstellerangaben um die Initial- oder Dauerbiegefestigkeit handelt. Dennoch sind die Biegefestigkeitswerte der Proben geeignet, um als Gerüstmaterial im Molarenbereich eingesetzt zu werden (DIN EN ISO 6872:2008)(Kappert und Krah 2001).

Die Größe der hier gemessenen Werte bewegt sich am unteren Rand dessen, was in der Literatur angegeben ist (Ardlin 2002, Baltzer und Kaufmann-Jonian 2003, Erdelt et al. 2004, Pittayachawan et al. 2007, Zebuhr 2010). Allerdings unterscheiden sich bei anderen Studien die untersuchten Zirkoniumdioxidkeramiken, die Einfärbemethoden, die Alterung und teilweise die Methoden zur Biegefestigkeitsbestimmung.

Wie bei der Bruchlastprüfung von keramischen Werkstoffen zu erwarten war, sind die gemessenen Biegefestigkeitswerte mit einer starken Streuung verbunden. So liegt die prozentuale Standardabweichung bei Sirona inCoris ZI zwischen 9,59 % (F1 ungealtert) und 18,34 % (F2 gealtert). Die Werte für Vita In-Ceram[®] YZ liegen mit 5,57 % (LL0 gealtert) und 15,67 % (LL1 gealtert) im Allgemeinen etwas niedriger. Die Größenordnung der Standardabweichung liegt im üblichen Bereich für Bruchversuche mit Zirkoniumdioxid (Tinschert et al. 1999, Pittayachawan et al. 2007, Stawarczyk et al. 2009). Der Weibull-Modul, mit dem man das Streuverhalten der Festigkeit keramischer Werkstoffe mathematisch gut beschreiben kann, wurde in dieser Untersuchung nicht bestimmt, da die gesicherte Bestimmung stark von der Prüfkörpermenge abhängt. Gefordert sind mindestens 15, im Idealfall 30 Probekörper (DIN EN ISO 6872:2008). Aufgrund der vielen Untergruppen (vorgegeben durch die Farben) war eine Herstellung von mehr als zwölf Proben je Gruppe in dieser Arbeit nicht möglich.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Untersuchung war, dass ein stärkeres Einfärben der Zirkoniumdioxidrohlinge, sei es industriell vorgefärbt oder manuell getaucht, keinen korrelierenden Einfluss auf die Biegefestigkeit hat. Es war weder eine Tendenz zu höheren, noch zu niedrigeren Biegefestigkeitswerten erkennbar. Zwar unterschieden sich einzelne Farben teilweise deutlich voneinander, dennoch war keine Abhängigkeit vom Färbegrad nachweisbar.

Zebuhr (2010) kam zu ähnlichen Ergebnissen: Seine mit dem biaxialen Biegetest ermittelten Biegefestigkeitswerte von KaVo Everest[®] ZS lagen im Mittel zwischen 1419 und 1561 MPa. Er konnte keinen signifikanten Unterschied zwischen gefärbtem und ungefärbtem ZrO₂ nachweisen. Pittayachawan et al. (2007) testeten acht verschiedene Farbstufen von Lava[™] Zirconia und konnten ebenfalls keine Korrelation zwischen Farbstärke und Biegefestigkeit feststellen, auch wenn sich die gemessenen Werte der Farben FS1 (1226 MPa) und FS4 (1134 MPa) signifikant voneinander unterschieden. Die Menge der hinzugefügten Farbe ist wahrscheinlich zu klein, um einen Effekt auszulösen.

Zu einem gegensätzlichen Ergebnis gelangte Ardlin (2002), der in seiner Studie die Biegefestigkeiten von Denzir[®]-ZrO₂-Blöcken zweier unterschiedlicher Farben miteinander verglich. Sowohl im ungealterten als auch im gealterten Zustand waren die Biegefestigkeiten der gefärbten Proben signifikant höher. Er erklärte die Unterschiede durch den Zusatz von CeO₂, FeO₂ oder Bi₂O₃, ohne dies genauer zu erläutern. Desweiteren hatte der ungefärbte ZrO₂-Block größere Porositäten als der eingefärbte. Er vermutete, dass hier unterschiedliche Herstellungsprozesse eine Rolle spielen. Im Unterschied zu anderen Studien lagerte Ardlin die Probekörper jedoch für 168 Stunden bei 80 °C in vierprozentiger Essigsäure.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Erdelt et al. (2004), die Proben aus Cercon[®] von Degudent und KaVo Everest[®] ZS untersuchten. Initial zeigten sich ähnliche Biegefestigkeitswerte bei ungefärbten, herstellereingefärbten und tauchgefärbten Proben. Nach Alterung sank jedoch die Biegefestigkeit der weißen Proben von 1320 MPa auf 980 MPa, während sich die Biegefestigkeit der gefärbten Prüfkörper nur wenig verringerte. Eine mögliche Erklärung für diese Steigerung der Langzeitstabilität könnte sein, dass die Metalloxide der Farbe einen Diffusionsgradienten schaffen, der das Material in Vorspannung setzt und somit widerstandsfähiger gegen Kraft von außen macht.

Einen umgekehrten Effekt hingegen beobachteten Shah et al. (2008), die ZrO₂ mit Ceriumchlorid, Ceriumacetat und Bismutchlorid in eins-, fünf- und zehnprozentiger wässriger Lösung färbten. Die Biegefestigkeit nahm dabei linear mit steigender Farbstoffkonzentration ab. Als Erklärung hierfür diente einerseits die festgestellte vergrößerte Korngröße im Gefüge sowie eine bis zum Faktor zehn gestiegene Porosität des Zirkoniumdioxids. In der Arbeit von Shah et al. (2008) wurde ebenfalls festgestellt, dass die reine thermische Alterung des ZrO₂, gefärbt oder ungefärbt, keinen Einfluss auf dessen Biegefestigkeit hat. Zwar war eine Tendenz zu leicht gesunkenen Werten zu sehen, diese war aber statistisch nicht signifikant.

Es wurde beschrieben, dass die Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf zu einer von der Oberfläche ausgehenden Transformation von tetragonalen zu monoklinen ZrO_2 -Kristalliten führen kann. Aufgrund von intergranulären Mikrorissen pflanzt sich diese $t \rightarrow m$ -Transformation weiter ins Material fort und führt so zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften (Chevalier 2006).

In der hier vorliegenden Studie konnte keine Festigkeitsabnahme bei thermischer Alterung im Wasserbad beobachtet werden. In anderen Studien wurde festgestellt, dass es nach Kausimulation zu einem erheblichen Verlust an Biege- und Bruchfestigkeit kommen kann (Geis-Gerstorfer und Fäßler 1999, Rosentritt et al. 2006). Dies lässt vermuten, dass eine kombiniert wechselnde thermische und mechanische Last besser geeignet ist, um die Langzeitstabilität von ZrO_2 zu beurteilen. Zebuhr stellte für gefärbtes wie ungefärbtes Material keine Abnahme der Biegefestigkeit durch Kausimulation fest, wohl aber eine Abnahme der Streuung der einzelnen Messwerte. Vermutet wird hier eine $t \rightarrow m$ -Phasenverschiebung mit Veränderung der Rissgrößenverteilung. Dadurch ist das Material nach zyklischer Belastung einheitlicher, was sich auch durch einen erhöhten Weibull-Modul bemerkbar macht (Zebuhr 2010). Die Durchführung einer Kausimulation scheint daher auf jeden Fall eine sinnvolle Maßnahme zur Vorbereitung der Prüfkörper auf Untersuchungen zur mechanischen Stabilität zu sein.

Vergleicht man alle Mittelwerte der 120 Proben von Sirona inCoris ZI (852,19 MPa) mit den Mittelwerten der 144 Prüfkörper von Vita In-Ceram[®] YZ (875,42 MPa), so erhält man keinen signifikanten Unterschied ($p = 0,165$). Somit ist davon auszugehen, dass beide Zirkoniumdioxidkeramiken gleich gut für den klinischen Einsatz geeignet sind.

6.2 Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

Keramiken wären wesentlich widerstandsfähiger gegen Rissbildung, wenn winzige Defekte wie z. B. Poren oder Spalten vermieden werden könnten (Marx 1993). Die elf in der vorliegenden Arbeit rasterelektronenmikroskopisch untersuchten Proben zeigten alle eine sehr homogene Oberfläche ohne offensichtliche Restporen oder Risse. Da eine feinkörnige, gleichmäßige Gefügestruktur entscheidend für die positiven Materialeigenschaften von ZrO_2 ist, deckt sich die Oberflächentopografie der Probekörper mit den dazugehörigen gleichbleibenden Biegefestigkeitswerten. Ein Einfluss des stärkeren Einfärbens auf das Gefügebild war nicht zu erkennen.

Die mittleren Korngrößen lagen sowohl für Sirona inCoris ZI als auch für Vita In-Ceram[®] YZ im Bereich von 0,6 bis 0,8 μm . Die Korngröße variierte von 0,21 bis 1,39 μm . Für Vita In-Ceram[®] YZ gibt der Hersteller eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,5 μm an (Vita Vollkeramik - Leitfaden für vollkeramische Restaurationen), was sich in etwa mit den hier ermittelten Messwerten deckt.

Die Korngröße hängt jedoch entscheidend von der Partikelgröße des Pulvers und von der Sintertemperatur ab. So erhielten Kosmac et al. (1999) nach Sintern von chemisch identischem Y-TZP unterschiedliche Korngrößen von 0,31 μm bzw. 0,44 μm , wenn sie als Ausgangsmaterial feinkörniges bzw. grobkörniges Pulver verwendeten. Guazzato et al. (2004b) stellten bei Vita In-Ceram[®] YZ eine mittlere Korngröße von 0,21 μm fest. Das ist ein deutlich feineres Gefüge als in dieser Arbeit ermittelt wurde. Grund hierfür ist wahrscheinlich ein anderer Sintervorgang. Guazzato et al. (2004b) beobachteten ebenfalls einen vorwiegend interkristallinen Bruchverlauf entlang der Korngrenzen, was die Autoren auf die relativ hohe Porosität von 9 % zurückführen. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit, unabhängig von der Färbung, ein vorwiegend transkristalliner Bruchverlauf beobachtet. Pittayachawan et al. (2007) maßen für Lava[™] Zirconia sehr kleine Korngrößen, die im Mittel bei 0,11 μm lagen. Aber auch hier konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen ungefärbtem und gefärbtem ZrO_2 festgestellt werden. Dies entspricht den Erkenntnissen dieser Arbeit.

Das Einfärben hat einen geringen oder vernachlässigbaren Einfluss auf die Korngröße und das Gefügebild von Zirkoniumdioxid. Parameter wie die Partikelgröße des Ausgangsmaterials, die chemische Zusammensetzung und der Sintervorgang beeinflussen das Gefüge hingegen stark.

6.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse)

Wie zuvor bereits erwähnt, ist der Nachweis eines Farbgebers im Prüfkörper mit Hilfe der EDX-Analyse nur möglich, wenn dessen Gewichtsanteil über 0,3 % liegt. Da bei der EDX-Analyse des endgesinterten Prüfkörpers aus Vita In-Ceram[®] YZ der Färbung LL5 keine Spuren des farbgebenden Eisenoxids nachgewiesen werden konnten, liegt der Gewichtsanteil vermutlich unter der Nachweisgrenze. Schon eine sehr geringe Farbstoffmenge reicht aus, um die ZrO₂-Gerüste ausreichend einzufärben. Verwendet werden Tauchlösungen mit Farbionen, da das Hinzufügen von Farbpigmenten bei Oxidkeramiken aufgrund der hohen Brenntemperaturen größere Schwierigkeiten bereitet (Informationsbroschüre: Farbe im Fokus, 3M ESPE). Pittayachawan et al. (2007) wiesen in ihren Proben ZrO₂, Y₂O₃ und HfO₂ nach, konnten jedoch auch keine Spuren eines Farbgebers nachweisen. Sie vermuten ebenfalls, dass der Anteil von Farbstoffen wie CeO₂, Fe₂O₃ oder Bi₂O₃ so gering ist, dass er die Biegefestigkeit nicht beeinflusst.

6.4 Röntgendiffraktometrie

Die zur Beurteilung der Kristallstruktur durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigten keine Unterschiede zwischen ungefärbtem und gefärbtem Zirkoniumdioxid. In allen Proben war die tetragonale Phase eindeutig nachweisbar. Die monokline Phase konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da lediglich die Hauptreflexe im Diffraktogramm annähernd an der richtigen Position lagen. Eine genaue Berechnung der einzelnen Phasenanteile war nicht möglich. Hier wären weiterführende systematische Untersuchungen sinnvoll. Guazzato et al. (2004b) ermittelten bei ungefärbten Vita In-Ceram[®] YZ einen Anteil von 0,5 % an monoklinen Kristallen im Gesamtgefüge. Die Proben waren ebenfalls frisch gesintert und unbearbeitet. Die Frakturoberfläche hingegen hatte bereits einen Anteil von sechs Prozent an monoklinen Kristallen, ein Beweis, dass die t→m-Umwandlung beim Bruch stattgefunden hat. Auch Jahn et al. (2007) ermittelten bei frisch gesinterten ungefärbten und gefärbten In-Ceram[®] YZ-Proben einen Anteil an tetragonaler Phase von 99,3 bzw. 99,7 %. Ein Anteil an monoklinen Kristallen war nahezu nicht nachweisbar. Shah et al. (2008) konnten ebenfalls nur tetragonale Kristalle in ungefärbten sowie gefärbten Proben nachweisen. Es wurde lediglich ein leichter Anstieg der Gitterkonstante beobachtet. Auch nach thermischer Alterung zeigten weder die gefärbte Proben noch die Kontrollgruppe einen Anteil an monokliner Phase. Dieser sehr hohe Anteil an tetragonalen Kristallen im ungealterten ZrO₂ ist

äußerst positiv zu bewerten. Kommt es zu einem Mikroriss, führt die $t \rightarrow m$ -Transformation zur Umwandlungsverstärkung der Keramik.

Einen deutlich größeren Einfluss auf die Kristallstruktur von Zirkoniumdioxid hat die Oberflächenbearbeitung. So findet man nach Schleifen und Polieren der Oberfläche monokline Kristalle im Gefüge, deren Anteil sich durch Sandstrahlen noch vergrößert. Durch einen vom Hersteller empfohlenen Regenerationsbrand kann man die Phasentransformation rückgängig machen (Coldea et al. 2009). Sato et al. (2008) beobachteten einen Anstieg der Biegefestigkeit nach Sandstrahlen und stellten einen direkten Zusammenhang mit dem höheren Anteil an monokliner Phase fest. Nach Wärmebehandlung bei 1200 °C sank der Anteil monokliner Kristalle auf 0,5 % und auch die Biegefestigkeit verringerte sich signifikant. Ebenso kann mechanische Dauerbelastung eine deutliche $t \rightarrow m$ -Umwandlung auslösen. Chevalier (2006) untersuchte zwei verschiedene Femurköpfe aus Yttrium-teilstabilisiertem ZrO_2 nach 8- bzw. 4,5-jähriger Inkorporationsdauer. Der Anteil an monoklinen Kristallen reichte von 7 bis 23 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das konventionelle Einfärben einen geringen oder gar vernachlässigbaren Einfluss auf die Kristallstruktur von Zirkoniumdioxid hat. Parameter wie Sintervorgang, chemische Zusammensetzung, zahntechnische Bearbeitung und Alterung beeinflussen die Phasenanteile in deutlich höherem Maße.

6.5 Druck-Scher-Festigkeit

Neben der Biegefestigkeit und anderen Materialkenngrößen ist für die Langzeitstabilität von vollkeramischen Restaurationen auch die Qualität der Befestigung an der Zahnhartsubstanz entscheidend (Felden et al. 1998, Kern und Strub 1998, Kern und Wegner 1998, Cales 2000, Corrente et al. 2000, Sturzenegger et al. 2000, Wegner und Kern 2000). Besonders sollte in dieser Arbeit die Grenzfläche Zirkoniumdioxid zum Befestigungskomposit untersucht werden. Obwohl oxidkeramische prothetische Arbeiten aufgrund der hohen Festigkeit auch konventionell mechanisch (Phosphatzement, Glasionomerzement) eingegliedert werden können, bedingen bestimmte Restaurationen, wie z.B. Adhäsivbrücken, eine adhäsive Befestigung an der Zahnhartsubstanz. Aufgrund der substanzschonenden Präparation ist ein optimaler chemischer Verbund nur dann zu erreichen, wenn sowohl Schmelz und Dentin als auch die Oxidkeramikoberfläche konditioniert werden (Göbel et al. 2009). Im ästhetisch sensiblen Frontzahnbereich können durch Einfärben des Gerüstwerkstoffes und späteres Verblenden mit einer transluzenten Verblendkeramik optimale Behandlungsergebnisse erzielt werden.

Bislang sind keine Studien bekannt, die den Haftverbund zwischen ZrO_2 und Befestigungskomposit in Bezug auf die Farbe des Gerüstwerkstoffes untersuchen. Deshalb wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Zirkoniumdioxidkeramiken in verschiedenen Farbstärken ausgewählt und im Druck-Scher-Versuch der Haftverbund zu zwei handelsüblichen Befestigungskompositen ermittelt. Es wurde ebenfalls der Einfluss der künstlichen Alterung durch thermische Wechselbelastung untersucht.

6.5.1 Wahl der Prüfkörper und Methode

Die Durchführung der Bruchversuche erfolgte nach der internationalen Norm DIN EN ISO 10477:2004. Verwendet wurde der Druck-Scher-Versuch. Da prothetische Restaurationen im Mund Druck- und Scherkräften ausgesetzt sind, stellt der angewendete Versuchsaufbau eine realitätsnahe Belastung dar (Beldner und Marx 1992). Weitere Verfahren für die Verbundprüfung sind der Zugversuch (Kern und Wegner 1998, Wegner und Kern 2000, Wolfart et al. 2007) oder auch der Mikrozugversuch (Valandro et al. 2005, Aboushelib et al. 2007). Da jeder dieser Prüftests spezifische Eigenschaften besitzt, sind die Ergebnisse untereinander nicht oder nur schwer vergleichbar. Lediglich innerhalb eines Prüfprogramms sind vergleichende Aussagen möglich (Tiller et al. 1988, Gehre 2005).

Obwohl die Bestimmung der Haftfestigkeiten mittels Druck-Scher-Test ausschließlich der Testung des adhäsiven Verbundes dient, wurden zusätzliche retentive Maßnahmen laut Herstellerangaben durchgeführt. Dafür wurden die Oberflächen der Zirkoniumdioxidplättchen vor der Kompositbeschichtung mit Al_2O_3 korund gestrahlt (110 μm , 3 bar) und anschließend gereinigt. Die erhöhte Rauheit beeinflusst auch die Ergebnisse des Scherversuchs. Das angewendete Sandstrahlen von Hand stellt zwar eine mögliche Fehlerquelle dar, da nicht gewährleistet werden kann, dass alle Oberflächen anschließend exakt die gleiche Rauheit aufweisen, dennoch kam Sandstrahlen in vielen *in-vitro*-Studien zum Einsatz (Kern und Wegner 1998, Dérand und Dérand 2000, Kumbuloglu et al. 2006, Piwowarczyk et al. 2007, Wolfart et al. 2007).

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, kamen die klinisch bewährten, in Studien oft getesteten Befestigungskomposite RelyXTM Unicem (3M ESPE AG, Seefeld) und Variolink[®] II (Ivoclar Vivadent, Schaan) zum Einsatz (Piwowarczyk et al. 2005, Göbel et al. 2009, Nothdurft et al. 2009, Passos et al. 2010, Miragaya et al. 2011, Monaco et al. 2011, Román-Rodríguez et al. 2013). RelyXTM Unicem ist ein selbstadhäsives Befestigungskomposit, das bereits Phosphatmonomere enthält, welche eine chemische Verbindung zu Oxidkeramiken herstellen.

Um einen chemischen Verbund zwischen Variolink[®] II und ZrO₂ herstellen zu können, ist eine Konditionierung der Zirkoniumdioxidoberfläche erforderlich. Der hier verwendete Metalprimer II (GC, München) erreicht, wie auch spezielle ZrO₂-Primer oder Silikatisierungsverfahren, hohe Verbundergebnisse (Blatz et al. 2004, Jahn et al. 2006, Göbel et al. 2009).

Das Auftragen der Komposite von Hand ist sehr techniksensibel und daher eine weitere mögliche Fehlerquelle. Es handelt sich jeweils um Zwei-Komponenten-Systeme: RelyX[™] Unicem ist ein Kapselsystem mit vorgegebenem Mischverhältnis von Basis- und Katalysatorpaste. Variolink[®] II wird manuell mit einem Spatel angemischt, so dass es zu Abweichungen der Mischverhältnisse kommen kann. Die falsche Technik des Mischens kann auch zu Luftblasen führen, die die Scherfestigkeit verringern. Das Auftragen des Befestigungskomposits auf die ZrO₂-Plättchen erfolgte ebenfalls manuell, was zu geringfügig unterschiedlichen Schichtstärken führen kann.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die künstliche Alterung der Probekörper. Meist kommen Langzeit-Wasserlagerung und Thermocycling zur Anwendung. In dieser Studie wurde jeweils die Hälfte der Probekörper zur Simulation der Mundbedingungen durch eine Temperaturwechselbelastung im Thermocycler (Willytec, München) künstlich gealtert. Es erfolgte ein 25.000 Zyklen umfassender Wechsel zwischen zwei Wasserbädern mit 5 °C und 55 °C. Thermocycling hat bei den meisten Befestigungskompositen und Konditionierungstechniken einen stärkeren Einfluss auf die Verbundfestigkeit als Wasserlagerung allein. Die Hauptursache für die Minderung der Haftfestigkeit ist die Hydrolyse an der Grenzfläche zwischen Komposit und Keramik und innerhalb des Kunststoffes zwischen Matrix und den Füllkörpern (Wegner et al. 2002). Im wässrigen Milieu nehmen Komposite ständig Wasser auf und die Wassermoleküle diffundieren auch durch das Komposit. Das Intervall von 5 - 55 °C beim Thermocycling entspricht den schwankenden Temperaturen in der Mundhöhle. Durch die Temperaturwechsel kommt es zu Spannungen innerhalb der Klebeschicht, die die Festigkeit mindern (Kerschbaum und Arnetzl 1995). Laut Kappert et al. (1989) entsprechen 10.000 Zyklen Temperaturwechsellast einer einjährigen Belastung unter klinischen Bedingungen. In dieser Studie wurden 25.000 Zyklen gewählt, während die Vergleichsgruppe für 24 Stunden in ein Wasserbad gelegt wurde. So sollte die vollständige Polymerisation des Komposits sichergestellt werden (Beldner und Marx 1992).

Der Vergleich der Alterungsmethoden und vor allem der Ergebnisse aus anderen Studien gestaltet sich schwierig, da oft andere Zykluswiederholungen, Temperaturen oder Gesamtzeiträume zur Alterung verwendet werden.

6.5.2 Ergebnisdiskussion

Die grundlegende Fragestellung in diesem Teil der Studie war, ob das Einfärben von Yttrium-verstärktem Zirkoniumdioxid den Verbund zu gängigen Befestigungskompositen beeinflusst. Es wurden unterschiedliche Farbintensitäten getestet, um eine mögliche Korrelation zwischen Farbstärke und Verbundfestigkeit abschätzen zu können. Verwendet wurden industriell vorgefärbte Proben aus Sirona inCoris ZI, sowie manuell tauchgefärbte Prüfkörper aus Vita In-Ceram[®] YZ. Als Befestigungskomposite kamen das selbstadhäsive RelyX[™] Unicem sowie Variolink[®] II nach Konditionierung mit Metalprimer II zum Einsatz. Relevanz haben die Ergebnisse hinsichtlich der Herstellung und Haltbarkeit von festsitzendem vollkeramischem Zahnersatz.

Die Haupte Erkenntnis dieser Versuchsreihe ist, dass das Einfärben von Y-TZP keinen positiven oder negativen Effekt auf den Verbund zu den Befestigungskompositen hat. Da zu diesem Thema noch keine vergleichende Literatur vorhanden ist, kann bis jetzt davon ausgegangen werden, dass der relativ geringe Anteil an farbgebenden Metalloxiden von unter 0,3 % (siehe Kap. 6.3) die Kristallstruktur und die Oberflächenbeschaffenheit der Keramik nur gering oder nicht verändert. Andere Faktoren wie Oberflächenbearbeitung, chemische Vorbehandlung, künstliche Alterung oder Wahl des Befestigungskomposits beeinflussen die Verbundfestigkeitswerte im *in-vitro*-Versuch hingegen stark.

Sandstrahlen der ZrO₂-Oberflächen mit Al₂O₃ wurde in diesem Versuch bei allen Testkörpern durchgeführt. Dieses Verfahren wird auch von den Herstellern empfohlen (Verarbeitungsanleitung inCoris ZI, Verarbeitungsanleitung Vita In-Ceram[®] YZ for in Lab). Die Oberflächenvergrößerung steigert in der Regel die Verbundfestigkeit zu dem Befestigungswerkstoff (Bitter et al. 2006, Re et al. 2008, Monaco et al. 2011, Román-Rodríguez et al. 2013). Wie in Kapitel 6.4 beschrieben erhöht Sandstrahlen den Anteil an monoklinen Kristallen auf der Oberfläche von Zirkoniumdioxid (Sato al. 2008, Monaco et al. 2013).

Dass der chemische Verbund und die Wahl des Befestigungskomposits einen großen Einfluss auf die Druck-Scher-Festigkeit hat, konnte auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden. So waren bei den ungealterten Proben die Verbundfestigkeitswerte der Variolink-Gruppe in allen 11 Vergleichen größer als die der RelyX-Gruppe. Die Verbundfestigkeit der Variolink-Prüfkörper

ist mit 16,28 MPa im Durchschnitt um 4,55 MPa höher als die der RelyX-Proben (11,73 MPa). Nach künstlicher Alterung sanken die Druck-Scher-Festigkeiten bei beiden Befestigungskompositen. Auch die Unterschiede zwischen RelyXTM Unicem und Variolink[®] II verringerten sich. So war die Verbundfestigkeit der Variolink-Prüfkörper mit 10,94 MPa im Durchschnitt nur noch um 1,82 MPa höher als die der RelyX-Proben (9,12 MPa).

Ohne vorherige Konditionierung der ZrO₂-Oberfläche erreicht Variolink[®] II nicht die Verbundfestigkeitswerte von RelyXTM Unicem. Bitter et al. (2006) ermittelten für Variolink[®] II (ohne Vorbehandlung des ZrO₂) eine Verbundfestigkeit von 11,0 MPa, während RelyXTM Unicem 16,7 MPa erreichte. Arbeiten anderer Autoren bestätigen diese Ergebnisse (Piwowarczyk et al. 2005, Göbel et al. 2009, Nothdurft et al. 2009). Der Grund hierfür liegt in der Zusammensetzung der Befestigungskomposite. RelyXTM Unicem ist ein selbstadhäsives Befestigungskomposit. Es enthält bereits Phosphatmonomere mit endständigen Hydroxylgruppen, die durch Komplexbildung mit den Metallionen der Oxidkeramiken eine chemische Verbindung herstellen.

Variolink[®] II geht ohne vorherige Konditionierung der Oxidkeramik keinen chemischen Verbund zu Zirkoniumdioxid ein. Die Konditionierung der ZrO₂-Oberfläche erfolgt mit bewährten Metall-Kunststoff-Verbundverfahren (Primerverfahren, Silikatisierungsverfahren) (Göbel et al. 2009).

Der hier verwendete Metalprimer II enthält das Phosphatmonomer 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat (MDP). Dieses stellt eine Bindung zu Zirkoniumdioxid her. In Metalprimer II ist zusätzlich ein Thiophencarbonsäuremethacryloyloxydecylester (MEPS) mit zwei reaktiven Gruppen (Methacrylat- und Schwefelgruppe) enthalten. Das Methacrylat-Phosphatmonomer reagiert mit Nichtedelmetallen, während sich das Methacrylat-Thiophen-Monomer besonders mit Edelmetallen verbindet (Taira et al. 1998, Göbel und Welker 2001). Durch solche bifunktionellen Phosphatmonomere oder auch Silikatisierung/Silanisierung ist ein chemischer Verbund zu methacrylathaltigen Kompositen möglich (Kern und Wegner 1998, Özcan und Vallittu 2003, Filho et al. 2004, Hummel und Kern 2004, Jahn et al. 2006, Wolfart et al. 2007). Mit den neuen Zirkoniumdioxid-Primern, die ebenfalls Phosphatmonomere enthalten, sind analog gute Verbundergebnisse zu Befestigungskompositen möglich (Göbel et al. 2009).

Dass Variolink[®] II (+ Metalprimer II) in dieser Studie höhere Druck-Scher-Festigkeiten aufweist als RelyXTM Unicem, lässt sich mit der Trennung der Arbeitsschritte Oberflächenkonditionierung und Befestigungskompositauftrag begründen. Ursache ist die möglicherweise bessere Reaktionsmöglichkeit des Primer-Monomers mit der

Oxidkeramikoberfläche als im Ein-Schritt-Verfahren der selbstadhäsiven Befestigungskomposite (Göbel et al. 2009). Auch andere Autoren ermittelten für Variolink[®] II nach ZrO₂-Vorbehandlung bessere Verbundergebnisse als für RelyX[™] Unicem allein (Passos et al. 2010, Román-Rodríguez et al. 2013). Göbel et al. (2009) konnten die schon hohen Verbundfestigkeitswerte durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus Gradia-Opaker (GC) nach dem Konditionieren sogar signifikant steigern. Das galt für verschiedene Konditionierungsvarianten. Dies könnte an der besseren Anbindung dieses Opakers an die Verbundschicht oder an dem besseren Abbindeverhalten des dualhärtenden Befestigungskomposits liegen, da dieses nicht direkt mit der sauren Primer-Monomerschicht in Kontakt kommt.

Laut Verarbeitungsanleitung ist für RelyX[™] Unicem keine Vorbehandlung der Keramik wie Ätzen, Primern oder Bonden notwendig (Technisches Produktprofil RelyX[™] Unicem). Dennoch ließen sich durch Vorbehandlung des ZrO₂ auch hier signifikante Verbundsteigerungen erzielen (Piwowarczyk et al. 2005, Re et al. 2008, Passos et al. 2010, Miragaya et al. 2011, Román-Rodríguez et al. 2013).

Nach künstlicher Alterung im Thermocycler verringerten sich in dieser Arbeit die Druck-Scherfestigkeiten deutlich. Die Verbundfestigkeit der gealterten Prüfkörper mit RelyX[™] Unicem war im Durchschnitt um 2,61 MPa niedriger als die der ungealterten Proben. Noch stärker waren die Festigkeitsverluste bei Variolink[®] II. Die Verbundfestigkeit der gealterten Prüfkörper war hier im Durchschnitt um 5,34 MPa geringer als die der ungealterten Proben. Die Hauptursache für die Minderung der Haftfestigkeit ist die Hydrolyse an der Grenzfläche zwischen Komposit und Keramik und innerhalb des Komposits zwischen Matrix und den Füllkörpern (Wegner et al. 2002). Auch in Arbeiten anderer Autoren zeigte sich eine Verbundfestigkeitsabnahme für Selbstadhäsive Befestigungskomposite nach Thermocycling (Blatz et al. 2004, Perdigão et al. 2013, Rzanny 2013).

Im Gegensatz dazu stellten verschiedene andere Autoren keine signifikanten Verbundfestigkeitsverluste nach künstlicher Alterung fest. Das galt besonders für Befestigungskomposite, welche nach vorheriger Konditionierung der Keramik aufgetragen wurden (Kern und Wegner 1998, Hummel und Kern 2004, Göbel et al. 2009). Passos et al. (2010) beobachteten sogar eine höhere Verbundfestigkeit für verschiedene Befestigungswerkstoffe nach der Alterung, jedoch verwiesen sie auf die schlechte Vergleichbarkeit von klinischer Alterung und *in-vitro*-Versuchen. Der Einfluss der Alterung auf die Verbundfestigkeit des Befestigungskomposits bleibt daher weiterhin strittig und ist von vielen Faktoren abhängig.

Abschließend lässt sich sagen, dass das Einfärben von Y-TZP keinen positiven oder negativen Effekt auf den Verbund zu den untersuchten Befestigungskompositen hat. Variolink[®] II (+ Metalprimer II) erzeugte einen signifikant stärkeren Verbund zu Zirkoniumdioxid als RelyX[™] Unicem und ist daher für die Befestigung bestimmter Restaurationen, wie beispielsweise Adhäsivbrücken, zu bevorzugen.

7 Schlussfolgerungen

Folgende Schlussfolgerungen können anhand der hier vorliegenden *in-vitro*-Studien formuliert werden:

- Das Einfärben der Zirkoniumdioxidrohlinge, sei es industriell vorgefärbt oder manuell getaucht, hat keinen korrelierenden Einfluss auf deren Biegefestigkeit. Es konnte weder eine Tendenz zu höheren, noch zu niedrigeren Biegefestigkeitswerten festgestellt werden.
- Die Menge der durch das Tauchfärben der Rohlinge hinzugefügten Farbtönen ist sehr gering und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des ZrO_2 nicht.
- Die thermische Alterung des ZrO_2 , gefärbt oder ungefärbt, hat keinen Einfluss auf dessen Biegefestigkeit. Es ist allgemein eine Tendenz zu leicht sinkenden Werten nach Alterung erkennbar, diese ist aber statistisch nicht signifikant.
- Die Biegefestigkeiten von Sirona inCoris ZI und Vita In-Ceram[®] YZ unterschieden sich nicht signifikant. Somit ist davon auszugehen, dass beide Zirkoniumdioxidkeramiken gleich gut für den klinischen Einsatz geeignet sind.
- Bei der Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop zeigten alle untersuchten Proben (ungefärbt - stärkste Farbe) eine sehr homogene Oberfläche ohne offensichtliche Restporen oder Risse. Das Einfärben des Zirkoniumdioxids hat somit keinen Einfluss auf das Gefügebild und die Korngrößen der ZrO_2 -Kristallite.
- Bei der REM-Beurteilung der Bruchflächen zeigte sich, unabhängig von der Färbung, ein vorwiegend transkristalliner Bruchverlauf.
- Das farbgebende Metalloxid der Färbelösungen für Vita In-Ceram[®] YZ ist Fe_2O_3 .
- Der Gewichtsanteil des Farbgebers im endgesinterten ZrO_2 liegt jedoch unter 0,3 % und kann somit bei der EDX-Analyse der Prüfkörper nicht mehr nachgewiesen werden.
- Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ließen keine Unterschiede in der Kristallstruktur zwischen ungefärbtem und gefärbtem ZrO_2 erkennen.
- In allen untersuchten Proben ist die tetragonale Phase eindeutig nachweisbar, während eine monokline Phase auf Grund des geringen Anteils nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

- Das konventionelle Einfärben hat einen geringen oder vernachlässigbaren Einfluss auf die Kristallstruktur von Zirkoniumdioxid. Parameter wie Sintervorgang, chemische Zusammensetzung, zahntechnische Bearbeitung und Alterung beeinflussen die Phasenanteile in deutlich höherem Maße.
- Das Einfärben von Y-TZP hat keinen positiven oder negativen Effekt auf den Verbund zu den Befestigungskompositen RelyXTM Unicem und Variolink[®] II.
- Faktoren wie Oberflächenbearbeitung, chemische Vorbehandlung, künstliche Alterung oder Wahl des Befestigungskomposits beeinflussen die Verbundfestigkeitswerte im *in-vitro*-Versuch.
- Vor der künstlichen Alterung waren die Verbundfestigkeitswerte der Variolink[®] II-Gruppe mit 16,28 MPa im Durchschnitt um 4,55 MPa höher als die der RelyXTM Unicem-Proben (11,73 MPa).
- Nach der künstlichen Alterung sanken die Druck-Scher-Festigkeitswerte bei beiden Werkstoffen signifikant. Die Verbundfestigkeit der Variolink[®] II-Prüfkörper war mit 10,94 MPa im Durchschnitt nur noch um 1,82 MPa höher als die der RelyXTM Unicem-Proben (9,12 MPa).
- Der Verbund zwischen Zirkoniumdioxid und Variolink[®] II + Metalprimer II ist signifikant stärker als der zwischen Zirkoniumdioxid und RelyXTM Unicem und ist daher für die Befestigung bestimmter Restaurationen wie Adhäsivbrücken zu bevorzugen.
- Nach künstlicher Alterung verringerten sich die Unterschiede zwischen beiden Werkstoffen. Nur in 5 von 11 Gruppen waren die Verbundfestigkeitswerte der Variolink[®] II-Prüfkörper signifikant höher als die der RelyXTM Unicem-Proben.

8 Literaturverzeichnis

1. Aboushelib M, Kleverlaan C, Feilzer A. 2007. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent*, 98(5):379-388.
2. Addison O, Fleming GJ, Marquis PM. 2003. The effect of thermocycling on the strength of porcelain laminate veneer (PLV) materials. *Dent Mater*, 19(4):291-297.
3. Anusavice KJ, Kakar K, Ferree N. 2007. Which mechanical and physical testing methods are relevant for predicting the clinical performance of ceramic-based dental prostheses? *Clin Oral Implants Res*, 18(3):218-231.
4. Archegas LR, Freire A, Vieira S, Caldas DB, Souza EM. 2011. Colour stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated ageing. *J Dent*, 39(11):804-810.
5. Ardlin BI. 2002. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater*, 18(8):590-595.
6. Baltzer A, Kaufmann-Jonian V. 2003. Die Belastbarkeiten von VITA In-Ceram. *Quintessenz Zahntech*, 29(11):1318-1342.
7. Banks R. 1990. Conservative posterior ceramic restorations: a literature review. *J Prosthet Dent*, 63(6):619-626.
8. Beldner W, Marx R. 1992. Silikatisieren als Oberflächenkonditionierung von Metallen für den hydrolysebeständigen Verbund mit Kunststoff. *Quintessenz*, 43(1):103-115.
9. Beuer F, Fick K, Erdelt K-J, Gernet W. 2003. Marginale innere Passung von CAD gefrästen Zirkoniumoxid-Einzelkronengerüsten bei unterschiedlichen Präparationswinkeln. *Dtsch Zahnärztl Z*, 58(9):517-521.
10. Bitter K, Priehn K, Martus P, Kielbassa AM. 2006. In vitro evaluation of push-out bond strengths of various luting agents to tooth-colored posts. *J Prosthet Dent*, 95(4):302-310.
11. Blatz M, Sadan A, Martin J, Lang B. 2004. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent*, 91(4):356-362.
12. Cales B. 2000. Zirconia as a sliding material: histologic, laboratory, and clinical data. *Clin Orthop Relat Res*, 379:94-112.

13. Chevalier J. 2006. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 27(4):535-543.
14. Christel P. 1992. Biocompatibility of surgical-grade dense polycrystalline alumina. *Clin Orthop Relat Res*, 282:10-18.
15. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre J, Peille C. 1989. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*, 23(1):45-61.
16. Coldea A, Stefan M, Tholey M, Thiel M. 2009. Untersuchung des Einflusses verschiedener Keramikschleifersysteme auf Zirkoniumdioxid. *Quintessenz Zahntech*, 35(4):470-483.
17. Corrente G, Vergnano L, Re S, Cardaropoli D, Abundo R. 2000. Resin-bonded fixed partial dentures and splints in periodontally compromised patients: a 10-year follow-up. *Int J Periodontics Restorative Dent*, 20(6):628-636.
18. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci G, Piconi C, Marmo E, Burger W, Cittadini A. 1999. In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials*, 20(4):371-376.
19. Cramer von Clausbruch S. 2003. Zirkon und Zirkonium. *Dent Labor*, 51(7):1137-1142.
20. Crim GA, Swartz ML, Phillips RW. 1985. Comparison of four thermocycling techniques. *J Prosthet Dent*, 53(1):50-53.
21. Cutler RA, Reynolds JR, Jones A. 1992. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia. *J Am Ceram Soc*, 75(8):2173-2183.
22. Dérand P, Dérand T. 2000. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. *Int J Prosthodont*, 13(2):131-135.
23. Dérand T. 1991. Stress analysis of cemented or resin-bonded loaded porcelain inlays. *Dent Mater*, 7(1):21-24.
24. Dorsch P, Pfeiffer T. 1999. Wirkung verschiedener Einflussgrößen auf die biaxiale Festigkeit von Dentalkeramiken. *Quintessenz Zahntech*, 22(7):905-914.
25. Duh JG, Dai HT, Hsu WY. 1988. Synthesis and sintering behaviour in CeO₂-ZrO₂ ceramics. *J Mater Sci*, 23(8):2786-2791.

26. Eichner K, Kappert HF, Hrsg. 2005. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 8. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
27. Erdelt K, Beuer F, Schweiger J, Eichberger M, Gernet W. 2004. Die Biegefestigkeit von weißkörpergefrästem Zirkoniumdioxid. *Quintessenz Zahntech*, 30(9):942-954.
28. Erpenstein H, Borchard R, Kerschbaum T. 2000. Long-term clinical results of galvano-ceramic and glass-ceramic individual crowns. *J Prosthet Dent*, 83(5):530-534.
29. Etemadi S, Smales R. 2006. Survival of resin-bonded porcelain veneer crowns placed with and without metal reinforcement. *J Dent*, 34(2):139-145.
30. Felden A, Schmalz G, Federlin M, Hiller K. 1998. Retrospective clinical investigation and survival analysis on ceramic inlays and partial ceramic crowns: results up to 7 years. *Clin Oral Investig*, 2(4):161-167.
31. Filho A, Vieira L, Araújo E, Monteiro Júnior S. 2004. Effect of different ceramic surface treatments on resin microtensile bond strength. *J Prosthodont*, 13(1):28-35.
32. Filser F, Lüthy H, Kocher P, Schärer P, Gauckler LJ. 2002. Vollkeramischer Zahnersatz im Seitenzahnbereich. *Quintessenz Zahntech*, 28(1):48-60.
33. Finger W. 2005. Begriffsbestimmungen der Werkstoffprüfung. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Band 1 Grundlagen und Verarbeitung. 8. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
34. Fischer J, Stawarczyk B, Hämmerle CH. 2008. Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. *J Dent*, 36(5):316-321.
35. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. 1975. Ceramic steel? *Nature*, 258:703-704.
36. Garvie RC, Nicholson PS. 1972. Structure and thermodynamical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO₂ system. *J Am Ceram Soc*, 55:152-157.
37. Gehre G. 2005. Keramische Werkstoffe. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Band 1 Grundlagen und Verarbeitung. 8. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
38. Gehre G, Kappert HF. 2008. Vollkeramische Systeme. In: Kappert HF, Eichner K, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten. 6. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.

39. Geis-Gerstorfer J, Fäßler P. 1999. Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten der Dentalkeramiken Zirkondioxid-TZP und In-Ceram. *Dtsch Zahnärztl Z*, 54(11):692-694.
40. Geis-Gerstorfer J, Kajantra P. 1992. Zum Einfluss der Prüfmethode auf die Biegefestigkeit von IPS Empress und In-Ceram. *Dtsch Zahnärztl Z*, 47(9):618-621.
41. Göbel R, Luthardt R, Welker D. 1998. Experimentelle Untersuchung zur Befestigung von Restaurationen aus Zirkonoxid und Titan. *Dtsch Zahnärztl Z*, 53(4):295-298.
42. Göbel R, Rzanny A, Jahn F, Küpper H. 2009. Optimale adhäsive Befestigung von Zirkoniumdioxidrestaurationen. *Quintessenz Zahntech*, 35(2):148-160.
43. Göbel R, Welker D. 2001. Organische Legierungs-Kunststoff-Verbundverfahren. *Quintessenz Zahntech*, 27(2):197-203.
44. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. 2004a. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*, 20(5):441-448.
45. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. 2004b. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater*, 20(5):449-456.
46. Guazzato M, Albakry M, Swain M, Ironside J. 2002. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. *Int J Prosthodont*, 15(4):339-346.
47. Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. 1977. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J Mater Sci*, 12(12):2421-2426.
48. Hahn R, Löst C. 1992. Konventionelle Dentalporzellane versus bruchzähe Hochleistungskeramiken. *Dtsch Zahnärztl Z*, 47(10):659-664.
49. Haller B, Thull R, Klaiber B, Schmitz A. 1990. Höckerstabilisierung durch Adhäsivinlays in MOD-Kavitäten. *Dtsch Zahnärztl Z*, 45(10):660-663.
50. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. 2000. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc*, 83(3):461-487.
51. Hellwig E, Klimek J, Attin T. 2003. Einführung in die Zahnerhaltung. 3. Aufl. München, Jena: Urban & Fischer Verlag.
52. Hickel R, Kunzelmann KH. 1992. Neuer Stand der zahnfarbenen Seitenzahnrestaurationen. *Zahnärztl Mitt*, 18/92:74-84.

53. Hickel R, Kunzelmann KH. 1997. *Keramikinlays und Veneers*. München: Hanser Verlag.
54. Hjerpe J, Vallittu PK, Fröberg K, Lassila LV. 2009. Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater*, 25(2):166-171.
55. Hoffmann-Axthelm W. 1985. *Die Geschichte der Zahnheilkunde*. Berlin u. a.: Quintessenz-Verlag.
56. Hölsch W, Kappert HF. 1992. Festigkeitsprüfung von vollkeramischem Einzelzahnersatz für den Front- und Seitenzahnbereich. *Dtsch Zahnärztl Z*, 47(9):621-623.
57. Hummel M, Kern M. 2004. Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. *Dent Mater*, 20(5):498-508.
58. Ikejima I, Nomoto R, McCabe J. 2003. Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dent Mater*, 19(3):206-211.
59. Jahn F, Bode D, Göbel R, Gnauck M, Küpper H. 2006. In-vitro-Untersuchungen zu CAD/CAM-gefertigten vollkeramischen Adhäsivbrücken. *Dtsch Zahnärztl Z*, 61(8):417-421.
60. Jahn F, Göbel R, Müller B, Förster E, Küpper H. 2007. Änderung der Kristallstruktur tetragonal/monoklin von Zirkondioxid unter verschiedenen Bedingungen (Abstract bei der 56. Jahrestagung der DGZPW vom 03. - 07. 05. 2007 in Bonn).
61. Janda R. 2005. *Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe*. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Band 1 Grundlagen und Verarbeitung*. 8. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
62. Jones D. 1985. Development of dental ceramics. An historical perspective. *Dent Clin North Am*, 29(4):621-644.
63. Kaiser M, Wasserman A, Strub J. 2006. Long-term clinical results of VITA In-Ceram Classic: a systematic review. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 116(2):120-128.
64. Kappert HF. 2003. Zur Festigkeit von Dentalkeramiken. *Zahnärztl Mitt*, 7/03:42-46.
65. Kappert HF, Knode H. 1990. In-Ceram auf dem Prüfstand. *Quintessenz Zahntech*, 16:980-1002.

66. Kappert HF, Knode H, Schultheiss R. 1991. Festigkeitsverhalten der In-Ceram-Keramik bei mechanischer und thermischer Wechsellast im Kunstspeichel. Dtsch Zahnärztl Z, 46(2):129-131.
67. Kappert HF, Krahe M. 2001. Keramiken - Eine Übersicht. Quintessenz Zahntech, 27(6):668-704.
68. Kappert HF, Schreck U, Prünke H, Barucha A, Erpelding E, Banholzer M. 1989. Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z, 44(11):879-881.
69. Kelly J. 1995. Perspectives on strength. Dent Mater, 11(2):103-110.
70. Kelly J, Nishimura I, Campbell S. 1996. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent, 75(1):18-32.
71. Kelly J, Tesk J, Sorensen J. 1995. Failure of all-ceramic fixed partial dentures in vitro and in vivo: analysis and modeling. J Dent Res, 74(6):1253-1258.
72. Kelly J. 1999. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. J Prosthet Dent, 81(6):652-661.
73. Kern M. 2004. Computergestützte Kronen- und Brückentechnik mit neuen Perspektiven. Quintessenz Zahntech, 30(9):966-973.
74. Kern M, Strub J. 1998. Bonding to alumina ceramic in restorative dentistry: clinical results over up to 5 years. J Dent, 26(3):245-249.
75. Kern M, Wegner S. 1998. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. Dent Mater, 14(1):64-71.
76. Kerschbaum T, Arnetzl G. 1995. Adhäsivprothetik: Brücken, Attachments, Schienen, Veneers. München: Urban und Schwarzenberg.
77. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. 1999. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater, 15(6):426-433.
78. Krejci I, Lutz F. 1990. In-vitro-Testverfahren zur Evaluation dentaler Restaurationssysteme. Korrelation mit In-vivo-Resultaten. Schweiz Monatsschr Zahnmed, 100(12):1445-1449.

79. Kumbuloglu O, Lassila L, User A, Vallittu P. 2006. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. *Oper Dent*, 31(2):248-255.
80. Kunzelmann K-H, Pospiech P, Mehl A, Frankenberger R, Reiss B, Kern M. 2008. Vollkeramik auf einen Blick: Leitfaden zur Indikation, Werkstoffauswahl, Vorbereitung und Eingliederung von vollkeramischen Restaurationen. 3. Aufl. Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V.
81. Lambrechts P, Debels E, Van Landuyt K, Peumans M, Van Meerbeek B. 2006. How to simulate wear? Overview of existing methods. *Dent Mater*, 22(8):693-701.
82. Ludwig K, Joseph K. 1994. Untersuchung zur Bruchfestigkeit von IPS-Empress-Kronen in Abhängigkeit von den Zementiermodalitäten. *Quintessenz Zahntech*, 20(2):247-256.
83. Luthardt R, Herald V, Sandkuhl, Reitz B, Knaak JP, Lenz E. 1998. Kronen aus Hochleistungskeramik - Zirkonoxid-Keramik, ein neuer Werkstoff in der Kronenprothetik. *Dtsch Zahnärztl Z*, 53(4):280-285.
84. Luthardt R, Musil R. 1997. CAD/CAM-gefertigte Kronengerüste aus Zirkondioxid-Keramik. *Dtsch Zahnärztl Z*, 52(5):380-384.
85. Maier HR. 2005. Leitfaden Technische Keramik: Werkstoffkunde II, Keramik. 2. Aufl. Aachen: Selbstverlag Institut für keramische Komponenten im Maschinenbau.
86. Marx R. 1993. Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen - Verstärkung und Bruchzähigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z*, 48(4):229-236.
87. Marx R, Fischer H, Weber M, Jungwirth F. 2001. Rissparameter und Weibullmodule: Unterkritisches Risswachstum und Langzeitfestigkeit vollkeramischer Materialien. *Dtsch Zahnärztl Z*, 56(2):90-98.
88. Marxkors R, Meiners H, Geis-Gerstorfer J. 2008. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde: Vom Defekt zur Restauration. 6. Aufl. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag.
89. McLean J, Hughes T. 1965. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J*, 119(6):251-267.
90. McLean J. 1978. Wissenschaft und Kunst der Dentalkeramik, Bd. 1. Berlin: Quintessenz Verlag.

91. Miragaya L, Maia LC, Sabrosa CE, de Goes MF, da Silva EM. 2011. Evaluation of self-adhesive resin cement bond strength to yttria-stabilized zirconia ceramic (Y-TZP) using four surface treatments. *J Adhes Dent* 13(5):473-480.
92. Monaco C, Cardelli P, Scotti R, Valandro LF. 2011. Pilot evaluation of four experimental conditioning treatments to improve the bond strength between resin cement and Y-TZP ceramic. *J Prosthodont*, 20(2):97-100.
93. Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R. 2013. Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions. *J Dent*, 41(2):121-126.
94. Nielsen R. 1996. Zirconium and zirconium compounds. In: Gerhartz W, Hrsg. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.Aufl. Weinheim, New York: Wiley-VCH.
95. Nothdurft FP, Motter PJ, Pospiech PR. 2009. Effect of surface treatment on the initial bond strength of different luting cements to zirconium oxide ceramic. *Clin Oral Investig*, 13(2):229-35.
96. Odman P, Andersson B. 2001. Procera AllCeram crowns followed for 5 to 10.5 years: a prospective clinical study. *Int J Prosthodont*, 14(6):504-509.
97. Olsson K, Fürst B, Andersson B, Carlsson G. 2003. A long-term retrospective and clinical follow-up study of In-Ceram Alumina FPDs. *Int J Prosthodont*, 16(2):150-156.
98. Özcan M, Vallittu P. 2003. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater*, 19(8):725-731.
99. Passos SP, May LG, Barca DC, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF. 2010. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after aging conditions. *Oper Dent*, 35(6):689-696.
100. Perdigão J, Fernandes SD, Pinto AM, Oliveira FA. 2013. Effect of artificial aging and surface treatment on bond strengths to dental zirconia. *Oper Dent*, 38(2):168-176.
101. Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. 2007. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava Y-TZP dental ceramic. *Dent Mater*, 23(8):1018-1029.
102. Piwowarczyk A, Bender R, Ottl P, Lauer HC. 2007. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dent Mater*, 23(2):211-217.
103. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. 2005. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre-treatments. *Oper Dent*, 30(3):382-388.

104. Porter DL, Heuer AH. 1979. Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). *J Am Ceram Soc*, 62(5-6):298-305.
105. Pospiech P. 2004. Keramisch denken - keramisch rekonstruieren. In: Pospiech P, Hrsg. *Keramik - Vollkeramik. Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme in der Zahnmedizin*: 3M Espe.
106. Pospiech P. 2014. Materialien für die CAD/CAM-Technik: Die Qual der Wahl. *ZMK*, 30(5):250-256.
107. Pröbster L. 1993. Survival rate of In-Ceram restorations. *Int J Prosthodont*, 6(3):259-263.
108. Pröbster L. 1997a. Die Entwicklung der vollkeramischen Restauration – ein historischer Abriss (I). *Quintessenz*, 48(7):939-947.
109. Pröbster L. 1997b. Die Entwicklung der vollkeramischen Restauration – ein historischer Abriss (II). *Quintessenz*, 48(8):1069-1085.
110. Quinn J, Sundar V, Lloyd I. 2003. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dent Mater*, 19(7):603-611.
111. Re D, Augusti D, Sailer I, Spreafico D, Cerutti A. 2008. The effect of surface treatment on the adhesion of resin cements to Y-TZP. *Eur J Esthet Dent*, 3(2):186-196.
112. Riedling W, Kappert HF, Woerner W. 1989. Der Einfluss der Präparationsform auf die Druckbelastbarkeit kronenartiger Glaskeramik-Prüfkörper. *Dtsch Zahnärztl Z*, 44(1):62-63.
113. Román-Rodríguez JL, Fons-Font A, Amigó-Borrás V, Granell-Ruiz M, Busquets-Mataix D, Panadero RA, Solá-Ruiz MF. 2013. Bond strength of selected composite resin-cements to zirconium-oxide ceramic. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 18(1):115-123.
114. Rosentritt M, Behr M, Gebhard R, Handel G. 2006. Influence of stress simulation parameters on the fracture strength of all-ceramic fixed-partial dentures. *Dent Mater*, 22(2):176-182.
115. Roulet J. 1988. Werkstoffkundliche Parameter und ihre Auswirkungen auf die Klinik. *Dtsch Zahnärztl Z*, 43(8):887-892.
116. Rzanny A. 2013. Moderne Komposite - Praxisrelevante Aspekte aus werkstoffkundlicher Sicht. *ZWR*, 122(7/8):360-370.
117. Salmang H, Scholze H. 2007. *Keramik*. 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.

118. Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S. 2008. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Mater J*, 27(3):408-414.
119. Schäfer R, Kappert HF. 1993. Die chemische Löslichkeit von Dentalkeramiken. *Dtsch Zahnärztl Z*, 48:625-628.
120. Schmidt A, Michael W, Böning K. 1998. CAD/CAM/CIM-Systeme in der restaurativen Zahnmedizin. *Quintessenz*, 49(11):1111-1122.
121. Schweiger M. 2004. Zirkoniumoxid - Hochfeste und bruchzähe Strukturkeramik. *Ästhetische Zahnmedizin*, 7(5):248-257.
122. Schwickerath H. 1986. Dauerfestigkeit von Keramik. *Dtsch Zahnärztl Z*, 41:264-266.
123. Scott HG. 1975. Phase relationships in zirconia-yttria system. *J Mater Sci*, 10(9):1527-1535.
124. Shah K, Holloway J, Denry I. 2008. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 87(2):329-337.
125. Spur G. 1989. *Keramikbearbeitung*. München: Hanser Verlag.
126. Stawarczyk B, Jahn D, Fischer J, Hämmerle CH. 2009. Vergleichende Bruchlastuntersuchungen Dreigliedriger Brücken. *Quintessenz Zahntechnik*, 35(1):78-86.
127. Strub JR. 1992. *Vollkeramische Systeme*. *Dtsch Zahnärztl Z*, 47(9):566-576.
128. Strub JR, Türp JC, Witkowski S, Hürzeler MB, Kern M. 2005. *Curriculum Prothetik Bd. 1-3*. 3. Aufl. Berlin: Quintessenz Verlag.
129. Studart A, Filser F, Kocher P, Gauckler L. 2007. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. *Dent Mater*, 23(1):106-114.
130. Sturzenegger B, Feher A, Lüthy H, Schumacher M, Loeffel, Filser F, Kocher P, Gauckler L, Schärer P. 2000. Klinische Studie von Zirkonoxidbrücken im Seitenzahnggebiet hergestellt mit dem DCM-System. *Acta Med Dent Helv*, 5:131-137.
131. Suresh A, Mayo MJ, Porter WD, Rawn CJ. 2003. Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttrium-Doped Zirconia. *J Am Ceram Soc*, 86(2):360-362.

132. Suttor D. 2002. Ob grün, gesintert oder gehippt - ein Vergleich lohnt sich. *DZW-ZahnTechnik*, 4/02:20-23.
133. Taira Y, Yoshida K, Matsumura H, Atsuta M. 1998. Phosphate and thiophosphate primers for bonding prosthodontic luting materials to titanium. *J Prosthet Dent*, 79(4):384-388.
134. Theunissen GSAM, Bouma JS, Winnbuat AJA, Burggraaf AJ. 1992. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics. *J Mater Sci*, 27(16):4429-4438.
135. Tiller HJ, Eichler D, Musil R. 1988. Prüftests für Kunststoff-Metall-Verbunde Bedeutung und Probleme der Anwendung. *Dent Labor*, 36(11):1425-1430.
136. Tinschert J, Natt G, Doose B, Fischer H, Marx R. 1999. Seitenzahnbrücken aus hochfester Strukturkeramik. *Dtsch Zahnärztl Z*, 54(9):545-550.
137. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spiekermann H, Anusavice K. 2001. Marginal fit of alumina- and zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. *Oper Dent*, 26(4):367-374.
138. Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice K. 2000. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent*, 28(7):529-535.
139. Türp JC. 2001. Sind Vollkeramikbrücken praxisreif? *Dtsch Zahnärztl Z*, 56(3):136.
140. Uludag B, Ozturk O, Ozturk AN. 2009. Microleakage of ceramic inlays luted with different resin cements and dentin adhesives. *J Prosthet Dent*, 102(4):235-241.
141. Valandro LF, Della Bona A, Antonio Bottino M, Neisser MP. 2005. The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent*, 93(3):253-259.
142. Viohl J, Welker D. 2008. Zemente. In: Kappert HF, Eichner K, Hrsg. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten*. 6. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
143. Weber H, Netuschil L. 1992. Biokompatibilität und Plaquewachstum bei unterschiedlichen Restaurationsmaterialien. *Dtsch Zahnärztl Z*, 47(5):278-281.
144. Wegner S, Kern M. 2000. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. *J Adhes Dent*, 2(2):139-147.

145. Wegner SM, Gerdes W, Kern M. 2002. Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength. *Int J Prosthodont*, 15(3):267-272.
146. White S, Yu Z. 1993. Compressive and diametral tensile strengths of current adhesive luting agents. *J Prosthet Dent*, 69(6):568-572.
147. Willems G, Noack M, Inokoshi S, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Braem M, Roulet J, Vanherle G. 1991. Radiopacity of composites compared with human enamel and dentine. *J Dent*, 19(6):362-365.
148. Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. 2007. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater*, 23(1):45-50.
149. Woodforde J. 1968. Die merkwürdige Geschichte der falschen Zähne. München: Heinz Moos Verlag.
150. Zebuhr YA. 2010. Die Biegefestigkeit weißkörperbearbeiteten Yttrium-verstärkten Zirkoniumdioxids unter dem Einfluss künstlicher Alterung und Färbung [Dissertation]. München: Ludwig-Maximilians-Universität.

Weitere Nachweise:

DIN EN ISO 6872:2008, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (01/2009)
 DIN EN ISO 10477:2004, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (01/2005)

Verarbeitungsanleitung inCoris ZI, Sirona Dental Systems GmbH
 Verarbeitungsanleitung Vita In-Ceram[®] YZ for in Lab, VITA Zahnfabrik
 Technisches Produktprofil RelxX[™] Unicem, 3M ESPE AG
 Wissenschaftliche Dokumentation Variolink[®] II / Variolink[®] Veneer, Ivoclar Vivadent AG
 Gebrauchsanweisung Metalprimer II, GC Dental Products Corp.
 Gebrauchsinformationen Variolink[®] II, Ivoclar Vivadent AG
 Vita Vollkeramik - Leitfaden für vollkeramische Restaurationen, VITA Zahnfabrik
 Informationsbroschüre: Farbe im Fokus, 3M ESPE AG

www.quality-analysis.de

www.vertebr.ae

www.arbeitsgruppe-vollkeramik-muenchen.de

9 Anhang

Tabellen - Biegebruchversuche nach DIN EN ISO 6872

Probendicke	1 mm
Probenbreite	4 mm
Stützweite	20 mm

Sirona inCoris ZI, ungealtert - Versuchsdatum: 18.02.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	789,46	803,88	943,59	754,39	832,04
2	590,89	927,95	692,3	706,44	589,59
3	902,48	973,81	715,06	720,61	939,56
4	770,68	854,33	903,79	871,1	669,13
5	840,52	879,83	938,57	935,33	882,17
6	691,37	1000,94	1130,48	917,72	934,69
7	667,69	762,65	997,33	696,13	947,47
8	864,5	922,32	881,63	919,88	700,68
9	877,29	891,78	1030,6	1035,95	916,97
10	740,68	1055,45	775,32	938,09	747,09
11	945,66	993,51	1135,92	894,28	
12	1078,91	1010,14	960,86	856,16	
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Mittelwert	813,34	923,05	925,46	853,84	815,94
Standardabweichung	133,71	88,55	143,93	109,35	130,11
Standardabweichung in %	16,44	9,59	15,55	12,81	15,95

Sirona inCoris ZI, gealtert - Versuchsdatum: 18.02.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	647,43	877,83	757,23	916,75	1069,06
2	737,32	947,44	1135,42	903,32	1124,44
3	744,4	928,93	863,76	799,48	773,85
4	838,93	612,99	785,13	740,27	884,01
5	758,24	1015,94	952,26	600,86	911,58
6	802,01	823,32	900,79	759,8	786,65
7	696,92	824,64	925,79	753,97	998,78
8	828,64	887,15	578,91	681,13	820,85
9	890,71	863,45	801,11	924,07	749,35
10	888,34	913,77	760,62	939,84	980,92
11	816,62	1084,61	722,92	695,82	746,21
12	926,2	934,72	634,53	689	
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Mittelwert	797,98	892,9	818,2	783,69	895,06
Standardabweichung	83,77	115,73	150,02	112,95	132,95
Standardabweichung in %	10,5	12,96	18,34	14,41	14,85

Vita In-Ceram YZ, ungealtert - Versuchsdatum: 08.06.2009

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	878,48	737,03	1019,31	764,32	733,91	941,03
2	903,82	922,83	888,08	715,39	835,32	831,46
3	825,28	942,54	970,7	744,66	880,82	841,02
4	810,78	877,92	852,88	871,35	849,53	823,14
5	923,15	867,68	768,54	736,52	900,09	898,82
6	968,9	1045,67	1002,39	836,91	962,59	793,25
7	871,68	799,4	1045,89	828,22	794,1	772,08
8	967,13	1022,17	984,45	779,18	955,54	983,84
9	798,4	945,98	1095,39	983,6	881,39	962,96
10	842,29	935,96	765,92	850,08	917,17	1007,77
11	819,05	885,7			886,57	921,49
12						
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Mittelwert	873,54	907,53	939,36	811,02	872,46	888,81
Standardabweichung	60,92	89,26	114,72	80,42	67,36	80,76
Standardabweichung in %	6,97	9,84	12,21	9,92	7,72	9,09

Vita In-Ceram YZ, gealtert - Versuchsdatum: 08.06.2009

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	896,26	873,82	817,28	750,98	774,14	956,41
2	832,4	638,17	834,99	1030,9	939,41	988,68
3	840,53	983,71	897,18	762,78	1043,45	781,35
4	771,55	1109,86	827,98	1020,33	786,68	851,34
5	885,38	807,7	991,32	950,36	762,84	863,12
6	857,57	894,33	1124,77	743,3	827,2	746,52
7	911,83	762,49	799	726,04	973,82	958,04
8	890,94	953,84	885,62	862,62	696,81	835,1
9	929,19	1068,6	772,71	821	859,98	893,02
10		918,33		798,55	768,25	780,93
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Mittelwert	868,41	901,08	883,43	846,69	843,26	865,45
Standardabweichung	48,38	141,18	111,39	115,24	109,76	83,19
Standardabweichung in %	5,57	15,67	12,61	13,61	13,02	9,61

Tabellen - Druck-Scher-Festigkeitsversuche nach DIN EN ISO 10477

Sirona inCoris ZI - RelyX™ Unicem, ungealtert - Versuchsdatum: 27.10.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	11,51	11,19	13,78	12,65	11,58
2	12,79	11,23	13,43	11,06	15,13
3	13,12	10,80	12,06	11,68	12,98
4	11,63	8,53	9,03	9,37	13,19
5	12,69	9,63	11,56	13,74	14,23
Mittelwert in MPa	12,35	10,28	11,97	11,70	13,42
Standardabweichung	0,73	1,17	1,89	1,65	1,34
Standardabweichung in %	5,90	11,40	15,75	14,11	10,00

Sirona inCoris ZI - RelyX™ Unicem, gealtert - Versuchsdatum: 12.11.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	6,71	8,87	8,82	6,90	8,18
2	9,34	9,62	9,43	8,42	8,56
3	8,12	7,84	8,11	8,04	9,29
4	8,85	6,92	7,38	7,99	6,81
5	10,36	7,99	8,49	6,81	9,06
Mittelwert in MPa	8,68	8,25	8,45	7,63	8,38
Standardabweichung	1,37	1,03	0,77	0,73	0,98
Standardabweichung in %	15,76	12,52	9,09	9,55	11,67

Sirona inCoris ZI - Variolink® II, ungealtert - Versuchsdatum: 27.10.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	17,32	18,77	20,18	16,01	14,02
2	16,88	19,02	18,58	16,63	15,13
3	15,22	19,89	18,99	17,75	18,43
4	17,78	18,31	15,60	17,78	18,73
5	15,15	16,95	16,67	19,39	17,50
Mittelwert in MPa	16,47	18,59	18,00	17,51	16,76
Standardabweichung	1,22	1,08	1,84	1,29	2,08
Standardabweichung in %	7,38	5,82	10,24	7,38	12,44

Sirona inCoris ZI - Variolink® II, gealtert - Versuchsdatum: 12.11.2009

Farbe	F 0,5	F 1	F 2	F 3	F 4,5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	9,91	11,71	11,72	10,92	11,77
2	9,47	10,40	9,02	12,10	11,46
3	11,05	9,43	8,27	12,26	11,09
4	7,57	9,87	10,70	9,44	10,50
5	9,66	10,91	10,06	11,52	11,31
Mittelwert in MPa	9,53	10,46	9,95	11,25	11,23
Standardabweichung	1,26	0,89	1,36	1,14	0,48
Standardabweichung in %	13,18	8,52	13,66	10,14	4,23

Vita In-Ceram® YZ - RelyX™ Unicem, ungealtert - Versuchsdatum: 12.11.2009

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	11,23	9,72	11,36	13,88	10,62	12,52
2	13,20	11,34	12,02	10,82	8,68	10,59
3	12,53	12,51	11,06	12,57	10,15	10,40
4	13,45	13,12	12,32	11,32	10,18	8,76
5	14,60	13,82	10,13	13,50	9,16	11,20
Mittelwert in MPa	13,00	12,10	11,38	12,42	9,76	10,69
Standardabweichung	1,24	1,61	0,86	1,33	0,81	1,36
Standardabweichung in %	9,55	13,32	7,56	10,72	8,28	12,74

Vita In-Ceram® YZ - RelyX™ Unicem, gealtert - Versuchsdatum: 04.01.2010

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	11,32	9,74	9,39	9,13	9,67	9,35
2	9,99	8,38	12,46	8,74	10,94	7,54
3	11,39	8,82	12,43	9,08	11,68	7,24
4	8,38	9,90	10,92	7,56	8,80	7,32
5	10,10	10,69	9,80	11,53	11,96	10,12
Mittelwert in MPa	10,24	9,51	11,00	9,21	10,61	8,31
Standardabweichung	1,23	0,92	1,43	1,44	1,34	1,33
Standardabweichung in %	12,00	9,63	13,03	15,69	12,68	16,00

Vita In-Ceram® YZ - Variolink® II, ungealtert - Versuchsdatum: 12.11.2009

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	14,52	13,10	14,59	16,50	17,54	14,39
2	13,85	15,75	13,02	15,98	16,61	15,29
3	15,27	16,62	15,54	14,23	14,70	15,42
4	17,23	15,31	15,60	15,70	18,50	19,14
5	14,46	15,96	13,71	12,17	13,84	14,21
Mittelwert in MPa	15,07	15,35	14,49	14,92	16,24	15,69
Standardabweichung	1,31	1,34	1,13	1,75	1,94	2,00
Standardabweichung in %	8,70	8,75	7,79	11,73	11,95	12,75

Vita In-Ceram® YZ - Variolink® II, gealtert - Versuchsdatum: 04.01.2010

Farbe	LL 0	LL 1	LL 2	LL 3	LL 4	LL 5
Nr.	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1	12,47	10,85	10,18	12,37	12,53	10,36
2	10,69	10,50	12,24	9,93	12,90	12,84
3	8,94	11,36	15,20	10,39	10,63	11,98
4	9,71	11,99	12,01	10,30	12,67	13,05
5	7,99	11,76	12,70	9,26	11,83	10,24
Mittelwert in MPa	9,96	11,29	12,47	10,45	12,11	11,69
Standardabweichung	1,72	0,62	1,80	1,16	0,92	1,33
Standardabweichung in %	17,26	5,48	14,47	11,12	7,59	11,42

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Durchführung meiner Promotionsarbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt Frau PD Dr. med. dent. habil. Florentine Jahn, Zahnärztin der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die Vergabe des Themas und ihre stete Unterstützung von den Anfängen bis zur Fertigstellung der Arbeit.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Herrn Gerhard Raser, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Bereiches Technologische Werkstoffkunde der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die fachkundliche Unterstützung im Rahmen der Prüfkörperherstellung und Auswertung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Danken möchte ich Herrn Dr. rer. nat. Roland Göbel und Frau Dr. rer. nat. Angelika Rzanny, wissenschaftliche Mitarbeiter des Bereiches Technologische Werkstoffkunde der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für ihre fachliche Beratung bei der Vorbereitung und Durchführung der werkstoffkundlichen Untersuchungen.

Weiterhin danke ich Herrn Mario Facht, technischer Assistent des Bereiches Technologische Werkstoffkunde der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die stete fachliche Hilfestellung.

Herrn Dr. Gerhard Daut, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls für Physische Geographie des Instituts für Geographie der Friedrich-Schiller-Universität Jena danke ich für die Durchführung und Auswertung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

Ich danke den Mitarbeitern des Elektronenmikroskopischen Zentrums des Universitätsklinikums Jena für die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie der EDX-Analyse.

Herrn Dr. rer. pol. Thomas Lehmann, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Medizinische Statistik, Informatik und Dokumentation der Friedrich-Schiller-Universität Jena, bin ich für die Beratung im Zuge der statistischen Auswertung dankbar.

Der größte Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Freundin, die mir stets die Motivation gaben, die vorliegende wissenschaftliche Arbeit erfolgreich zu beenden und mich in allen Belangen unterstützten.

Zu guter Letzt danke ich meinen Katzen Lassie und Willi, die durch Sitzen und Umherlaufen auf der Computertastatur stets ihren Beitrag zum Fortschritt an der vorliegenden Arbeit leisteten.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die Promotionsordnung der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität bekannt ist,

dass ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind,


dass mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben: Frau PD Dr. med. dent. habil. Florentine Jahn, Herr Gerhard Raser, Herr Dr. rer. nat. Roland Göbel, Frau Dr. rer. nat. Angelika Rzanny sowie die in der Danksagung genannten Personen.

dass die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen,

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und

dass ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Zwickau, den 27. Oktober 2014



Thomas Röhl