

Aus dem Institut für Zahnärztliche Prothetik, Alterszahnmedizin und
Funktionslehre – Bereich zahnärztliche Werkstoffe und Biomaterialforschung der
Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Herstellung und Bewertung von elektroforetisch abgeschiedenen keramischen 3D-Strukturen

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin

von

Martin Heimann
aus Berlin

Datum der Promotion: 18.September 2020

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	II
TABELLENVERZEICHNIS	IV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	V
KURZFASSUNG	VII
ABSTRACT	IX
1 EINLEITUNG.....	1
2 LITERATURÜBERSICHT.....	3
2.1 Einteilung der Keramiken	3
2.1.1 Glaskeramiken.....	5
2.1.2 Kristalline Keramiken	6
2.2 Verblendung von Zirkoniumdioxidgerüsten	8
2.2.1 Verbund von Gerüst- und Verblendkeramik.....	9
2.3 Herstellungsverfahren für vollkeramischen Zahnersatz.....	13
2.4 Elektrophoretische Abscheidung (EPD) von Keramiken	14
2.4.1 2D monolithische Schichten.....	16
2.4.2 2D - EPD - monolithisch und Schichten	17
2.5 Problemstellung.....	18
3 ZIELSTELLUNG.....	20
4 MATERIAL UND METHODE.....	22
4.1 2D - Vorversuchsaufbau.....	24
4.2 3D - Versuchsaufbau.....	26
4.3 Druck-Scher-Versuch (DSV)	31
4.4 Crack-Initiation-Test (ISO 9693-2).....	37
4.5 Probenvorbereitung für die Analyse der 3D-EPD	40
4.6 Untersuchungsmethoden	41
4.6.1 Alicona IF und Keyence VHX 5000.....	41
4.6.2 Rasterelektronenmikroskop (REM).....	43
4.6.3 EDX-Analyse	45
4.6.4 Nanoindentermessung.....	46

INHALTSVERZEICHNIS

5	ERGEBNISSE	47
5.1	Versuchsaufbau	47
5.1.1	Gegenelektrode – Form	47
5.1.2	Elektrode – Material und Form.....	49
5.1.3	Leitlack.....	52
5.1.4	Spannung und Zeit	54
5.2	Suspensionen.....	56
5.2.1	Temperatur	56
5.2.2	Zusätze	56
5.2.3	Dichte monolithische Strukturen	58
5.2.4	Poröse monolithische Strukturen	64
5.2.5	Schichten	67
5.2.6	EPD – Reparatur	70
5.3	Trennung.....	71
5.3.1	Optapix AC 95	72
5.3.2	Ivocrown	73
5.3.3	Pearl Ceram Spacer	74
5.3.4	Tiefziehtechnik.....	74
5.3.5	Trocknung.....	75
5.4	Ergebnisse des Druck-Scher-Versuches (DSV).....	77
5.5	Ergebnisse des Versuchs nach ISO 9693-2.....	82
5.6	Probenbewertung.....	83
5.6.1	Optische Bewertung der EPD-Proben	83
5.6.2	Mechanische Bewertung der EPD-Proben	84
5.6.3	Optische Bewertung der DSV-Proben	85
5.6.4	Crack initiation nach ISO 9693-2	86
6	DISKUSSION	87
7	SCHLUSSFOLGERUNG.....	98
8	ZUSAMMENFASSUNG	100
	LITERATURVERZEICHNIS	XIII
	TABELLENANHANG.....	XVII
	EIDESTÄTTLICHE VERSICHERUNG	XXXII
	LEBENS LAUF	XXXIII

INHALTSVERZEICHNIS

PUBLIKATION.....	XXXIV
DANKSAGUNG.....	XXXV

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Dreistoffsystem Keramik nach G.Gehre [6]	4
Abbildung 2	Vollkeramische Systeme in Anlehnung an P.Pospiech [12].....	5
Abbildung 3	De-bonding- / Crack-initiation-test	11
Abbildung 4	Druck-Scher-Versuch	12
Abbildung 5	Dentale EPD-Systeme.....	15
Abbildung 6	Übersicht der Einflussfaktoren auf die Qualität eines EPD- Käppchens	21
Abbildung 7	Setup M1	25
Abbildung 8	Setup M2	25
Abbildung 9	Setup M3	25
Abbildung 10	EPD von Schichten.....	26
Abbildung 11	EPD-Schema Stumpfabscheidung einschichtig.....	28
Abbildung 12	Flow-chart 3D - EPD.....	30
Abbildung 13	Druck-Scher-Versuch	35
Abbildung 14	Flow-chart Druck-Scher-Versuch.....	36
Abbildung 15	De-Bonding- / Crack-Initiation-Test (ISO 9693-2).....	38
Abbildung 16	Flow-chart De-bonding- / Crack-initiation-test.....	39
Abbildung 17	Alicona.....	41
Abbildung 18	Probe 3d_170; aufgenommen mit Alicona; links 5x; rechts 50x ...	42
Abbildung 19	REM.....	43
Abbildung 20	Grenzfläche Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid nach EPD und Sintern	44
Abbildung 21	EDX-Analyse: Kanäle für Elementverteilung (FT5 Grenzfläche ZrO ₂ -Bonder).....	45
Abbildung 22	TI 950 TriboIndenter	46
Abbildung 23	Lamellenbecher - Gegenelektrode	48
Abbildung 24	Molarenstumpf - Scan und Molarenstumpf aus Klasse IV - Gips..	49
Abbildung 25	Originalstumpf & Stumpf zum Schrumpfungsausgleich.....	50
Abbildung 26	a) Abscheidung auf Zinkelektrode b) Sinterprodukt von a	51
Abbildung 27	EPD mit a) Kupferleitlack und b) Silberleitlack.....	53
Abbildung 28	Stumpf mit Silberleitlack und Wachskragen.....	54
Abbildung 29	3d_97.....	55

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 30	a) 3d_20 b) 3d_56 c) 3d_57	59
Abbildung 31	3d_69.....	60
Abbildung 32	3d_71.....	60
Abbildung 33	a) 3d_128 und b) 3d_127 vollverblendet mit Vita VM9	61
Abbildung 34	Ergebnisse mit 0,1g Butvar B98	61
Abbildung 35	exemplarischer Spalt unter weicher EPB mit Suspension S20.....	62
Abbildung 36	große Wandstärke bei S29	63
Abbildung 37	3d_235 erste Abscheidung mit Cellulose.....	64
Abbildung 38	S37 EPD vor und nach der Reinigung mit 96% Ethanol	65
Abbildung 39	EPD mit 6,0g Tulopur	66
Abbildung 40	3d_142.....	68
Abbildung 41	Multilayer mit 14 Schichten (3d_208).....	69
Abbildung 42	erste Rissreparatur	70
Abbildung 43	Blasenreparatur	70
Abbildung 44	3d_317 zervikal reparierter Riss	71
Abbildung 45	3d_288.....	73
Abbildung 46	3d_54.....	73
Abbildung 47	Abscheidung mit PearlCeram als Isolierung	74
Abbildung 48	3d_282.....	75
Abbildung 49	DSV FT5_1	77
Abbildung 50	Übersichtsschema DSV	78
Abbildung 51	a) Versuch nach ISO 9693-2 b) FT1 vs. FT5.....	82
Abbildung 52	a) 3-schichtig, b) 14-schichtig, c) porös	83
Abbildung 53	3d_167 a) nach Abscheidung B) nach Schliff und Politur	84
Abbildung 54	3d_167 a) 5x vergrößert b) 100x vergrößert.....	84
Abbildung 55	Bruchfläche FT1	85
Abbildung 56	Bruchfläche FT5	86

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Vergleich Haushaltsporzellan und Dentalkeramik in Gewichtsprozent nach Caesar/Ernst.....	4
Tabelle 2	Chippingraten aus "Vollkeramik auf einen Blick" AG Keramik [3]	10
Tabelle 3	elektrophoretische Einflussfaktoren	21
Tabelle 4	ZrO ₂ und Al ₂ O ₃ - Eigenschaften.....	23
Tabelle 5	Sinterempirieführungskurve (Ordinate in °C und Abszisse in h)..	29
Tabelle 6	Übersichtstabelle S1 – S9.....	32
Tabelle 7	Übersichtstabelle P1 – P7.....	33
Tabelle 8	Übersichtstabelle FT1 – FT6.....	33
Tabelle 9	Brennführungstabelle für Verblendkeramiken.....	34
Tabelle 10	Übersichtstabelle DT1 - DT4.....	37
Tabelle 11	untersuchte Einflussfaktoren.....	47
Tabelle 12	Übersicht Stumpfmaterialien.....	49
Tabelle 13	Sinterschrumpfungswerte	50
Tabelle 14	Größenvergleich monolithisch, 3 Schichten und 14 Schichten	51
Tabelle 15	Dichtemessung poröser 3D-Strukturen.....	66
Tabelle 16	Ergebnisse DSV in MPa	79
Tabelle 17	Verbundfestigkeit DSV der FT-Serie.....	80
Tabelle 18	Weibull - Festigkeit FT-Serie.....	80
Tabelle 19	Rauheit FT-Serie	81
Tabelle 20	Chippingraten – Auszug aus [3].....	88
Tabelle 21	EPD-Eignung von Stumpfmaterialien.....	89
Tabelle 22	EPD-Eignung von Leitlacken	90
Tabelle 23	EPD-Eignung von verschiedenen Gegenelektroden.....	91
Tabelle 24	EPD-Eignung verschiedener Isolierungen	91
Tabelle 25	EPD-Eignung Benzoesäure in unterschiedlichen Konzentrationen ..	92
Tabelle 26	EPD-Einfluss verschiedener Bindemittel.....	93
Tabelle 27	EPD-Einfluss weiterer Parameter	94
Tabelle 28	verwendete Geräte	XVII
Tabelle 29	verwendete Materialien.....	XVIII
Tabelle 30	Übersicht Suspensionen	XIX
Tabelle 31	EPD - Übersichtstabelle.....	XX

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
bzw.	beziehungsweise
CAD/CAM	Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing
Ce-ZrO ₂	Ceroxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
cm	Zentimeter
DSV	Druck-Scher-Versuch
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPD	ElectroPhoretic Deposition
Gew.-%	Gewichtsprozent
HIP	Hot Isostatic Pressed
kN	Kilonewton
kV	Kilovolt
min	Minute
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
mN	Millinewton
mN/s	Millinewton pro Sekunde
MPa	Megapascal
N	Newton
nm	Nanometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiO ₂	Siliziumdioxid
U/min	Umdrehung pro Minute
USA	United States of America
V	Volt
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
YTZP	Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal
YTZPA	Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal – Alumina toughened
3Y-TZP	3% Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal
8Y-TZP	8% Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ZrSi	Zirkoniumsilicid
ZrSiO ₄	Zirkoniumsilikat
°C	Grad Celsius

KURZFASSUNG

Eine gesunde, ausgewogene Lebensweise und ein gutes soziales Standing sind bedingt durch funktionsfähigen, höchästhetischen Zahnersatz. Auch das steigende Bewusstsein für den eigenen Körper erhöht die Forderungen der Patienten nach höchästhetischem und metallfreiem Zahnersatz.

Aktuell wird die vollkeramische Versorgung durch CAD/CAM basierte Fertigung von Monolithen und Gerüsten, die nachfolgend mit einer Verblendkeramik individualisiert werden müssen, erreicht.

Es kommt immer noch zu Chipping und Gerüstfrakturen. Um dem entgegenzuwirken, hat sich diese Arbeit damit befasst, monolithische und hierarchisch geschichtete Käppchen unter Verwendung der Elektrophorese herzustellen und zu untersuchen. Es wurden verschiedene Setups mit individuellen Parametern erstellt, bei denen unterschiedliche Suspensionen zum Einsatz kamen. Es war dadurch möglich Monolithe, zu denen auch gesteuert poröse Käppchen zählen, aus verschiedenen Suspensionen zu produzieren. Anschließend wurden hierarchische Käppchen elektrophoretisch erzeugt, deren jeweilige Innen- bzw. Außenschicht auf die weitere strukturelle Funktion, wie zum Beispiel das adhäsive Befestigen zum Zahn oder ein verbesserter Haftverbund zur Verblendkeramik, abgestimmt wurde. Für die Suspensionen kamen nanoskalige Oxidkeramikpulver (Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid) zum Einsatz. Diese wurden mit absolutem Ethanol und Benzoesäure dispergiert. Teilweise wurden verschiedene Zusätze und Binder wie Butvar B 98, Tulopur 4000 oder Optapix PAF 46 hinzugefügt.

Unter Anwendung der Nanoindentation konnte eine literaturbeschriebene Festigkeit des elektrophoretisch erzeugten Zirkongerüstes belegt werden. Es konnte ein druckknopfartiger Verbund von Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid nach dem Sintern im Rasterelektronenmikroskop beschrieben werden. Die einzelnen hierarchischen Schichten waren fest mit einander verbunden und es kam zu keinen strukturellen Trennungen bzw. Ablösungen der jeweiligen Schichten.

Ein gesteigerter Haftverbund von 37,1 % von Zirkoniumdioxidgerüst und Verblendkeramik konnte unter Durchführung eines Druck-Scher-Versuches nachgewiesen werden. Der Test nach ISO 9693-2 belegt, dass unter Anwendung

KURZFASSUNG

des neuentwickelten Bonders zuerst die Verblendkeramik nachgibt, während der Haftverbund noch intakt ist.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine hierarchische Strukturierung von dreidimensionalen Gerüstkeramiken möglich und umsetzbar ist. Modifizierte Schichten von Oxidkeramiken sind an ihrer Oberfläche ätzbar und sorgen somit für einen besseren Haftverbund zum Zahn und einer festeren Verbindung zur Verblendung. Auch die Einlagerung von Poren in die Gerüstkeramik konnte in Ansätzen gezeigt werden.

ABSTRACT

ABSTRACT

A healthy, balanced way of life and well positioned social standing are both based on functional, high esthetic dental prosthesis. Even the raising awareness of the own body increases the patients request for high esthetic and crowns and bridges, which are free of alloys.

The most popular possibility of all-ceramic dental care is the CAD/CAM-method. Monoliths and framework for dental covering are the products of this technology. Literature gives us a reference for the problem, called chipping and framework fracture.

This work is based on the possibility of producing monolithic and hierachically structured frameworks, which were realized with Electrophoretic Deposition. Different setups were introduced with individual parameters and different suspensions. Caused on this, it was possible to produce monolithic dense and controlled porous frameworks. Afterwards 3D-frameworks with different hierarchical levels were investigated. The inner and outer layers were coordinated with their following function (for example the adhesiv cementation on a teeth or the increasing bond to the covering feldspar ceramic). Nanoscaled oxyd ceramic (circonia and alumina) powder were used for the suspensions. They were dispersed in absolut ethanol and added with benzoic acid. Sometimes additives like Butvar B 98, Optapix PAF 46 and Tulopur 4000 were used.

With the use of a nanoindenter it was documented, that the hardness of electrophoretic deposited circonia is as high as it is mentioned in the literature. In the REM could be found a special bonding like a press button between circonia an alumina after sintering. All hierarchically structures were straight bonded to each other. No cracks between the layers could be observed.

With the results of pressure-shear-trials an increased bonding toughness of +37.1 % could be proved between the circonia framework and the added ceramic feldspar layer. The testing in the dependence on ISO 9693-2 had shown, that there is a delamination between the feldspar ceramic itself, while the bonding is still intact. So, it was demonstrated, that hierarchically structuring of dental frameworks with nanoscaled circonia and alumina powder by using the epd technic is possible and realizable. Modified oxyd ceramic layers are on one hand etchable for a better

ABSTRACT

framework-teeth-bonding and on the other hand for an increased toughness between framework and the feldspar ceramic layer. Even the inclusion of controlled pores in the framework could be shown.

1 EINLEITUNG

Nach wie vor ist es nicht möglich Zahnschmelz oder Dentin nachwachsen zu lassen. Ist der Zahn einmal beschädigt, beispielsweise durch eine bakterielle Infektion wie der Karies, kann er nicht regeneriert werden. Tertiärdentin wird auf verschiedenste Reize hin gebildet, um die Zahnpulpa zu schützen [1, 2]. Dabei zieht sich die Pulpa in Richtung Wurzelspitze zurück. Um größere Defekte zu beheben, sind Kronen und Brücken indiziert.

Das Bewusstsein in der Bevölkerung für ästhetischere und körperverträglichere Materialien wächst zunehmend. Daher hat sich das durch einen Zusatz von Yttriumoxyd in der tetragonalen Phase stabilisierte Zirkoniumdioxid als Substitut für metallgetragene Dentalstrukturen durchgesetzt.

Ursächlich dafür sind Forderungen von Patienten und Behandlern nach ästhetischem und langlebigem Zahnersatz.

In der Zahnmedizin ist es eine besondere Herausforderung diesen Zahnersatz ästhetisch hochwertig und im Auge des Patienten unsichtbar zu gestalten. Dies ist der Grund, weshalb Zahnersatz aus Dentallegierungen in der Ausdehnung reduziert und zahnfarben verblendet wird. Außerdem können die verwendeten Legierungen mit ihren Bestandteilen zu lokalen oder zu allgemein allergischen Reaktionen führen. Dies kann sogar zu einer Beeinträchtigung des gesamten Allgemeinbefindens führen. Vollkeramik bezeichnet in der Zahnmedizin ein Material oder Materialverbund für ausschließlich aus Keramik bestehendem Zahnersatz [3]. Da monolithische Vollkeramiken wie Zirkoniumdioxid ästhetische Defizite besitzen, werden auch diese in ihrem Volumen reduziert und mit Verblendkeramiken aufgebaut. Keramische Verblendmassen halten auf Zirkoniumdioxidgerüsten nur bedingt, da es keinen chemischen, sondern nur einen retentiven Verbund durch das Aufschumpfen gibt [3, 4].

Die Folge einer rein mechanischen Haftung kann das Chipping oder die vollständige Delamination der Verblendung sein [3, 5]. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, könnte die Schaffung von Schichtstrukturen in dem Gerüst sein, wobei jeder Schicht eine eigene Aufgabe zukommt. Als Vorbild dafür dient der natürliche Zahn, der mit Schmelz, Dentin und Zement ebenfalls hierarchisch unterschiedlich strukturierte Schichten aufweist. Dieses Vorbild war die Antriebskraft für die

EINLEITUNG

vorliegende Arbeit. Es wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem es möglich ist unter Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung (ElectroPhoretic Deposition = EPD) dreidimensionale keramische Strukturen herzustellen. Durch eine hierarchische Strukturierung ist es technisch möglich den Verbund zur Verblendkeramik zu verbessern. Zur Bewertung dieser Verbundzone wurde die Verbundfestigkeit geprüft. Dazu wurde ein (zahn-)technisch verwertbares dreidimensionales Käppchen hergestellt. Dabei bildet Zirkoniumdioxid das Grundgerüst, die Backbone Struktur. Die oberflächliche Schicht wurde so modifiziert, dass die Verblendkeramik als Folge eines gesteigerten Haftverbundes besser und dauerhafter halten kann. Durch eine mögliche Ätzbarkeit innenliegender Strukturen, kann auch dort, unter anderem durch die Vergrößerung der Oberfläche, der Haftverbund zum Zahn hin gesteigert werden.

Im Rahmen des DFG-Projektes 1420 „Biomimetic Materials Research: Functionality By Hierarchical Structuring Of Materials“ ist es Aufgabe der vorliegenden Arbeit ein technisch verwertbares, vollkeramisches Käppchen herzustellen. Zusätzlich sollte eine oberflächliche Schicht im Hinblick auf eine Verbesserung des Haftverbundes zur Verblendkeramik entwickelt werden.

2 LITERATURÜBERSICHT

Keramik ist ein weitgefasster Begriff und bezeichnet seinem griechischen Ursprung nach mit „keramos“ unter anderem die Töpfererde, den Ziegel und die Tongefäße [6, 7]. Mit dem Wort werden sowohl die technische Herstellung als auch die Produkte von gebrannten tonhaltigen Ausgangsmassen beschrieben. Bereits mehr als tausend Jahre vor Beginn der Zeitrechnung nach Christus lassen sich archäologische Funde auf die Anfänge der Keramik datieren. Auch wenn in der Geschichte belegt ist, dass es schon frühzeitige Versuche gab, verloren gegangene Zähne, zum Beispiel durch Verdrahtung von Elfenbein, zu ersetzen [8], kann man erst seit circa 100 Jahren von einer Dentalkeramik sprechen, welche Zähne in Natur und Funktion zu ersetzen vermag [9]. Um 1940 wurden dentale Keramiken aus Porzellan entwickelt und das Vakuumbrennverfahren angewendet, um erste vakuumgebrannte Prothesenzähne herzustellen. Die Geschichte der Dentalkeramiken wird in der Fachliteratur ausführlich thematisiert [6, 7, 9].

2.1 Einteilung der Keramiken

Es wird zwischen Grob- und Feinkeramik unterschieden. Erstere findet sich als Baukeramik wieder, während die zweite überwiegend in einem ergänzenden Brand mit einer Glasur versehen wird. Dentalkeramiken werden zu den Feinkeramiken gezählt [6]. Die Grundstoffe von dentaler und industrieller Keramik sind mit Feldspat, Quarz und Kaolin recht ähnlich. Wobei Kaolin im dentalkeramischen Bereich eher gering bis gar nicht vorkommt. Abbildung 1 zeigt in einer Übersicht eines Dreistoffsystems die Einordnung von Dentalkeramiken.

LITERATURÜBERSICHT

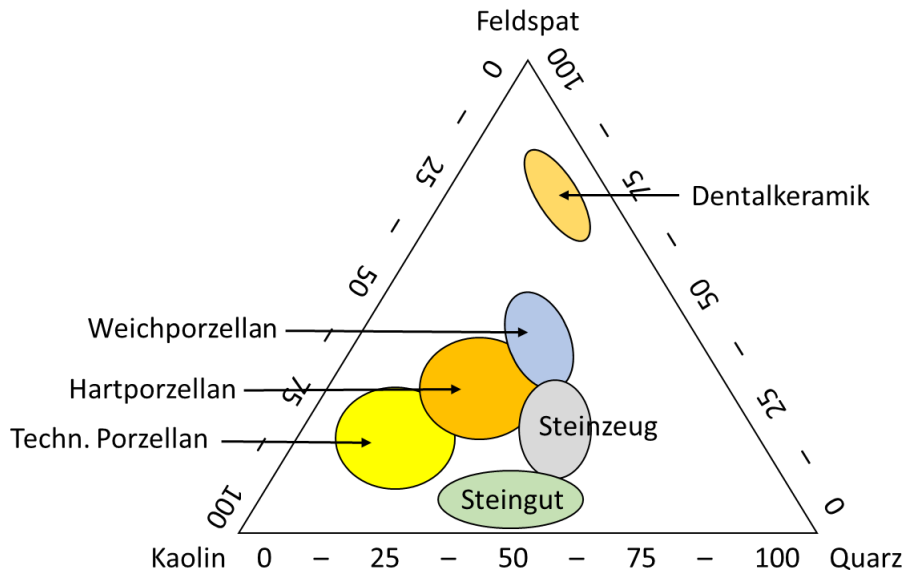


Abbildung 1 Dreistoffsystem Keramik nach G.Gehre [6]

Mit der Bezeichnung „Porzellanzahn“ werden im Allgemeinen Keramikzähne beschrieben. Diese Bezeichnung ist jedoch nicht korrekt, da bereits die Grundzusammensetzung stark differiert, wie Tabelle 1 belegt.

Tabelle 1 Vergleich Haushaltsporzellan und Dentalkeramik in Gewichtsprozent nach Caesar/Ernst

	Feldspat	Quarz	Kaolin
Haushaltsporzellan	10 - 30	15 - 35	40 - 70
Dentalkeramik	70 - 80	10 - 30	0 - 5

Die Einteilung von Dentalkeramiken kann nach Herstellungsverfahren oder nach Anwendungsbereichen gegliedert werden. Möchte man sich die Chemie der Keramiken näher betrachten, ist die Einteilung nach werkstoffkundlicher Zusammensetzung von Interesse. Hier lassen sich silikatkeramische und oxidkeramische Werkstoffe voneinander grob differenzieren. Zu den silikatkeramischen Werkstoffen zählen die Feldspatkeramik, die Leuzitkeramik, die Lithiumdisilikatkeramik und die Fluoro-Apatit-Keramik. Zu den Oxidkeramiken zählen das glasinfiltrierte Aluminiumoxid, das glasinfiltrierte Magnesium-Aluminium-Spinell, das glasinfiltrierte Zirkoniumdioxid, das dichtgesinterte Aluminiumoxid und

LITERATURÜBERSICHT

das dichtgesinterte Zirkoniumdioxid [10, 11]. Der Hauptunterschied liegt in der Struktur. Man unterscheidet somit Gläser und Kristalle.

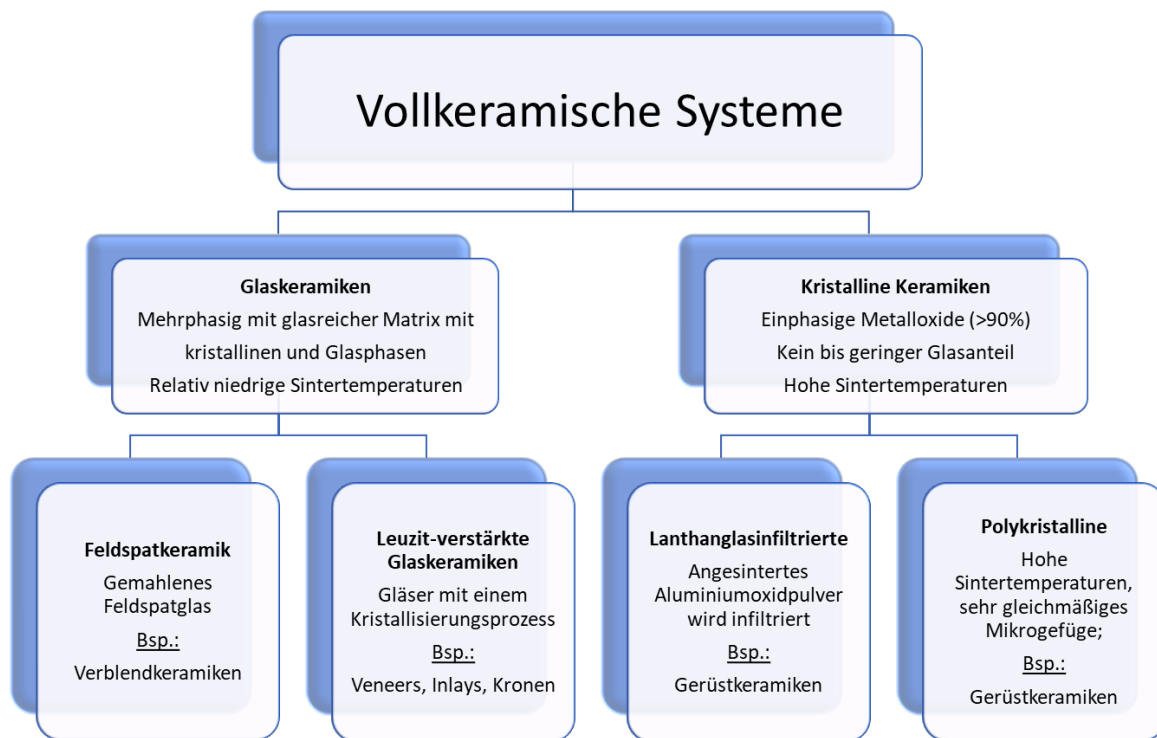


Abbildung 2 Vollkeramische Systeme in Anlehnung an P.Pospiech [12]

2.1.1 Glaskeramiken

Bei Alumosilikatkeramik handelt es sich um natürliche oder synthetische Feldspat-Glasmatrix, in der Kristalle eingelagert sind. Sie bestehen klassisch aus Feldspat (Kalium-, Natrium- oder Kalzium-Alumosilikat), Quarz und Kaolin. In Ihrer Glasphase sind weniger als 20% Leuzitkristalle eingelagert. Aufgrund ihrer hervorragenden Ästhetik finden sie Verwendung als Verblendungen, Inlays, Onlays, Teilkronen und Veneers.

2.1.1.1 Feldspatkeramik

Es handelt sich hier um die eigentliche Verblendkeramik. Aus ihr wurden früher auch die auf Platinfole geschichteten Jacketkronen hergestellt. Beim Sintern entstehen Leuzitkristalle, welche die Endfestigkeit erhöhen und gleichzeitig die Glasphase trüben. Der Verbund zum Gerüst (Keramik oder Legierung) ist für die Stabilität verantwortlich. Seit 2013 gibt es auch Zirkoniumdioxid verstärkte Lithiumdisilikatkeramiken, die eine längere Lebensdauer erwarten lassen als reine Lithiumdisilikatkeramiken [12].

2.1.1.2 Leuzit-verstärkte Glaskeramik

Sie besteht anfänglich aus einer Glasphase und ist der Feldspatkeramik sehr ähnlich. Ein gesteuerter, thermischer Prozess ist für die sekundäre Ausbildung einer kristallinen, die Stabilität erhöhenden Struktur verantwortlich. Ein Anwendungsbereich ist die Presskeramik. Einige Hersteller ergänzen die Glasphase durch einen erhöhten Leuzitgehalt. Durch die Einführung von Lithiumdisilikatkeramiken Ende der 1990iger Jahre war auch die Herstellung kleinerer metallfreier Brücken möglich.

2.1.2 Kristalline Keramiken

Kristalline Keramiken sind einphasig, sehr opak und dienen als Gerüstmaterialien, Implantate und Abutments.

Im Gegensatz zur Glaskeramik zeichnet sich die kristalline Keramik dadurch aus, dass ihre Grundstruktur durch eine elementare Gitterzelle beschrieben werden kann.

2.1.2.1 Glasinfiltrierte Oxidkeramik

Mit den In-Ceram Keramiken (Firma Vita Zahnfabrik Bad Säckingen) wurden sogenannte Hartkernkeramiken etabliert. Mit ihnen war es möglich geworden auch Seitenzähne vollkeramisch zu versorgen. Es wird ein poröses Oxidgrundgerüst mit einem Lanthanglas (20-25% des Endgerüsts [10]) infiltriert. Das dafür benötigte Gerüst wird entweder aus einem Schlicker [13] oder mit Hilfe CAD/CAM (Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing) hergestellt. Die fertigen Gerüste müssen alle samt keramisch verblendet werden.

2.1.2.2 Polykristalline Oxidkeramik

Wenn von Hochleistungskeramiken die Rede ist, dann sind damit Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Zirkoniumdioxid (ZrO_2) gemeint. Sie sind strukturell homogen und kristallin. Reine Oxidkeramiken werden zumeist aus präfabrizierten Blöcken gefräst (CAD/CAM-Technik).

Zirkoniumdioxid hat eine sehr feine Korngröße von rund 500nm und ist erst durch die Zugabe von Ceroxid oder Yttriumoxid technisch verarbeitbar, da somit die tetragonale Hochtemperaturphase auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden kann [7]. Aufgrund seiner besonderen mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Biegefestigkeit von 900 bis 1200 MPa, hat Zirkoniumdioxid bereits 1975 den Namen „Keramischer Stahl“ erhalten [14]. Wie die Glaskeramiken, haben auch die Oxidkeramiken je nach Zusätzen eine Sinterschrumpfung. Bei den Oxidkeramiken beträgt diese 20 bis 30%. Um schrumpfungsfreie Gerüste zu erhalten, wurde Zirkonsilikat entwickelt. Die Sinterschrumpfung von Zirkoniumdioxid wird durch eine parallel stattfindende Expansion bei der Oxidation von ZrSi_2 zu ZrSiO_4 und SiO_2 kompensiert [10]. Zahntechnische Gerüste lassen sich auch aus Gemischen von Oxidkeramiken im Tauchverfahren (WolCeram [15]) herstellen. Auch polykristalline Oxidkeramiken müssen aufgrund ihrer Opazität keramisch verblendet werden, um ein ästhetisches Ergebnis zu erreichen.

Der Weißling ist ein vorgesinterter Zirkoniumdioxid-Rohling. Somit verfügt er über eine ausreichende Eigenfestigkeit für die CAD/CAM-Technik, da sich die

LITERATURÜBERSICHT

organischen Presshilfsmittel bei der thermischen Vorbehandlung verflüchtigt haben. Bei diesem Schritt hat der Rohling eine erste Sinterschrumpfung von 5% erfahren. Somit verbleibt eine lineare Sinterschrumpfung von 20%.

Gehiptes (HIP = Hot Isostatic Pressed) Zirkoniumdioxid muss unter Wasserkühlung mit diamantierten Schleifern bearbeitet werden, da es bereits durchgesintert und somit sehr hart ist. Ein abschließendes Sintern nach dem Herausschleifen entfällt [9].

2.2 Verblendung von Zirkoniumdioxidgerüsten

Sowohl Behandler als auch Patienten schätzen vollkeramische Versorgungen nicht zuletzt wegen der hohen Biokompatibilität, sondern auch wegen ihrer Ästhetik [11, 12, 16]. Vollkeramik bezeichnet in der Zahnmedizin ein Material oder einen Materialverbund für ausschließlich aus Keramik bestehendem Zahnersatz [3]. Keramiken im Allgemeinen sollen einen nahezu unsichtbaren Übergang von der Restauration zum natürlichen Zahn ermöglichen. Unter dem steten Einfluss von Temperaturwechsel, Bakterien, chemischen und mechanischen Belastungen soll der vollkeramische Zahnersatz temperaturstabil, chemisch inert und abrasionsfest sein [11]. Keramik ist ein sehr guter Wärmeisolator und schützt die vitale Pulpa vor thermischer Irritation. Die ersten Vollkeramiken aus dem Zirkoniumdioxidbereich waren opak. [3]. Da der menschliche Zahn jedoch vielfältige farbliche Variationen besitzt, müssen die Gerüste individuell verblendet werden, um dem natürlichen Vorbild gerecht zu werden. Dafür werden auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) des Gerüstes abgestimmte Verblendkeramiken eingesetzt [17]. Diese werden für jeden Patienten individuell vom Zahntechniker mit einem Pinsel auf das Gerüst aufgetragen und im Keramikofen gebrannt.

Im klinischen Alltag sind subjektiv zunehmend mehr Patienten mit stressbedingten Parafunktionen anzutreffen. Wenn diese dann mit monolithischen Oxidkeramiken vorwiegend im Seitenzahnbereich versorgt und nach okklusaler Adaptation nicht ausreichend poliert wurden, führen diese im antagonistischen Bereich zu Substanzverlusten an den natürlichen Zähnen [18]. Somit ist das Verblenden mit

LITERATURÜBERSICHT

einer Feldspatkeramik nicht nur ästhetisch, sondern auch funktionell sinnvoll. Dies unter der Maßgabe, dass die Patienten keinen ausgeprägten Bruxismus haben.

2.2.1 Verbund von Gerüst- und Verblendkeramik

Mit dem ästhetischen Vorteil einer Keramikverblendung wird der mögliche Nachteil einer Verbundzone akzeptiert [17]. Bei einem verblendeten Metallgerüst hält die keramische Verblendung über die Ionenbindung der Silizium-Sauerstoffbrücke zu den oxidierten Metallanteilen der Legierung (Oxidbildner) [9]. Zieht sich das Gerüst nach einer thermischen Behandlung, wie dem Brand, stärker zusammen als die Verblendkeramik, dann treten Druckspannungen auf. Das kann zum Absprengen der Verblendkeramik in kleinen Schuppen führen [6, 7]. Zugspannungen entstehen, wenn sich das Gerüst weniger zusammenzieht, also weniger schrumpft, als die Verblendkeramik. In diesem Fall entstehen Haarrisse in der Verblendung [6, 7]. In der Grenzfläche zwischen einer Oxidkeramik wie Zirkoniumdioxid und der Feldspatverblendung besteht jedoch kein nachgewiesener chemischer Verbund. Die Verblendung hält einzig durch das Aufschrumpfen der Verblendmasse auf das Gerüst und durch mechanische Mikroretentionen [19]. Das Aufschrumpfen wird durch einen minimal kleineren WAK der Verblendkeramik im Vergleich zum Gerüst erreicht [6, 7, 9].

Nach dem gleichen Prinzip arbeiten sogenannte Bondingsysteme. Diese bestehen zum Großteil aus Glaskeramiken, die mit einer circa 50°C höheren Temperatur, als der Temperatur des ersten Dentinbrandes, auf die Oberfläche aufgebrannt werden. Es gibt in diesem Fall keinen nachgewiesenen chemischen Verbund zwischen Zirkoniumdioxid und der Verblendkeramik. Es gibt zwar Untersuchungen dahingehend, dass es einen chemischen Verbund geben müsste, da es sich sowohl bei dem Gerüst als auch bei dem Verblendmaterial um Metalloxide handelt [20, 21]. Der Beweis dafür steht noch aus.

Es wird auch ein Haftverbund durch Diffusionsprozesse bei dem Verbund von Verblendkeramik zum Zirkoniumdioxidgerüst in der Literatur diskutiert. Dies wurde jedoch widerlegt [22]. Die Feinabstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Gerüst- und Verblendkeramik ist im vollkeramischen System noch wichtiger als

LITERATURÜBERSICHT

im Metall-Keramik-Verbund. Hier auftretende Druck- oder Zugspannungen können aufgrund der materialspezifischen Sprödigkeit nicht durch elastische Eigenschaften, wie sie bei Legierungen vorhanden sind, ausgeglichen werden. Durch das starre Verhalten der Gerüstkeramik kommt es bei nicht optimaler Abstimmung der WAK-Werte zur Rissbildung und oder zu Abplatzungen [17].

Chipping ist das kohäsive Versagen der Verblendkeramik. Delaminieren ist das adhäsive Versagen der Verblendkeramik. Verschiedene Studien belegen, dass das Chipping immer noch ein Problem in der Dentalwelt ist. Absolute Misserfolge, bei denen das Gerüst frakturierte, wurden nicht festgestellt [3, 23-25]. Die höchsten Chippingraten mit 19 bis 32% in den ersten drei bis zehn Jahren wurden von Böhmicke et al. angegeben [26].

Tabelle 2 Chippingraten aus "Vollkeramik auf einen Blick" AG Keramik [3]

Art der Versorgung	Beobachtung.-dauer	Komplikationen	observ. Einheiten	Autoren
Inlaybrücke	5	9% Chipping	30	Kern, Chaar
3 gl. Brücke	3	9,5% Chipping	21	Edelhoff
3-4 gl. Brücken	7	12% Chipping	99	Rinke
3-4 gl. Brücken	4	13% Chipping	24	Wolfart
3-6 gl. Brücken	3	10% Chipping	21	Edelhoff
3 gl. Brücke	5	11% Chipping	20	Raigrodski
3-4 gl. Brücken	5	24% Chipping (8von33)	33	Burke

Eine anatoforme Gerüstgestaltung und eine ideale Anpassung des WAKs beider Keramiken aufeinander, können ein Chipping immer noch nicht verhindern. Klinisch werden die Patienten in jährlichen Recalls befundet und etwaige Misserfolge dokumentiert. Dabei wird in Einzelkronen im Front-, Prämolaren- und Molaren-Bereich unterschieden. Bei Brücken werden in der Regel Seitenzahnrestaurationen von drei- oder viergliedrigen Brücken untersucht. Zur genaueren Differenzierung wird weiterführend unterschieden in Inlaybrücken, Implantat getragene Brücken und Hybridbrücken.

LITERATURÜBERSICHT

Zur Lösung des Problems der Verbundfestigkeit von Zirkoniumdioxid und der Verblendkeramik werden verschiedene Ansätze beschrieben. Eines ist der Washbrand, der als dünne, wässrige Keramikpulverschicht appliziert und bei 50°C über der Temperatur des ersten Dentinbrandes durchgeführt wird. Es sind verschiedene Bondingsysteme auf dem Markt verfügbar, die in ihrer Mehrzahl Glaskeramiken sind, mit einem Pinsel appliziert oder mit Druckluft aufgesprüht und ebenfalls bei der Temperatur des Washbrandes aufgebrannt werden. Ihnen ist allen gemeinsam, dass sie erst im gehipten oder durchgesinterten Zustand des Gerüsts aufgetragen und in einem Extrabrand im Ofen verfestigt werden [27].

Werkstoffkundlich werden verschiedene Tests herangezogen. Der am weitesten verbreitete und aus der Metallkeramik stammende Test ist der SCHWICKERATH-Test von 1983. Inzwischen gibt es auch an Vollkeramiken adaptierte ISO-Tests, ISO/DIS 9693-2:2016. Dieser Test ist auch unter den Bezeichnungen De-bonding- oder Crack-initiation-test bekannt. Bei diesem Test wird eine Verblendkeramik auf einen definierten Oxidkeramikträger aufgebrannt und einem Biegetest unterzogen. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, handelt es sich dabei um einen Test mit geometrischen Formen, welche scharfe Kanten und Ecken aufweisen. Jene sind für Keramiksysteme eher als ungeeignet einzustufen, weil dadurch ungleichmäßige Spannungen entstehen.

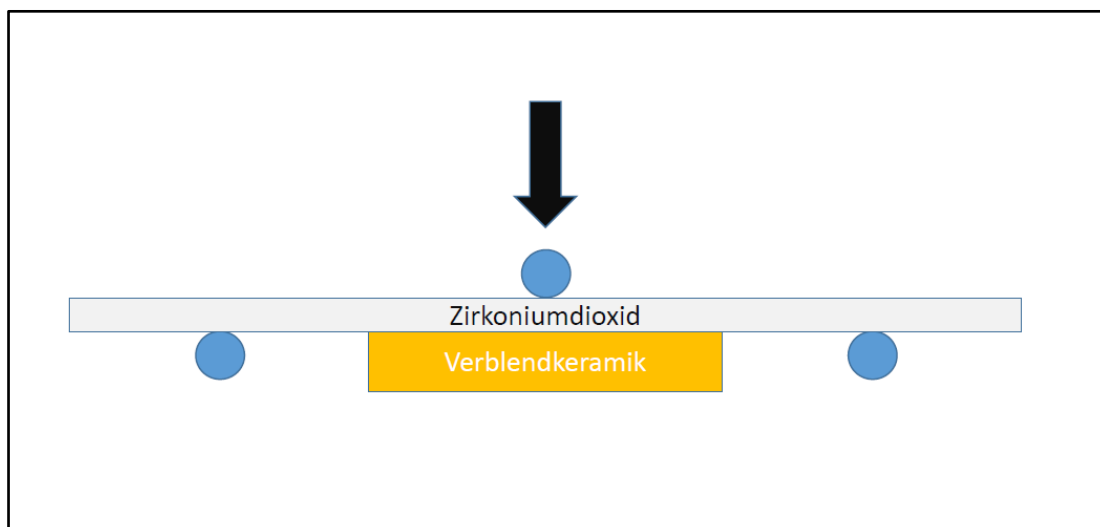


Abbildung 3 De-bonding- / Crack-initiation-test

LITERATURÜBERSICHT

Darüber hinaus gibt es noch weitere Tests zur Verbundprüfung, wie nach Schmitz-Schulmeyer, Marx und Voss, bei denen die aufgebrannte Verblendung abgeschert werden soll. Nach SCHMITZ-SCHULMEYER 1975 werden Metallwürfel auf einer Seite zur Hälfte verblendet und die andere Hälfte mit Epoxidharz aufgefüllt. Die Scherkraft setzt dann zwischen Metall und Epoxidharz an. Dieser Versuch wird auch für die Testung von Vollkeramiken verwendet [28]. Bei der Schertestung nach MARX 1988 wurde Zug bzw. Druck auf die Verblendung ausgeübt und somit nicht nur der Haftverbund, sondern auch die Eigenfestigkeit der Verblendung mitgetestet. In abgewandelter Form kam der Druck-Scher-Versuch in dieser Arbeit zum Einsatz. Die Druckprüfung nach VOSS von 1969 war für Metallkeramiksysteme definiert worden. Dieser Test ist jedoch nur bedingt aussagekräftig, da die Prüfkörper, vestibulär verblendete Frontzahnkronen, nur eingeschränkt reproduzierbar sind.

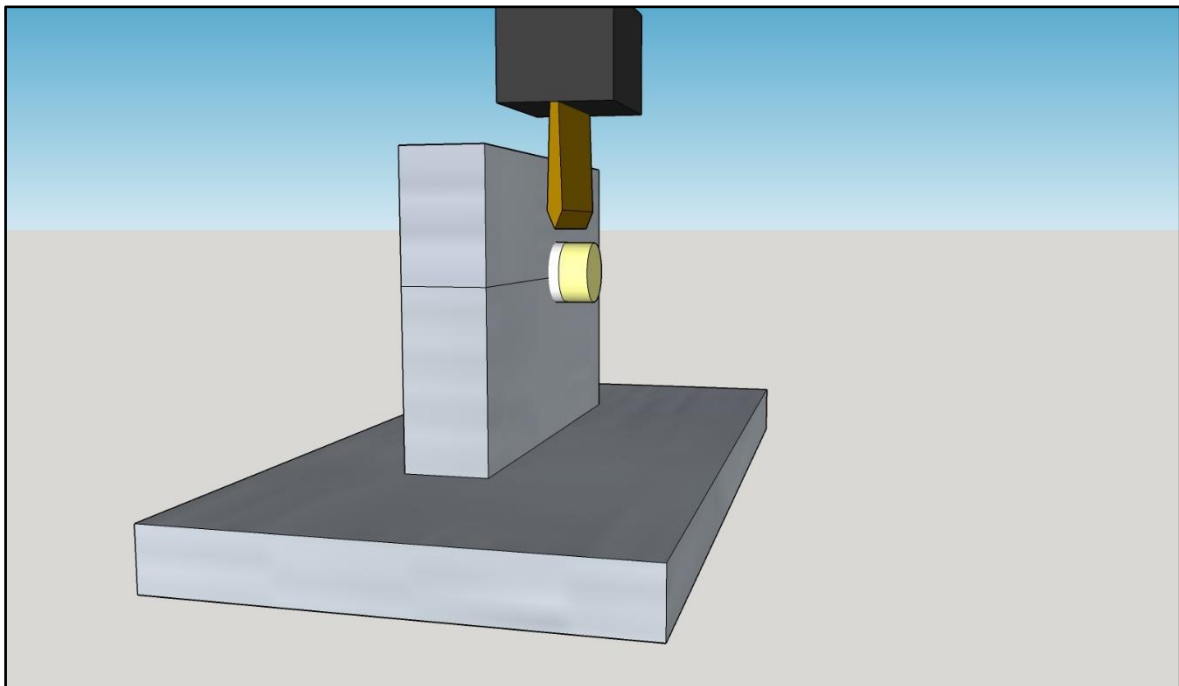


Abbildung 4 Druck-Scher-Versuch

2.3 Herstellungsverfahren für vollkeramischen Zahnersatz

Es gibt unterschiedliche Wege keramische Gerüste zu erhalten. Anfänglich wurden sogenannte Jacketkronen (1887 von C.H.Land) hergestellt, indem eine dünne Platinfolie auf einen Zahnstumpf adaptiert und die Keramik direkt darauf manuell modelliert wurde. Das Käppchen oder die Vollkrone konnten nach Vortrocknung abgenommen und im Keramikofen gebrannt werden [7]. Aus ihr modifiziert ging die Keramikmantelkrone (1930er von Brill & Lewin) hervor. Als wirtschaftliche Alternative zur Platinfolie wurde ein feuerfestes Stumpfmateriale (Hi - Ceram von der Firma Vita, Bad Säckingen, 1983) entwickelt. Dies ermöglichte, dass das Käppchen bzw. die Krone direkt auf dem Stumpf modelliert und beides zusammen im Keramikofen gebrannt werden konnte [7].

Im Weiteren wurden Gusstechniken, Presstechniken und Frästechniken entwickelt, um Vollkeramiken herstellen zu können. Bei Guss- und Pressverfahren wird ein Käppchen oder eine vollanatomische Krone in Wachs modelliert und mit phosphatgebundener Einbettmasse ummantelt. Das Wachsgerüst wird im Ausbrennofen rückstandslos ausgetrieben und verbrannt. Bei der Gusstechnik wird im Schleudergussverfahren die thermisch plastifizierte Keramik in die Hohlform geschleudert. Das Verfahren der Presskeramiken ist bis zum Ausbrennofen identisch. Anschließend wird hier hingegen ein thermisch plastifiziertes Keramikpellet unter Einwirkung von Hitze und Druck in die Hohlform gepresst [6]. Fräsverfahren ermöglichen das Herausschleifen eines keramischen Werkstückes aus einem vorgefertigten keramischen Block. Es gibt die Möglichkeit des Kopierfräsens, wobei ein vorher modelliertes Werkstück mit einer Sonde abgefahren bzw. abgetastet und direkt als Kopie aus einem Keramikblock herausgefräst wird. Die am weitesten verbreitete Variante der Frästechnik ist die CAD/CAM-Technik. Hier wird beispielsweise ein Zahnstumpf mechanisch oder optisch erfasst und digital dargestellt. Dies ermöglicht das freie Modellieren eines Käppchens oder einer Krone am Computer. Die generierten Daten werden an eine Fräseinheit übertragen, welche dann aus einem vorgefertigten Keramikblock das gewünschte Werkstück herausschleift. Im Anschluss erfolgt die Endsinterung, wenn es sich nicht um einen durchgesinterten Rohling handelt.

2.4 Elektrophoretische Abscheidung (EPD) von Keramiken

Das Prinzip der Elektrophorese wurde bereits 1808 von Reuss entdeckt. Unter dem Namen Elephant-Verfahren wurden durch Anwendung von Elektrophorese keramische Ziegel hergestellt. Auch Tassen und Schüsseln wurden auf diesem Wege der Massenproduktion zugeführt [29]. Die am weitesten verbreitete Anwendung ist in der Karosserieherstellung der Automobilindustrie zu finden. Sie dient hier der Hohlraumversiegelung, der Grundierung und der ersten Grundlackierung [30].

Auf Zirkoniumdioxid basierte Keramiken finden Anwendung in Zellen mit Feststoffelektrolyten, in Brennstoffzellen, in Sauerstoffsensoren, als thermische Isolatoren und als Biomaterialien für die orthopädische und dentale Anwendung [31, 32].

Keramische Abscheidung im Sinne der EPD ist durch die Wol-Ceram-Technik® bekannt geworden [15, 33, 34]. Das keramische Material wird direkt auf den Stumpf abgeschieden. Als Gegenelektrode wird eine Ringelektrode in das Suspensionsbehältnis getaucht. Durch diese Technik sollen gängige Übertragungsfehler, die u.a. durch Dublieren, Scannen oder Fräsen entstehen könnten, umgangen werden. Die reine Applikationszeit für ein Kappchen wird vom Hersteller mit 30 Sekunden und die gesamte Arbeitszeit mit maximal einer Viertelstunde angegeben. Es sind aber auch kleinere Brücken möglich. Bei dieser Anwendung werden Alumina und Zirconia in einer Flüssigkeit dispergiert.

Der Stumpf wird isoliert, in die Vorrichtung eingesetzt, an den Stromkreislauf angeschlossen und das entsprechende Programm gestartet. Das verwendete keramische Material ist In-Ceram-Classic® von der Firma Vita. Hier gibt es die Varianten Zirconia (Zirkoniumdioxid, 67% Al_2O_3 + 33% Ce-ZrO_2) und Alumina (Aluminiumoxid, 100% Al_2O_3). Klassisch wird der Keramikschlicker mit einem Pinsel oder durch Tauchen auf einen speziellen Stumpf appliziert und porös gesintert [13]. Im Nachgang wird dann Lanthanglas infiltriert. Bei dem Wol-Ceram-Verfahren ist das abgeschiedene Kappchen fest genug, um ohne den Stumpf gesintert zu werden. Daher werden auch keine Dublikatstümpfe benötigt.

Das CeHa White ECS® unterscheidet sich, wie in Abbildung 5 dargestellt, nur in der Verwendung eines Dubikatstumpfes vom dem voran gestellten System.

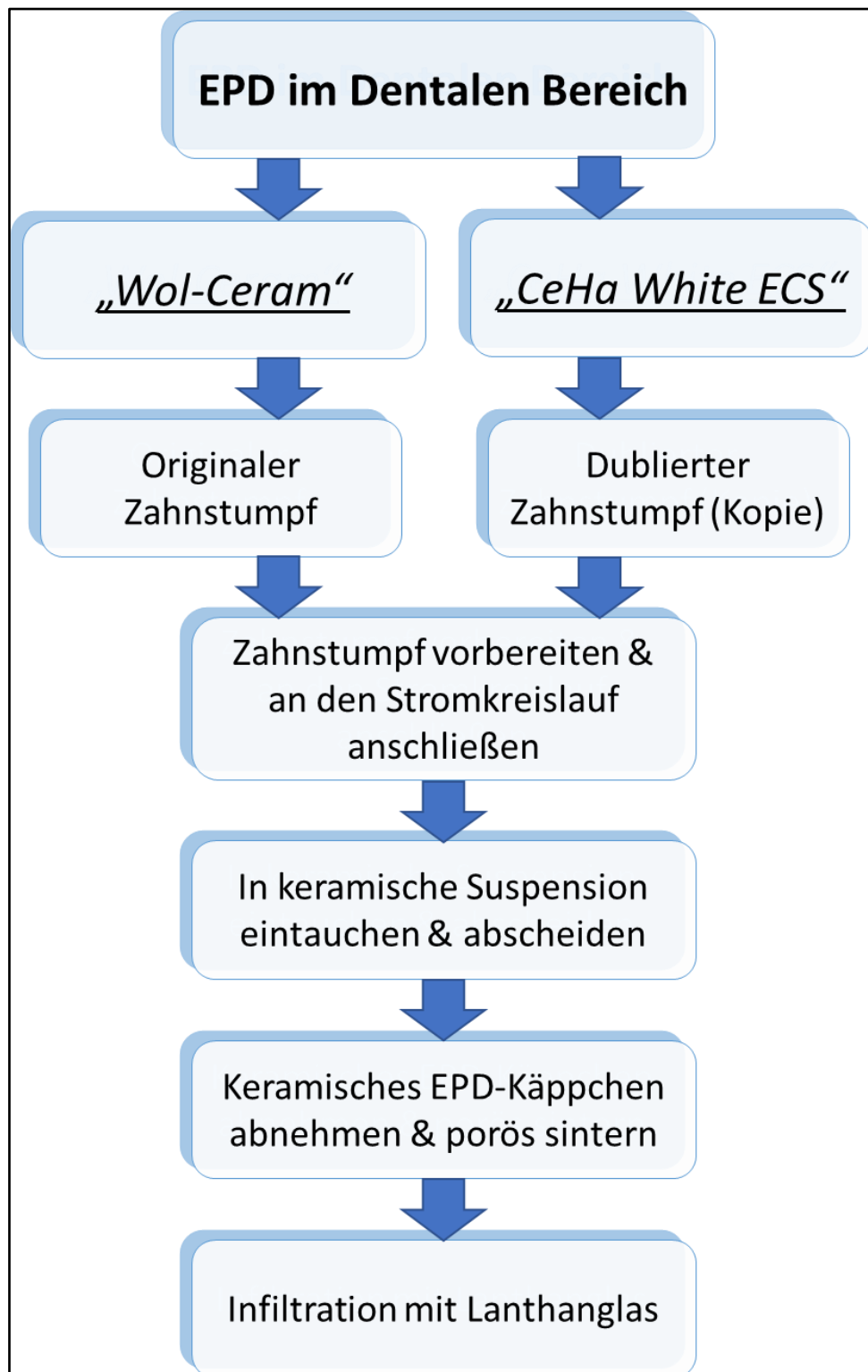


Abbildung 5 Dentale EPD-Systeme

2.4.1 2D monolithische Schichten

Im Rahmen weiterer Entwicklungen in Keramikbereich sind die Korngrößen von μm auf nm verkleinert worden und man hat nicht mehr nur Aluminiumoxid, sondern auch Zirkoniumdioxid für die Elektrophorese von Keramiken verwendet. Das immer feiner werdende Korn hat den Vorteil, dass es sich leichter Dispergieren lässt und länger in der Schwebe hält, ohne gleich aufgrund des Eigengewichts zum Boden zu sinken. Es gibt zwei Forschungsgruppen, die sich mit dem Nutzen der elektrophoretischen Abscheidung von Oxidkeramiken für dentale Zwecke befasst haben (Moritz et al. [35, 36] und Clasen et al. [37-39]).

Moritz et al. verwendeten als Grundlage für die EPD einen Zahnstumpf aus Gips. Dieser wurde mit einem Silberleitlack beschichtet und direkt als Abscheideelektrode verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus Platin. Es wurde Ethanol als Suspensionsmedium verwendet und mit Benzoesäure oder 4-Hydroxybenzoesäure dispergiert. Der Feststoffanteil betrug 50 bis 60 Gew.-%.

Für die Konstruktion eines Brückengerüsts wurde ein Stück Wachsdraht zwischen die beiden lückenbegrenzenden Stümpfe platziert. Um die Grünfestigkeit zu steigern wurden 2 Gew.-% Butvar B 98 der Suspension zugemischt. Der Stumpf wurde mit einem Acrylat (Optapix AC 95) isoliert, der unlöslich in Ethanol, aber löslich in Wasser ist. Die Sintertemperaturen betragen 1450°C für YTZPA (Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal – Alumina toughened) und 1500°C für YTZP (Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal). Die Temperaturen wurden teilweise herabgesenkt, um Porositäten für eine Glasinfiltration zu erhalten.

Die Präparationsformen der Zahnstümpfe entsprechen nicht den Anforderungen an die Versorgung mit vollkeramischem Zahnersatz [3]. Durch eine stärkere Konvergenz kann das abgeschiedene Material einfacher vom Stumpf gelöst werden. Auch sind die Übergänge der einzelnen Flächen zu scharfkantig und nicht keramikgerecht. Dadurch kann keine gleichmäßige Verblendung mehr erfolgen. Das gleiche gilt für das Brückenzwischenglied. Einerseits ist es innen hohl und andererseits muss die geforderte Verblendschichtstärke von 1mm überschritten werden. Aufgrund dessen, dass der Keramikverbinder innen hohl ist, wird auch die Konnektorenstärke unterschritten.

Clasen et al. [37-39] verwendeten eine wässrige Suspension und versuchten die Gasbildung durch Einsatz einer Membran zu minimieren. Um die Gründichte

LITERATURÜBERSICHT

heraufzusetzen, wurden Partikel unterschiedlicher Größe eingesetzt. Damit sollte die lineare Schrumpfung auf unter 10% verringert werden. Es kam Ce-ZrO₂ und ZrO₂ (92:8) zum Einsatz. Für die anodische Gestaltung wurde mitten in den Stumpf eine Anode platziert. Für das Modell war poröser Gips gewählt worden. Das abgeschiedene Keramikmaterial wurde direkt auf dem Stumpf getrocknet. Nach einer Aufheizrate auf 500°C in einem Ofen, wurde das Käppchen von dem Stumpf abgenommen. Als Ergebnis der Untersuchungen kam heraus, dass ein zwanzigminütiges Rühren der Suspension die Gründichte von 70 auf 74% steigert, und dass der Einsatz eines Ultraschallgerätes erst ab einer Beimengung von circa 5% Al₂O₃ einen positiven Effekt auf die Gründichte hat. Für eine optimierte Gründichte sind circa 20% Al₂O₃ notwendig. Es wurde keine Blasenbildung bei Anwendung des beschriebenen Setups berichtet.

Bei Betrachtung der Abbildungen in dem Artikel fallen ebenfalls konische Präparationsformen auf. Es wird nicht von einer gesonderten Behandlung des Stumpfes zur Vereinfachung des Abnahmeprozesses berichtet. Es kommen keine reinen Oxidkeramiken zum Einsatz, sondern nur Oxidkeramikgemische. Bei beiden Forschungsgruppen werden rein monolithische Strukturen hergestellt.

2.4.2 2D - EPD - monolithisch und Schichten

Im Rahmen des DFG-Projektes 1420 „Biomimetic Materials Research: Functionality By Hierarchical Structuring Of Materials“ stand die EPD als Methode im Mittelpunkt der Untersuchungen zur Herstellung von keramischen Bauteilen. C. Fleckenstein [40] hat dabei erste erfolgreiche Experimente zur Herstellung von Platten sowohl monolithisch als auch geschichtet durchgeführt.

Monolithen aus 3Y-TZP, 8Y-TZP und Alumina und Schichtsysteme in Kombination von 3Y-TZP mit 8Y-TZP und 3Y-TZP mit Alumina wurden elektrophoretisch hergestellt und untersucht. Poröse Keramikabscheidungen in Anlehnung an Moritz et al. [36] wurden ebenfalls hergestellt. Im Rasterelektronenmikroskop konnte eine besondere Verbindung von 3Y-TZP und Alumina optisch nachgewiesen werden. Es handelt sich um eine Art Druckknopfverbindung, welche die jeweiligen Schichten fest miteinander verbindet. Bei Schichten aus 3Y-TZP und 8Y-TZP kam es zu einer

LITERATURÜBERSICHT

Grenzbildung, also zu keinem festen Sinterverbund. Mittels Mikroindentermessung wurden sowohl monolithische 3Y-TZP- und 8Y-TZP-Proben, als auch Schichten aus ihnen untersucht. Analysen des Grenzbereiches von 3Y-TZP und Alumina standen jedoch noch aus.

2.5 Problemstellung

Der natürliche Zahn ist von Natur aus so angelegt, dass er ein Leben lang halten kann. Jedoch führen chemische, thermische und mechanische Einflüsse, auch in Verbindung mit mangelnder Mundhygiene mitunter dazu, dass der Zahn nachhaltig in seiner Struktur geschädigt wird. Da der Zahn nicht in der Lage ist sich selbst zu regenerieren, wird bei Restaurationen auf körperfremde Materialien zurückgegriffen [41].

Ist der Zahnschmelz so weit geschädigt, dass er komplett ersetzt werden muss, um den Zahn zu erhalten, wird für ihn ein Unikat in Form einer Krone hergestellt. Die klassische Guss- bzw. Verblendkrone wird mit ausbrennbarem Wachs modelliert, eingebettet und die Hohlform nach dem Ausbrennen mit einer flüssigen Legierung ausgegossen. Die Funktion des Kausystems wird dadurch wiederhergestellt. Der Metallglanz einer Legierung im Mund und die teilweise verfärbten Kronenränder führten zu dem allseitigen Wunsch nach metallfreien Versorgungen.

Zahnersatz aus Zirkoniumdioxid bietet eine gute Alternative zu den klassischen Varianten einer Vollguss- oder Metallkeramikkrone. Vollzirkon besitzt ein monochromes Erscheinungsbild. Deshalb hat man auch diese Versorgungsvariante wieder durch eine Verblendung mit Feldspatkeramik ergänzt. Vollkeramiken können Druck sehr gut aufnehmen. Zugkräfte führen hingegen zur Rissbildung und somit zur Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Form.

Keramische Verblendmassen halten auf Zirkoniumdioxidgerüsten nur bedingt, da es keinen chemischen, sondern nur einen retentiven Verbund durch das Aufschrumpfen gibt [3, 4]. Das Versagen der Verblendkeramiken äußert sich in Chipping oder der vollständigen Delamination der Verblendung [3, 5] und stellt somit immer noch ein großes Problem dar (siehe Tabelle 2).

LITERATURÜBERSICHT

Eine Möglichkeit dieses Problem in Anlehnung an das natürliche Vorbild zu lösen, könnte die Schaffung von Schichtstrukturen in dem Gerüst sein, wobei jeder Schicht eine eigene Aufgabe zukommt. Als Vorbild dafür dient der natürliche Zahn, der mit Schmelz, Dentin und Zement ebenfalls hierarchisch unterschiedlich strukturierte Schichten aufweist.

Kronen und Brücken aus Vollzirkon werden durch die CAD/CAM-Technik hergestellt. Vollkeramische Gerüste mit einem überwiegenden Anteil an Aluminiumoxid lassen sich bereits durch die EPD generieren (Wol-Ceram und CeHa White ECS). Allen ist eigen, dass es sich um Monolithe und nicht um Schichten handelt. Außerdem werden hier nur Feststoffgemische und keine Einstoffsysteme verwendet.

Um eine Krone auf einem Zahnstumpf zu zementieren oder adhäsiv zu befestigen, muss die innenliegende Struktur eine besondere Oberfläche aufweisen. Diese sollte nicht glatt sein, sondern eine hohe Rautiefe besitzen. Dadurch wird die Oberfläche für adhäsive Zemente vergrößert und auch eine bessere Keilwirkung für die retentive Zementkomponente gewährleistet. Ebenfalls sollte sie eine chemische Grundlage für einen echten adhäsiven Verbund aufweisen. Die Zwischenschicht dient der Stabilisierung der gesamten Struktur. Die äußere Schicht sollte an die Aufgabe der Aufnahme einer Verblendung angepasst sein. Hier sollte eine Grundlage für die chemische Haftung der Verblendkeramik über Silizium-Sauerstoff-Brücken die Basis sein.

Eine vielversprechende Möglichkeit solch hierarchische Strukturen herzustellen, bietet die EPD-Technik. Mit ihr sollen Schichtstrukturen hergestellt werden, die fest sind, aber auch ihre jeweiligen Aufgaben implementieren.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) Forschungsprojektes SSP 1420 „Biomimetic Materials Research: Functionality by hierarchical structuring of materials“ angefertigt.

3 ZIELSTELLUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es dreidimensionale keramische Strukturen und Schichten mit Hilfe der elektroforetischen Abscheidung (EPD) herzustellen und zu bewerten.

Dies umfasst:

- die Herstellung eines geeigneten Versuchsaufbaus zur elektroforetischen Produktion vollkeramischer dentaler Kappchen zur Aufnahme einer Verblendmasse
- die Herstellung geeigneter Suspensionen, um monolithische und hierarchisch strukturierte Schichten herzustellen
- die Herstellung einer vermittelnden Verbundzone (eines Bonders) zwischen präfabriziertem Zirkoniumdioxid und der Verblendkeramik
- die Untersuchung und Bewertung des Haftverbundes bei Anwendung des Bonders

In dieser Arbeit soll die Machbarkeit der einzelnen Punkte untersucht werden. Dazu sind multiple Anpassungen und Veränderungen der einzelnen Parameter notwendig, um ein blasenfreies Kappchen und eine stabile Struktur zu erhalten, die sich für verschiedene Aufgabenbereiche weiterverarbeiten lässt. Zusätzlich zu der eigentlichen Aufgabe wurde im Zuge dieser Arbeit ein Bonders entwickelt, welcher durch einfache Anwendung zu einer Steigerung im Haftverbund zwischen Gerüstkeramik (ZrO_2) und Verblendkeramik führt.

Untersucht und bewertet werden die Ergebnisse im Licht- und im Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Grenzbereiche werden unter Anwendung der EDX-Analyse und der Nanoindentermessung untersucht. Der Haftverbund wird unter Anwendung des Druck-Scher-Versuchs und des Crack-Initiation-Tests getestet.

Die Abbildung 6 soll initialen Aufschluss über die Parameter dieser Arbeit geben, die sich alle gegenseitig nachhaltig beeinflussen. Was alles zu diesen Parametern gehört, ist in Tabelle 3 aufgelistet.

ZIELSTELLUNG

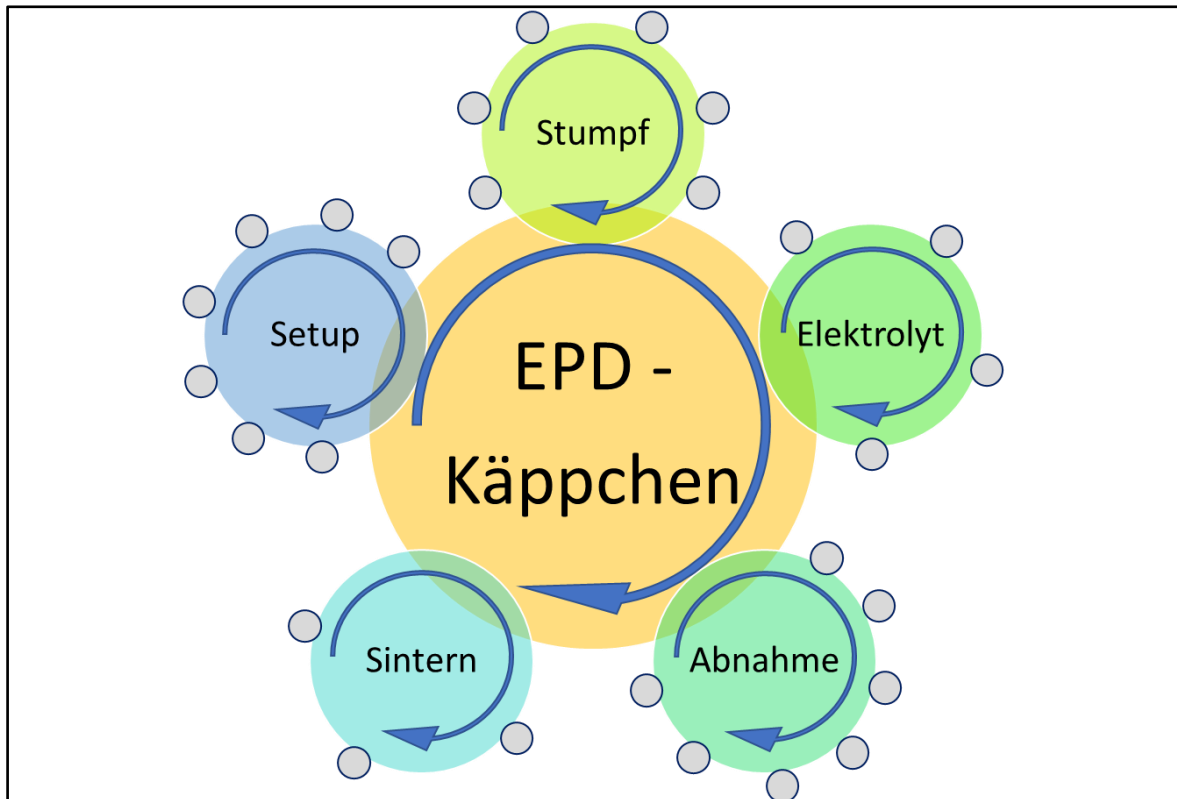


Abbildung 6 Übersicht der Einflussfaktoren auf die Qualität eines EPD-Käppchens

Tabelle 3 elektrophoretische Einflussfaktoren

Setup	Stumpf	Elektrolyt	Abnahme	Sintern
Temperierbad	Material	Lösungsmittel	Abtropfen	Steigraten
Stromquelle	Lagerung	Dispergiermittel	ggf. Cutting	Haltezeiten
Elektrode	Restfeuchte	Oxidkeramik	Vortrocknen	Endtemperatur
Gegenelektrode	Leitlack	ggf. Binder	Scheidungsprozess	
elektrisches Feld	Trennmittel		Lufttrocknen	
chemisch inerte Materialien	Verbindung zur Stromquelle		Lagerung bis zum Sintern	
Kontrollmessgeräte			Anwender	

4 MATERIAL UND METHODE

Die EPD ist ein kolloidales Verfahren zur elektrophoretischen Abscheidung von Partikeln und wurde 1808 von dem russischen Wissenschaftler Reuss erstmals beschrieben [42]. 1933 wurde dazu das erste Patent in den USA angemeldet, als es gelang Thoriumpartikel auf einer Platinelektrode abzuscheiden. Hamaker lieferte 1940 eine erste quantitative Beschreibung zur elektrophoretischen Abscheidung [43]. Die EPD besteht aus zwei verschiedenen Teilprozessen.

Der erste Teil ist die Elektrophorese. Dabei wandern geladene Teilchen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode [44-47]. Dafür sind ein fluides Medium und ein elektrisches Feld von Nöten.

Der zweite Teil ist die Abscheidung. Hier lagern sich die im elektrischen Feld transportierten Teilchen an einer Membran oder der Abscheideelektrode ab [37, 48, 49]. In einem elektrischen Feld ist die Geschwindigkeit der abzuscheidenden Partikel unabhängig von ihrer Größe, und somit gleich. Es sei denn, dass Kräfte wie die Erdanziehungskraft auf die Partikel einwirken.

Für die Elektrophorese wird immer ein Stoff benötigt, den es zu dispergieren und abzuscheiden gilt. Dafür ist eine stabile Suspension ebenso Voraussetzung, wie die Fähigkeit homogen dispergiert zu werden. Dies kann durch ein automatisches Rührsystem geschehen und durch den Einsatz von Ultraschall ergänzt werden [50, 51]. Als Feststoffe können unterschiedlichste Materialien (wie Metalle, Polymere, Gläser und auch Keramiken) verwendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Oxidkeramiken verwendet, die sowohl für die Voruntersuchungen, als auch für die Hauptuntersuchungen dispergiert wurden. Ihre wichtigsten Eigenschaften laut Herstellerangaben befinden sich in der nachfolgenden Tabelle.

MATERIAL UND METHODE

Tabelle 4 ZrO₂ und Al₂O₃ - Eigenschaften

Stoffbezeichnung	Aluminiumoxid	Zirkoniumdioxid
Kurzform	Alumina	Zirconia / 3Y-TZP
Formel	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Produkt	BMA 15	TZ-3Y
Hersteller	Baikowski Frankreich	Tosoh Japan
Reinheitsgrad	99,80%	99,80%
Partikelgröße	100 - 150 nm	20 - 40 nm
Kristallstruktur	hexagonal (α -Phase)	tetragonal
chemische Zusätze	Fe 6 ppm	Y ₂ O ₃ 5,19 wt-%
	Si 10 ppm	
	Ca 2 ppm	
	K 20 ppm	
Dichte (g/cm ³)	3,95	6,05
Porosität (%)	0	<0,1
Biegefestigkeit (MPa)	275 - 350	900 - 1050
Druckfestigkeit (MPa)	4000	2000
E-Modul (GPa)	385 - 420	210 - 220
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	6,3	2 - 3
Wärmeausdehnungskoeffizient (K ⁻¹)	6,5 x 10 ⁻⁶	11 x 10 ⁻⁶
Bruchzähigkeit (MPaK ⁻¹)	4,3	7 - 10
Härte (HV1)	>1800	1250

Zirkoniumdioxid (ZrO₂, Zirkon, Zirkonoxid, weißer Stahl [52]) ist eine polykristalline, opake Oxidkeramik und zeichnet sich durch eine hohe Eigenfestigkeit und Bruchzähigkeit aus. Es ist ein biokompatibles, hochbelastbares Gerüstmaterial, welches in der Natur abgebaut und aufbereitet oder synthetisiert werden kann [6]. Durch die Dotierung mit 3% Yttriumoxid entsteht eine tetragonale polykristalline Struktur, welche für eine erhöhte Risszähigkeit durch Phasenumwandlung (von tetragonal in monoklin mit 3-5% Volumenzunahme [13]) sorgt. Damit es industriell verarbeitet werden kann, muss ein sogenannter vorgesinterter Weißkörper hergestellt werden. Dieser ist porös und von der Konsistenz her wie Kreide. Er lässt sich fräsend und schleifend bearbeiten. Das Zirkoniumdioxid ist aber auch in Pulverform zur Weiterverarbeitung mit unterschiedlichen Dotierungen an Yttriumoxid, Magnesiumoxid, Kalziumoxid oder Ceroxid in verschiedenen Größen erhältlich. Es gibt bei abgebautem Zirkoniumdioxid immer verschiedenste

Verunreinigungen. Eine davon ist die Verunreinigung mit Uran und Thorium. Diese werden in einem Ionenaustauschprozess bei Aufbereitung entfernt.

Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Korund) besitzt eine höhere Druck-, Zug- und Biegefestigkeit und einen ebenfalls höheren Elastizitätsmodul als Silikatkeramiken. Durch die Kombination von verschiedenen Kristallgrößen lassen sich diese Eigenschaften steuern. Durch eine auf die Sinterung folgende Infiltration mit beispielsweise Lanthanglas, lässt sich die Festigkeit weiter steigern [7]. Aluminiumoxid wird in der Zahntechnik nicht nur für Gerüste verwendet, sondern auch als Strahl- und Poliermittel eingesetzt [53].

4.1 2D - Vorversuchsaufbau

Bevor es an die Elektrophorese von dreidimensionalen Strukturen gehen konnte, musste ein reproduzierbares Verfahren entwickelt werden, bei dem die Elektroden (Stumpf-/Abscheide- und Gegenelektrode), der Leitlack, die Isolierschicht, die Suspensionen, die Abscheidebedingungen (Spannung, Stromstärke, Temperatur, Zeit) und das Setup als solches keine nachhaltigen Veränderungen wie z.B. Blasen in der Struktur durch die Zersetzung von Wasser oder Risse durch Trocknungsschrumpfung beim Verdampfen des Lösungsmittels nach der Abscheidung zur Folge haben. Zu diesem Zweck wurde ein bestehendes zweidimensionales Setup (elektrophoretische Abscheidung in der Horizontalen oder in der Vertikalen), welches in der Forschungsgruppe im Rahmen des SPP 1420 in der Vergangenheit hergestellt wurde, modifiziert.

Das war notwendig, da das vorhandene Setup aus mehreren Schichten zusammengeklebter Acrylplatten bestand, die sich immer wieder lösten, das Setup alterte (Porositäten und Mikrorisse entstanden über die Zeit, Klebefugen lösten sich) und die EPD-Keramik nach dem Sintern stets einen grünen Farbton hatte. Dies wurde im Zuge dieser Forschung auf freiliegende Kupferdrähte, die nicht ausreichend isoliert waren, zurückgeführt. Das erste überarbeitete Setup (M1), war dem vorhandenen ähnlich. Die Außenmaße waren $b=52,5$ mm, $h=100,0$ mm und $t=34,0$ mm. Die polierten Glaskohlenstoffelektroden [40, 54-56] hatten sich als besonders geeignet herausgestellt, da von ihnen die abgeschiedene Keramik

MATERIAL UND METHODE

leichter zu trennen war, als von anderen Elektrodenmaterialien. Die Elektroden hatten in diesem System einen definierten Abstand von 20,0 mm. Es wurden hier lediglich vier selbst zurechtgeschnittene Acrylplatten verwendet, die durch Acrylkleber miteinander nach Anrauen gefügt wurden. Somit konnte die Flächenanzahl der Klebestellen so gering wie möglich gehalten werden. Um den Einfluss von Kupferionen aus den Drähten auf die EPD zu verringern, wurde die Stromführung weitestgehend innerhalb der Kunststoffpatten verlegt (Abbildung 7). Dieses Setup wurde im Zuge dieser Arbeit weiterführend optimiert.

Das M2 (Abbildung 8) verzichtet auf Klebestellen und die Stromführung findet ausschließlich im Inneren der Acrylplatten bzw. durch einen Schrumpfschlauch abgeschirmt statt. Die einzelnen Elemente wurden unter Verwendung von Kunststoffschrauben miteinander verbunden, um Einflüsse des Acrylatklebers auszuschließen. Die Halterung für die Abscheideelektrode wurde so konstruiert, dass sie in der Höhe und somit auch der Elektrodenabstand individuell einstellbar ist. Die verzinkte Gewindestange wurde im nachfolgenden Setup durch eine Kunststoffgewindestange samt Schrauben und Unterlegscheiben ersetzt. Im Zentrum der Gewindestange wurde eine Bohrung für die Stromführung eingebracht (Abbildung 9), um jeglichen metallenen Fremdeinfluss bei der Abscheidung zu vermeiden.

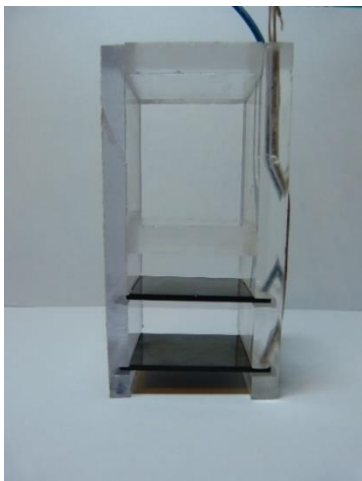


Abbildung 7 Setup M1

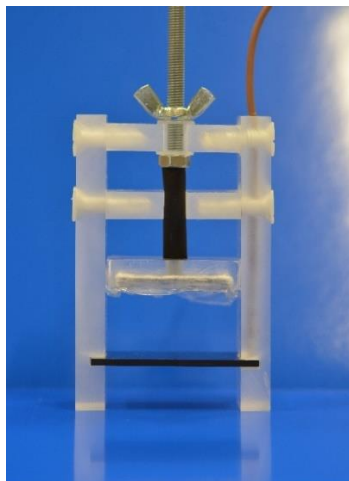


Abbildung 8 Setup M2



Abbildung 9 Setup M3

MATERIAL UND METHODE

Anfänglich wurden Suspensionen aus der Forschung von C.Fleckenstein für initiale Tests übernommen, um weiterführend nach einer funktionierenden Suspension für die 3D-Abscheidung zu forschen. Zu diesem Zweck wurden auch verschiedene Schichtkombinationen hergestellt. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die horizontale elektrophoretische Abscheidung von Keramikschichten.

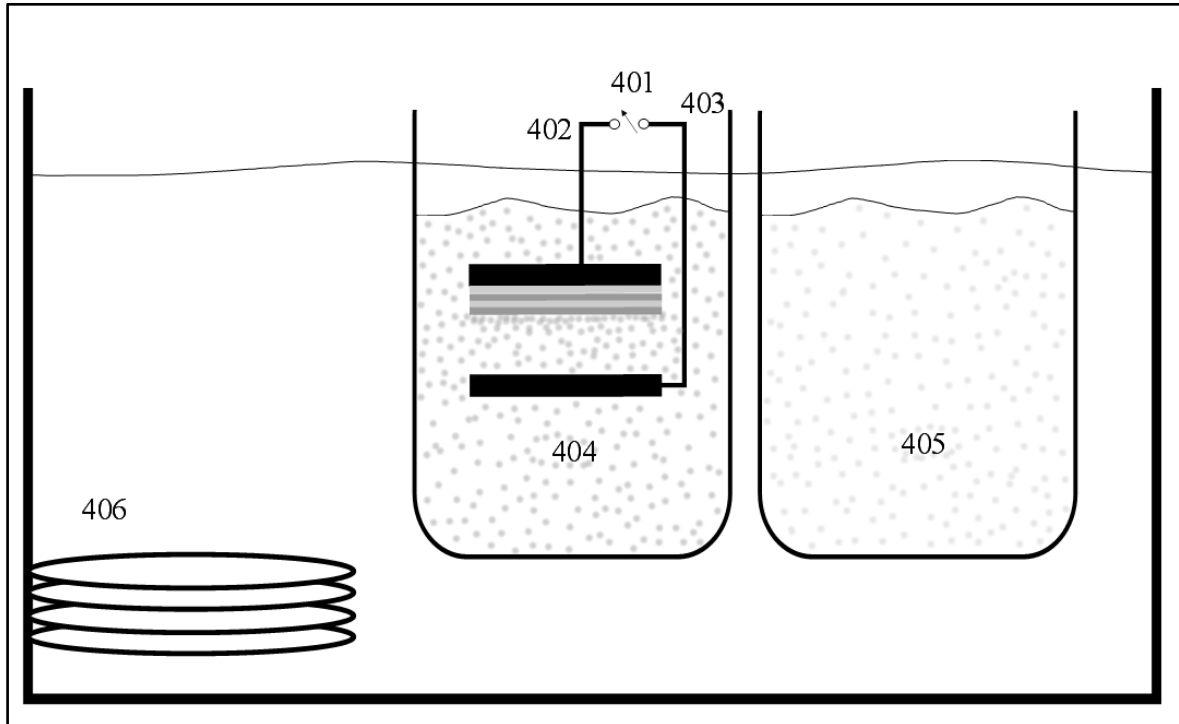


Abbildung 10 EPD von Schichten

[401 Spannungsquelle, 402 Abscheideelektrode, 403 Gegenelektrode, 404 Keramiksuspension 1, 405 Keramiksuspension 2, 406 Kryostat]

4.2 3D - Versuchsaufbau

Für die Elektrophorese von dreidimensionalen Keramikpäppchen wurde der Potentiostat PS 2084-03 B von der Firma EA-Elektro-Automatik GmbH für den geschlossenen Stromkreis verwendet. Mit ihm sind Spannungen von 0 bis 45 Volt einstellbar. Für eine elektrophoretische Abscheidung unter reproduzierbaren Bedingungen wurden die Keramiksuspensionen nach den Vorversuchen, welche noch unter Verwendung eines Eisbades temperiert wurden, immer in einem

MATERIAL UND METHODE

Kryostaten der Firma Lauda auf 16°C temperiert [54, 57]. Für die Vorversuche mit 2D-EPD wurden die verschiedenen Setups M1-M3 verwendet. Um für 3D-Abscheidungen eine Elektrode zu verwenden, die zahnmedizinischen Bezug hat, wurde ein weitgehend optimierter Molarenzahnstumpf mit 6° Präparationswinkel [3] unter Verwendung des Fräsgerätes F1 der Firma Degussa hergestellt und mit einem Polysiloxan jeweils fünfmal dubliert.

Als Material für diesen Stumpf bzw. diese Abscheideelektrode wurden verschiedenste Werkstoffe wie Klasse-III- (Shera Plaster) und Klasse-IV-Gips (Shera Hardrock), durchsichtiger Kunststoff (Technovit 4004 der Firma Kulzer), gefräster Kunststoff (Organic-PMMA-colour A3 Firma R+K) und Vita In-Ceram Spezialgips verwendet. Ab dem Zeitpunkt der Entformung der Stümpfe aus den Dublierformen wurde ausschließlich mit neuen Einweghandschuhen gearbeitet, um Kontaminationen mit z.B. Chemikalien, Fett und Schmutz zu vermeiden. Da all die eingesetzten Stumpfmaterialien keine elektrisch leitenden Eigenschaften besitzen, wurde die Oberfläche leitend gemacht. Dies geschah durch Auftragen eines Leitlackes unter Verwendung von Einwegpinseln.

Auf der palatinalen Seite des Stumpfes wurde der Lack bis nach unten an das Stumpfende aufgetragen, damit hier eine Elektrodenklemme den elektrischen Kontakt herstellen konnte. Als Leitlacke kamen Silberleitlack (AGC Silberleitlack Firma Wieland Dental und Technik), Kupferleitlack (EMV 35 CRC Industries Deutschland) und Graphitleitlack (Graphit 33 CRC Industries Deutschland) zur Anwendung. Als Gegenelektrode wurde ein Aluminiumblech (0,3mm Al 99,5 Firma Conrad Electronics) verwendet, welches zu einer individuellen Becherelektrode mit seitlicher Lamellenstruktur für Suspensionsausgleich bzw. Suspensionsnachfluss und gleichzeitigen ununterbrochenem elektrischen Feld verarbeitet wurde.

Damit sich die abgeschiedene Keramikschiicht bzw. die abgeschiedenen Keramikschiichten am Ende auch vom Stumpf lösen ließen, musste vor Beginn der EPD eine Isolier- / Gleitschiicht auf den leitend gemachten Stumpf aufgetragen werden. Hierfür wurden Vaseline, Optapix AC 95, Optapix PAF 46, Ivocrown und rosa Plattenwachs aus dem Bereich der Kunststoffzahntechnik verwendet. Nach Vollendung aller vorbereitenden Maßnahmen wurden der Stumpf an die Elektrode und der Aluminiumbecher an die Gegenelektrode geklemmt. Die Becherelektrode wurde mit ihrem Rand bis kurz unter die Oberfläche der Suspension in derselben abgesenkt und der Stumpf bis circa 1,5 mm unter die Zervikalgrenze mittig

MATERIAL UND METHODE

eingetaucht. Anschließend wurde die jeweilige Spannung (U in Volt) für eine definierte Zeitdauer angelegt. Im Falle von Schichtstrukturen wurde die Suspension nach vorgegebener Zeit gewechselt. Die jeweils anliegende Spannung, Stromstärke und die konstante Temperatur der Suspensionen wurden mit einem Datalogger (midi Logger GL220 der Firma Graphtec) aufgezeichnet.

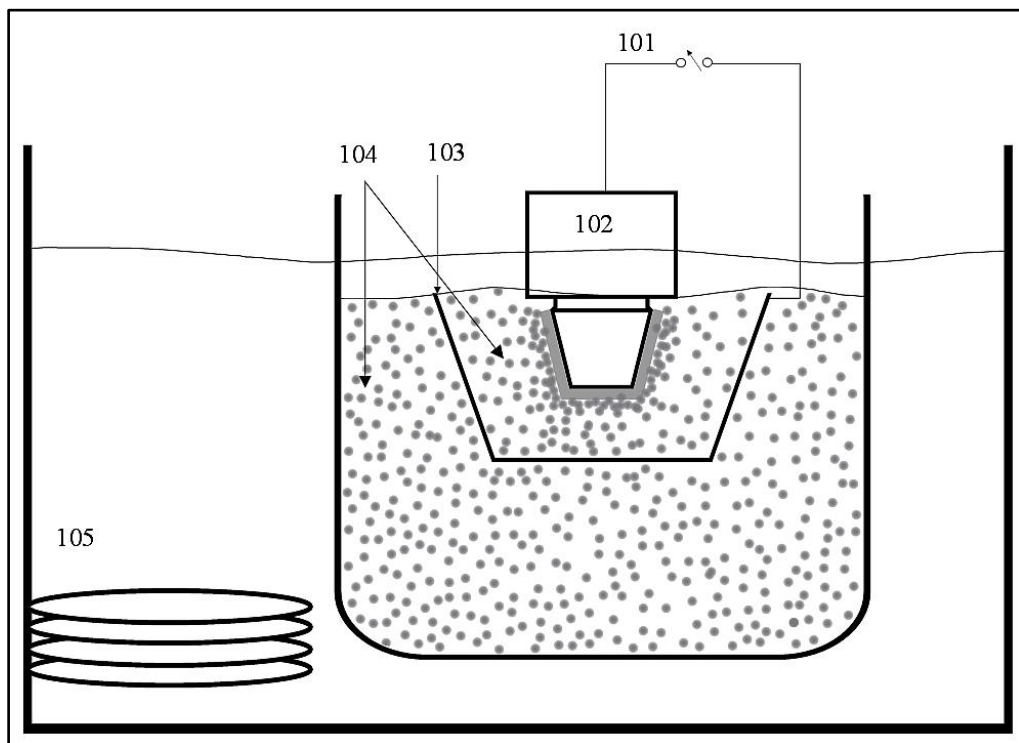


Abbildung 11 EPD-Schema Stumpfabscheidung einschichtig

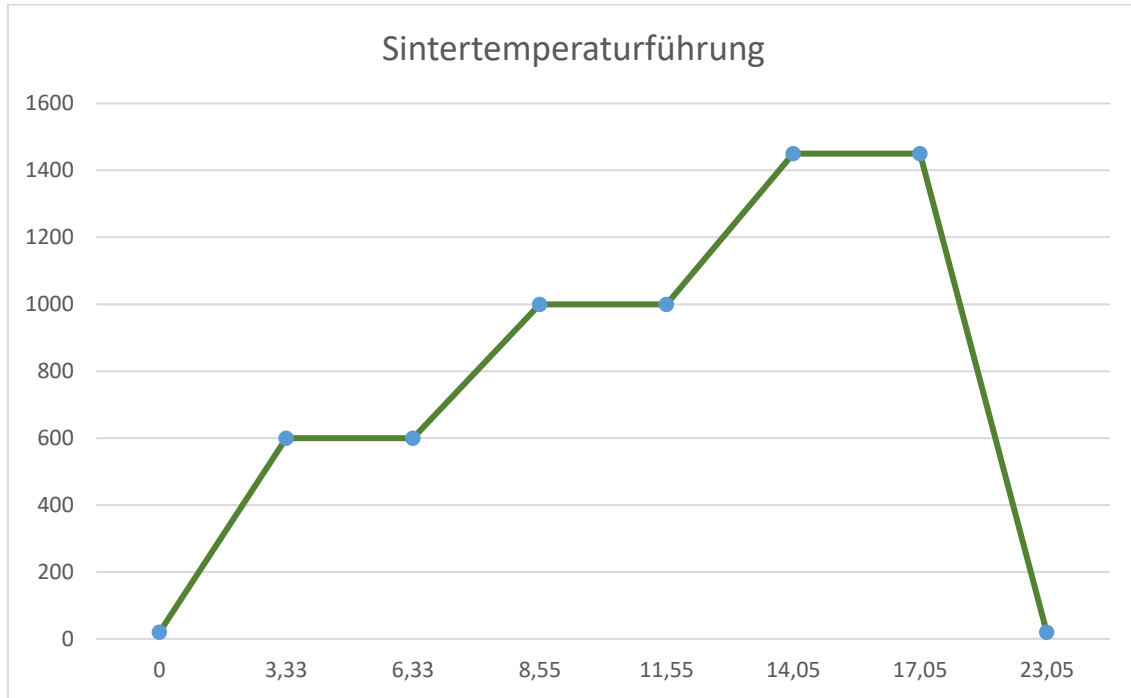
[101 Spannungsquelle, 102 Abscheideelektrode (Stumpf), 103 Gegenelektrode (Aluminiumbecher), 104 Keramiksuspension, 105 Kryostat]

Nach erfolgter definierter, elektrophoretischer Abscheidung wurde der Stumpf mit seinem Abscheidegut aus der Suspension genommen, teilweise weiterbearbeitet und beides voneinander getrennt. Die Proben wurden täglich unter einer Glasglocke gesammelt und abends im Ofen Denta-Star P1 der Firma ThermoStar durchgesintert. Alle Probekörper wurden bis zu einer etwaigen Weiterverwendung einzeln, trocken gelagert. Die nachfolgende Tabelle zeigt den

MATERIAL UND METHODE

Sintertemperaturverlauf (Ordinate in °C) mit den jeweiligen Haltezeiten (Abszisse in h).

Tabelle 5 Sintertemperaturführungskurve (Ordinate in °C und Abszisse in h)



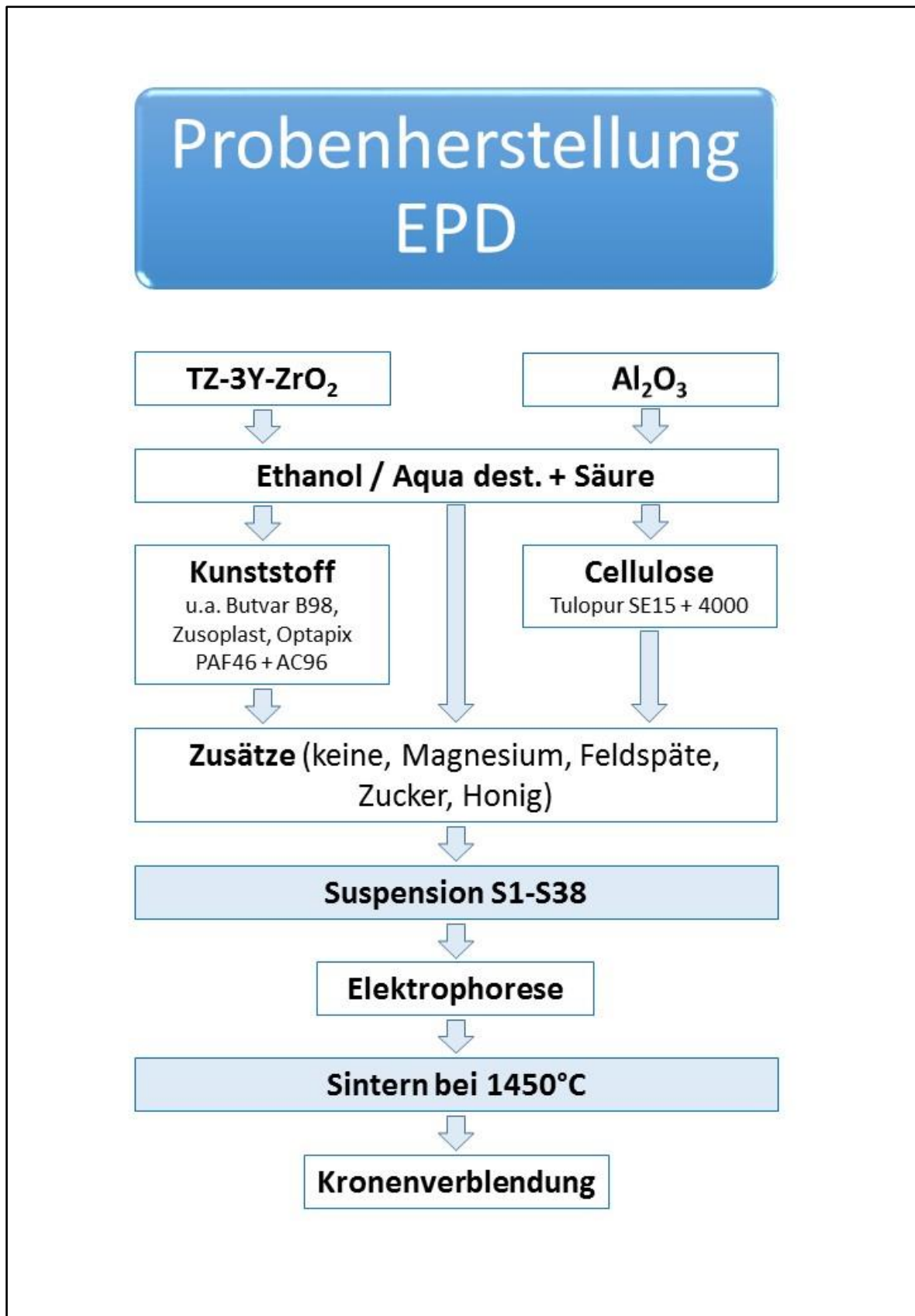


Abbildung 12 Flow-chart 3D - EPD

4.3 Druck-Scher-Versuch (DSV)

Um den Haftverbund zwischen einem Zirkoniumdioxidgerüst und der darauf aufgetragenen Verblendkeramik untersuchen zu können, bedarf es reproduzierbarer Probekörper. Für die Serien S1 bis S9 wurde ein Zirkonblank der Firma X-Ceram (alle Lot.- Nummern befinden sich im Tabellenanhang) in eine Standbohrmaschine eingespannt. Mit Hilfe eines diamantierten Lochkreisschleifers wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 6,0 mm unter stetiger Luftkühlung herausgeschliffen.

Für die Versuchsreihen P1 bis P7 und FT1 bis FT6 wurde ein digitaler, geschlossener Zylinder am Computer konstruiert und mittels CAD/CAM-Technik aus einem Zirkonblank herausgefräst. Vorteile dieser Methode sind, dass die Probekörper weitestgehend maschinell hergestellt werden können und die individuelle Fehlerrate (z.B. Mikrofrakturen provoziert durch den Lochkreisschleifer) der Proben sinkt. Diese noch zu langen Zylinder wurden unter Verwendung der mit entionisiertem Wasser gekühlten automatisierten Säge (Isomet 1000 der Firma Buehler) bei 150 U/min auf eine gleichmäßige Höhe von 5,0 mm gekürzt.

Um unsaubere Sägekanten an den Probekörpern zu glätten, wurden alle Zylinder der Serien S1 bis S9 manuell in einer Richtung über 800´er Nassschleifpapier geführt. Die Oberfläche der CAD/CAM gefertigten Gerüste (Desktop 1 der Firma Rübeling und Klar) hat eine mittlere Rautiefe R_a von 1 μm . Um diese auch bei den Probekörpern sicherzustellen, wurden alle Zirkoniumdioxid-zylinder der Serien P1 bis P7 und FT1 bis FT6 manuell auf 2000´er Nassschleifpapier, welches mit Aqua dest. benetzt war, an der zu verblendenden Oberfläche in Achterschleifen bearbeitet und stichprobenartig überprüft. Die somit äquilibrierten Zylinder wurden bis zur weiteren Verwendung trocken gelagert.

Die Serien S1 bis S9 sind Vorversuche für den DSV. Für die einzelnen Versuchsgruppen wurden die Zirkoniumdioxid-Probekörper auf unterschiedliche Temperaturen vorgewärmt (Zimmertemperatur, 200°C und 600°C) und anschließend an der zu verblendenden Oberfläche mit verschiedenen Bondern benetzt. Die Benetzung fand entweder gar nicht statt (reine Zirkoniumdioxid-Oberfläche; S2 und S5), wurde durch Tauchen in der Suspension (S1, S3, S4, S6, S7 und S8), oder durch Aufsprühen hergestellt (S9). Die jeweiligen Versuchsbedingungen befinden sich in der Tabelle 6.

MATERIAL UND METHODE

Tabelle 6 Übersichtstabelle S1 – S9

Sample Series	Bonding (Main Part)	Particle Size Al ₂ O ₃ in µm	Suspension Fluid	Preheating Temperature			Dippingtime in s	Spraying
				Roomtemp.	200°C	600°C		
S1	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	-	x	3	-
S2	-	-	-	x	-	-	-	-
S3	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	-	x	1	-
S4	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	-	x	5	-
S5	-	-	-	x	-	-	-	-
S6	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	-	x	1	-
S7	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	x	-	1	-
S8	Al ₂ O ₃ + Feldspat	0,4	Ethanol absolut	-	x	-	1	-
S9	Al ₂ O ₃	0,4	Ethanol absolut	-	-	x	-	x

Die Serien P1 bis P7 sind die ersten Hauptversuche zum Haftverbund. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Vorversuchen wurde ab hier von einem Vorwärmen der Probenkörper Abstand genommen. Ebenso wurden alle Bondingschichten, soweit vorhanden, ausschließlich durch Aufsprühen (Spray-On-System der Firma Vita) appliziert und nicht mehr durch einen Tauchvorgang aufgetragen. Es wurden unter anderem die Zusammensetzungen der Bondingsuspensionen, sowie die Partikelgrößen der Feststoffanteile variiert. Die jeweiligen Versuchsbedingungen befinden sich in Tabelle 7.

MATERIAL UND METHODE

Tabelle 7 Übersichtstabelle P1 – P7

Sample Series	Bonding (Main Part)	Particle Size Al ₂ O ₃ in µm	Feldspat	Suspension Fluid	Preheating Temperature			Dippingtime in s	Spraying
					Roomtemp.	200°C	600°C		
P1	-	-	-	-	x	-	-	-	-
P2	Al ₂ O ₃	0,15	-	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
P3	Al ₂ O ₃	0,4	-	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
P4	Al ₂ O ₃	10	-	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
P5	Al ₂ O ₃	0,4	x	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
P6	Al ₂ O ₃	0,4	-	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
P7	Al ₂ O ₃	0,4	-	Aqua dest.	x	-	-	-	x

In den FT-Serien (FT1 bis FT6) wurden alle Erkenntnisse der Vorversuche (S1 bis S9) und der ersten Hauptversuchsreihe (P1 bis P7) gebündelt und erneut unter optimierten und adaptierten Bedingungen durchgeführt. Auch hier wurden die Probekörper nicht vorgewärmt und die Bondingschichten (FT2 bis FT5) durch einen Sprayvorgang appliziert. Es änderten sich jedoch die Zusammensetzungen der jeweiligen Bondingsuspensionen. Die Tabelle 8 gibt Aufschluss über die Unterschiede der FT-Serien.

Tabelle 8 Übersichtstabelle FT1 – FT6

Sample Series	Bonding (Main Part)	Particle Size Al ₂ O ₃ in µm	Feldspat	Suspension Fluid	Preheating Temperature			Dippingtime in s	Spraying
					Roomtemp.	200°C	600°C		
FT1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FT2	Al ₂ O ₃	0,4	-	Aqua dest.	x	-	-	-	x
FT3	Al ₂ O ₃	0,4	-	Ethanol absolut	x	-	-	-	x
FT4	Al ₂ O ₃	0,4	x*	Aqua dest.	x	-	-	-	x
FT5	Al ₂ O ₃	0,4	x**	Aqua dest.	x	-	-	-	x
FT6	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MATERIAL UND METHODE

Anschließend erfolgte der Sinterbrand in dem Denta-Star P1 der Firma Thermostar in gleicher Weise wie für die EPD-Proben. Die Aufheizrate betrug 180°C pro Stunde. Die erste dreistündige Haltezeit war bei 600°C, die zweite dreistündige Haltezeit war bei 1.000°C und die letzte dreistündige Haltezeit war bei 1450°C (Tabelle 5).

Das Aufbringen der Verblendkeramiken 1 und 2 erfolgte bei den Serien S1 bis S9 wie in der Literatur beschrieben unter Verwendung eines Ringes in einer Kombination aus Schicht- und Stopftechnik. In den Vorversuchen wurde nach mechanischer Formkorrektur kein Entspannungsbrand durchgeführt. Nach dem ersten Dentinbrand wurden entstandene Risse (Sinterschrumpfung) mittels Riffeltechnik aufgefüllt und die zylindrische Form additiv vor dem 2. Dentinbrand korrigiert. Bei den Serien P1 bis P7 und FT1 bis FT6 wurde anwenderorientiert verblendet. Das bedeutet, dass die gesinteren Probekörper zuerst einen Washbrand erfahren haben, in dem eine dünnflüssige Dentinverblendkeramik händisch mit einem Keramikpinsel appliziert und die Form nachfolgend manuell mit der gleichen Keramikmasse in thixotroper Konsistenz aufgebaut wurde und nicht durch Stopfen in eine vorgegebene Form. Nach dem zweiten Dentinbrand erfolgte eine zirkuläre Formkorrektur mit einem diamantierten Schleifer (Rotring Zigarrenform Firma Komet), um etwaige laterale Überstände, die eine zusätzliche, ungewollte Verbundoberfläche darstellen, zu beseitigen. Anschließend erfolgte der Entspannungsbrand, damit die durch die Formkorrektur hervorgerufenen Mikrodefekte wieder geschlossen werden konnten. Tabelle 9 gibt die Brennführung im Vacumat 250 der Firma Vita für Verblendkeramiken wieder.

Tabelle 9 Brennführungstabelle für Verblendkeramiken

	Vortrocknung	→	↗	↗	Brenntemp.	→	↘	→	Vacuum
	in °C	min	min	°C/min	in °C	min	auf °C	min	min
Washbrand	500	6	6	80	980	2	-	-	6
Dentinbrand 1	500	6	7,27	55	910	1	600	-	7,27
Dentinbrand 2	500	6	7,16	55	900	1	600	-	7,16
Entspannungsbrand	500	6	7,16	55	900	1	600	-	7,16

MATERIAL UND METHODE

Um Temperaturschwankungen zu minimieren, wurde der Ofen vor dem ersten Keramikbrand täglich leer mit dem Washbrand-Programm gefahren.

Zur Prüfung des Haftverbundes wurden die Proben mit ihrem Zirkoniumdioxidgerüst in einer entsprechenden Vorrichtung fixiert und gegen scharfe Kanten mit Malerkreppband der Firma Tesa zur Einspannvorrichtung hin isoliert. Der Druck - Scher - Versuch wurde mit der Zwick Roell Z010 (Messdose 2,5 kN) durchgeführt. Dafür wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 1,0 mm pro Minute und eine Vorkraft von 1,0 N eingestellt. Der Versuch wurde automatisch bei einer Kraftänderung von mehr als 20,0 N abgestellt.

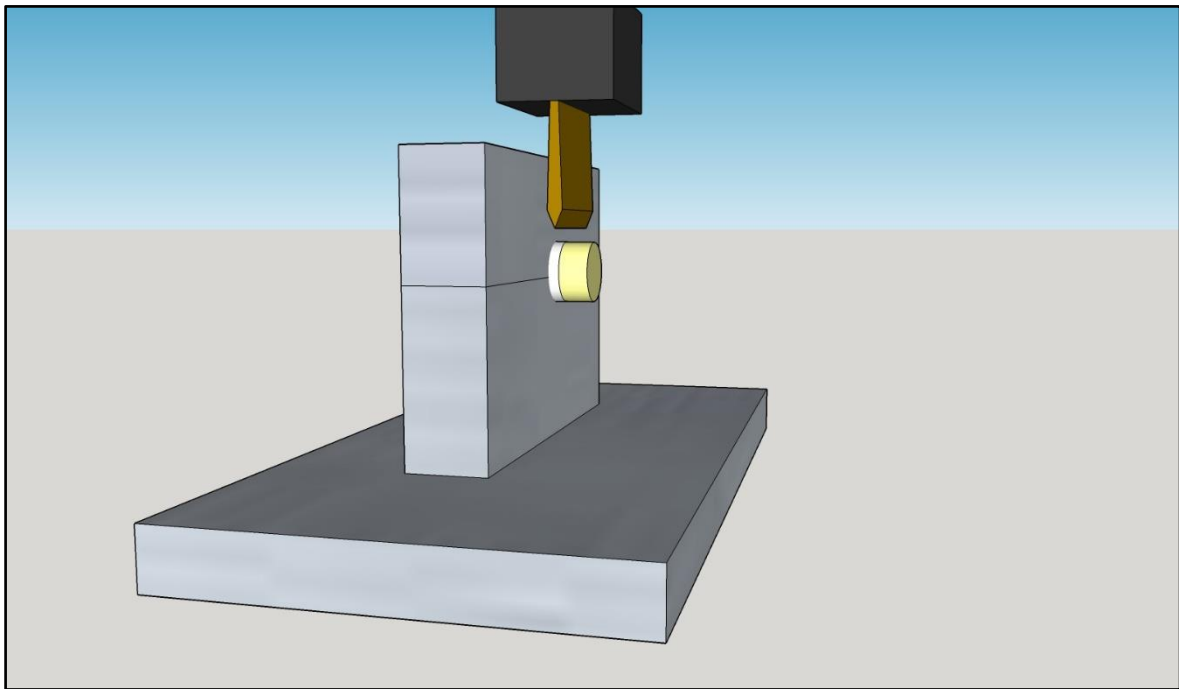


Abbildung 13 Druck-Scher-Versuch

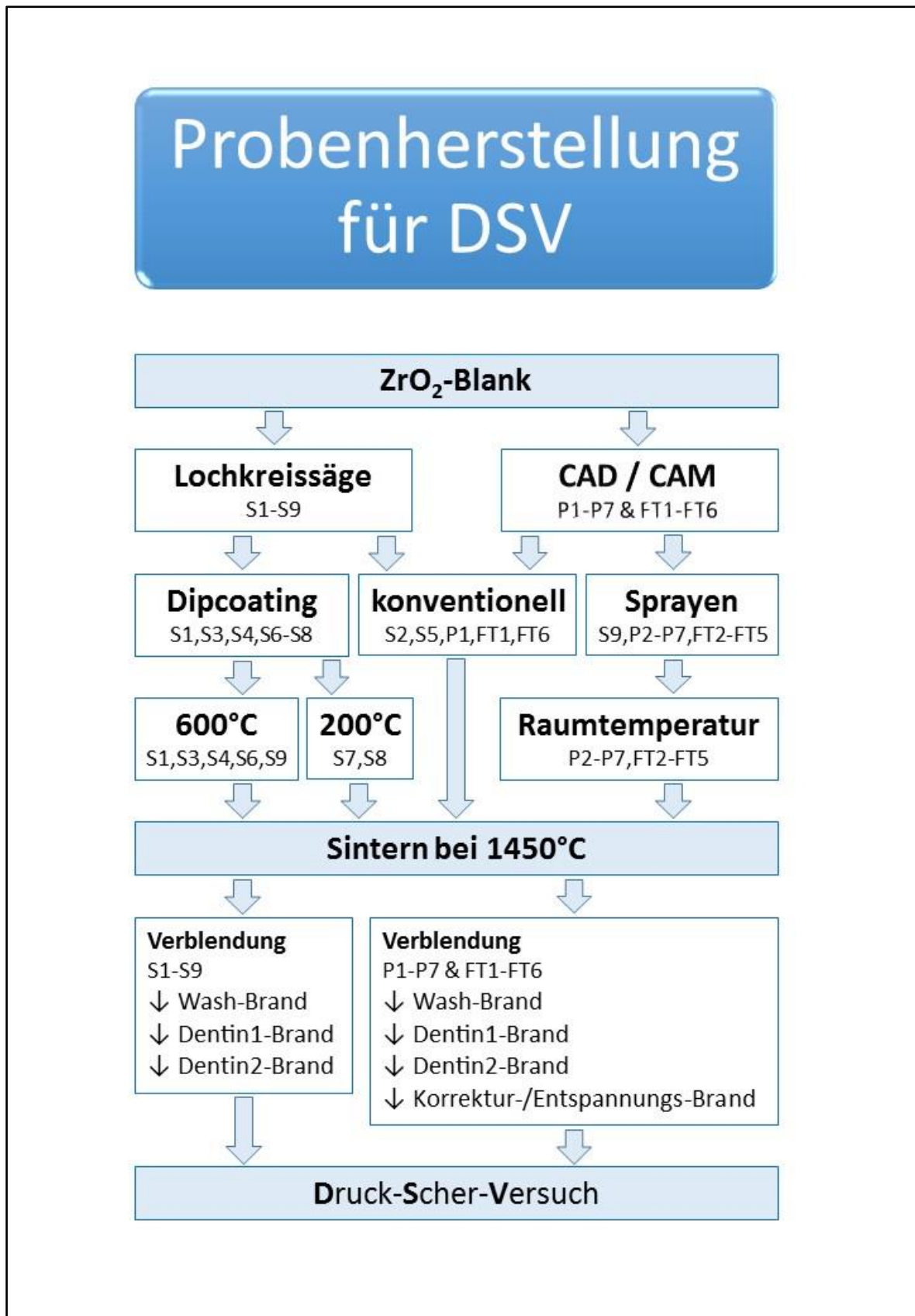


Abbildung 14 Flow-chart Druck-Scher-Versuch

4.4 Crack-Initiation-Test (ISO 9693-2)

Für den De-Bonding / Crack-Initiation-Test (Drei-Punkt-Biege-Test von Zirkoniumdioxidgerüst und Verblendkeramik) benötigt man nach ISO/DIS 9693-2 [58] Zirkoniumdioxidgerüste mit folgenden Abmaßen: (25,0mm +/- 1,0mm) x (3,0mm +/- 0,1 mm) x (0,5mm +/- 0,05mm). Die Verblendung für diesen Test mit den Maßen: (8,0mm +/- 0,1mm) x (3,0mm +/- 0,1mm) x (1,1mm +/- 0,1mm) ist mittig darauf aufzubringen. Für die Herstellung der Zirkoniumdioxid-Probekörper wurden Segmente aus einem Zirkonblank der Firma XCeram (Lot: 3YZ-L-17-250211-W-007-14-013) mit der Isomet 1000 der Firma Buehler mit 150 U/min unter stetiger Wasserkühlung (entionisiert) herausgesägt. Als Verblendmaterialien kamen zwei unterschiedliche Verblendkeramiken zum Einsatz. Alle vier Versuchsreihen DT1 bis DT4 wurden mit dem gleichen Programm wie die Probekörper des Druck - Scher - Versuchs und der EPD gesintert. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Unterschiede der DT-Serien.

Tabelle 10 Übersichtstabelle DT1 - DT4

Sample Series	Bonding (Main Part)	Particle Size Al ₂ O ₃ in µm	Feldspat	Suspension Fluid	Preheating Temperature			Dippingtime in s	Spraying
					Roomtemp.	200°C	600°C		
DT1	-	-	-	-	x	-	-	-	-
DT2	Al ₂ O ₃	0,4	x*	Aqua dest.	x	-	-	-	x
DT3	-	-	-	-	x	-	-	-	-
DT4	Al ₂ O ₃	0,4	x**	Aqua dest.	x	-	-	-	x

Die Verblendungen erfolgten manuell mit einem Keramikpinsel unter Verwendung einer Schichtlehre mit den entsprechenden Abmaßen zur lateralen Begrenzung. Auch hier wurde die Reihenfolge der Schichtungen nach Herstellerangaben eingehalten. Der Entspannungs- bzw. Glanzbrand erfolgte nach oben beschriebener Formkorrektur (wassergekühlt mit einem Schnellläufer). Es wurde

MATERIAL UND METHODE

jedoch keine Glanzbrandmasse vorher aufgetragen. Der Brennvorgang diente lediglich der Entspannung des Gefüges.

Zur Durchführung des De-Bonding- / Crack-Initiation-Tests wurden die Proben in einer entsprechenden Drei-Punkt-Biege-Vorrichtung positioniert. Dieser Test wurde mit der Zwick Roell Z010 (Messdose 2,5 kN) durchgeführt. Dafür wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 1,0 mm pro Minute und eine Vorkraft von 1,0 N eingestellt. Der Versuch wurde automatisch bei einer Kraftänderung von mehr als 20,0 N abgestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen den schematischen Versuchsaufbau in der Zwick und zusammenfassend die Probenherstellung für diesen Test.

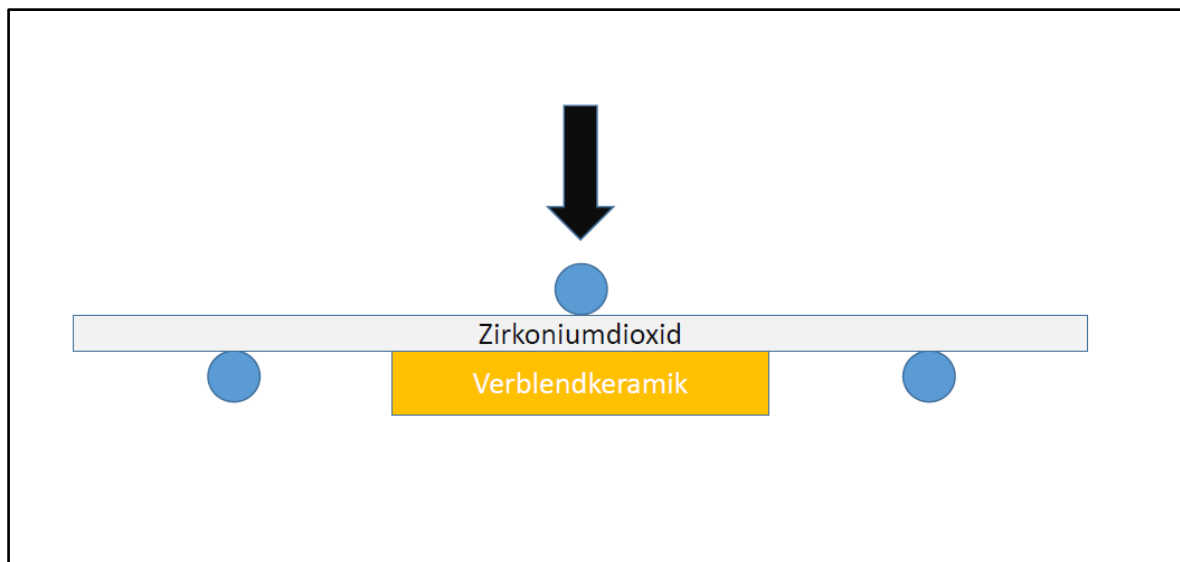


Abbildung 15 De-Bonding- / Crack-Initiation-Test (ISO 9693-2)

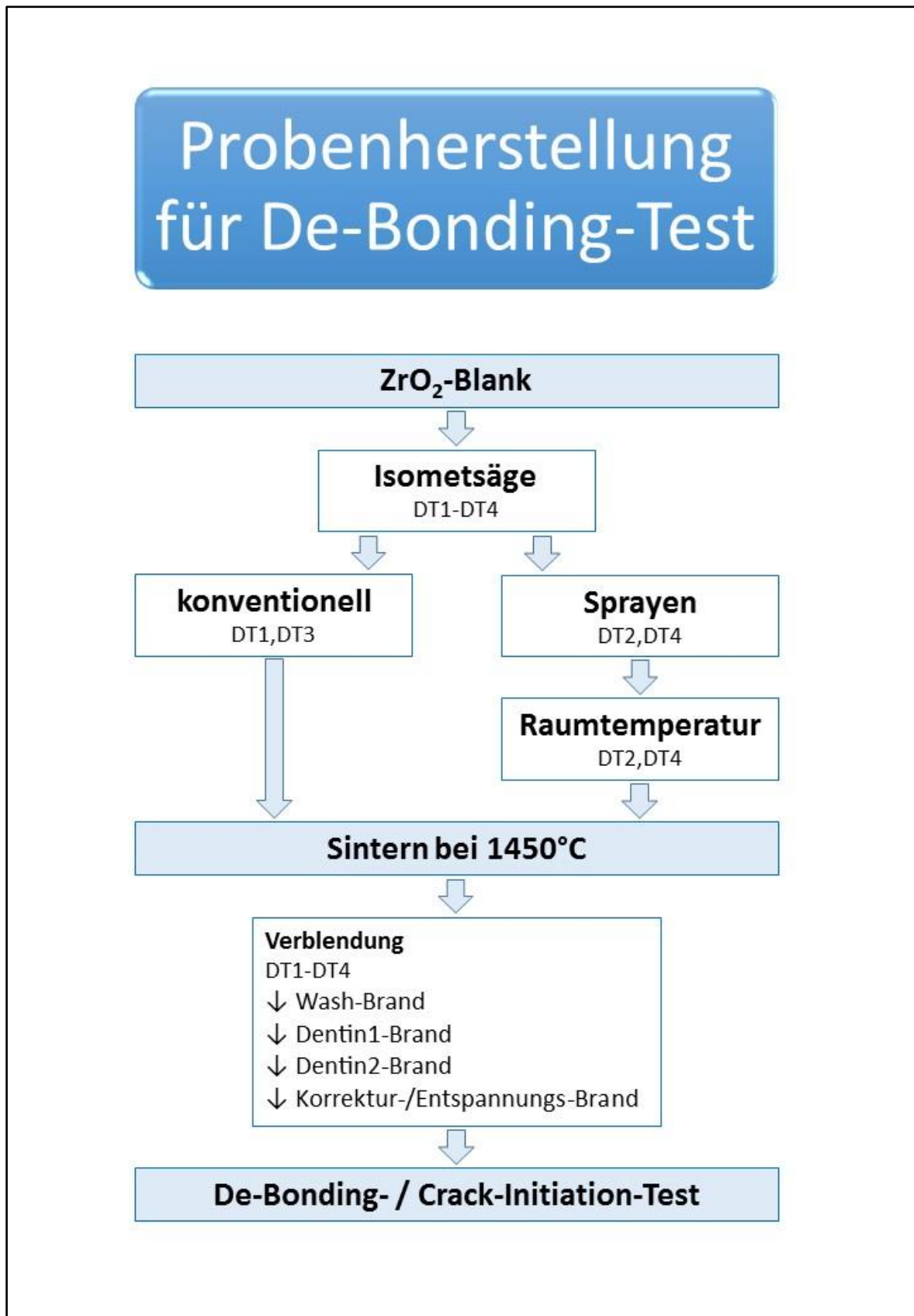


Abbildung 16 Flow-chart De-bonding- / Crack-initiation-test

4.5 Probenvorbereitung für die Analyse der 3D-EPD

Es wurden alle EPD-Käppchen nach dem Sintern, teilweise während und nach dem EPD-Prozess fotografisch dokumentiert. Aus jeder erfolgreichen EPD-Versuchsreihe wurde je ein Käppchen ausgewählt und in klarem Kunststoff (Technovit 4004 der Firma Kulzer) eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden anschließend mit der Isomet 1000 Fa. Buehler in dünne Scheiben gesägt. Um die Schlitze optisch beurteilen zu können, wurden sie auf Objektträgern (Plexiglas-Objektträger, 50x100x2 mm, Diaplug, Oststeinbek, Deutschland) mit doppelseitigem Klebeband der Firma Tesa fixiert und in mehreren Prozessschritten poliert. Es wurde automatisiert (Exakt - Mikroschleifsystem, AW - 10, Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland) von grob nach fein poliert (Schleifpapier 320, 800, 1200, 2000/2500, 4000 WS flex 18C der Fa. Hermes). Abschließend wurde auf einer Baumwollplatte erst mit 3 µm und dann mit 1 µm Polierspray (DP-Spray der Firma Struers) poliert. Somit waren die Proben bereit für Untersuchungen im Alicona, Keyence, Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie – Analyse (EDX-Analyse) und für die Nanoindentermessung.

Eine erste Bewertung fand mit dem Lichtmikroskop Alicona (Alicona [59] Infinite Focus - Alicona Imaging GmbH Raaba – Österreich) statt, um die Schlitze auf Risse, Einschlüsse, Porositäten und die Grenzbereiche bei Schichtproben untersuchen zu können. Weiterführend erfolgte im REM die Untersuchung der Grenzflächen, das Mapping, der Linescan und die EDX-Analyse. Die qualitative Untersuchung mittels Nanoindentermessung erfolgte, um die elektrophoretischen Abscheidungen auf ihre lokale Härte hin zu bewerten und mit den Literaturdaten zu vergleichen.

4.6 Untersuchungsmethoden

4.6.1 Alicona IF und Keyence VHX 5000

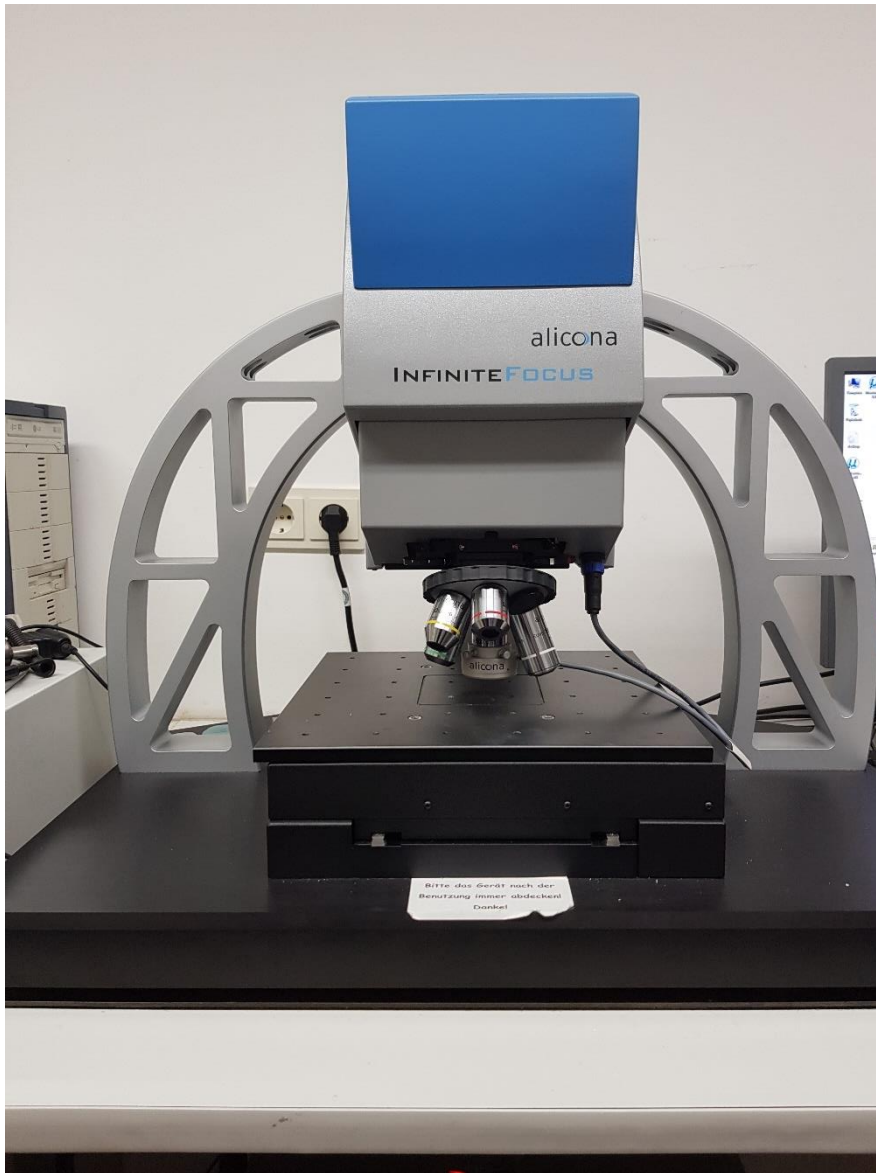


Abbildung 17 Alicona

Das Alicona ist ein InfiniteFocus Auflichtmikroskop mit einem zuschaltbaren Ringlichtsystem. Es ist ein Produkt der Firma Alicona Imaging GmbH Raaba – Österreich. Lichtmikroskopische Untersuchungen sind dafür geeignet, einen ersten Überblick über eine Probe zu erhalten. Mit den verschiedenen Auflösungen (5x, 10x, 20x, 50x, 100x) lassen sich die Gefügestrukturen beurteilen. Es handelt sich hierbei

MATERIAL UND METHODE

laut Firmenangaben um ein optisches 3D-Messsystem, das hochgenau, universell einsetzbar und extrem schnell ist [59]. Es werden hochauflösende und rückführbare Messergebnisse erzielt, die eine hohe Wiederholungsgenauigkeit besitzen. Im Allgemeinen können sowohl Formen als auch Rauigkeiten gemessen werden. Als Beispiel folgt eine fünffache Vergrößerung der Probe 3d_170 am Übergang von lateral zu okklusal.

Auch das Keyence VHX 5000 (Keyence Deutschland GmbH – Neu-Isenburg) ist ein optisches Mikroskop. Es besitzt eine große Tiefenschärfe und moderne Messtools zur Fehleranalyse und Bewertung.

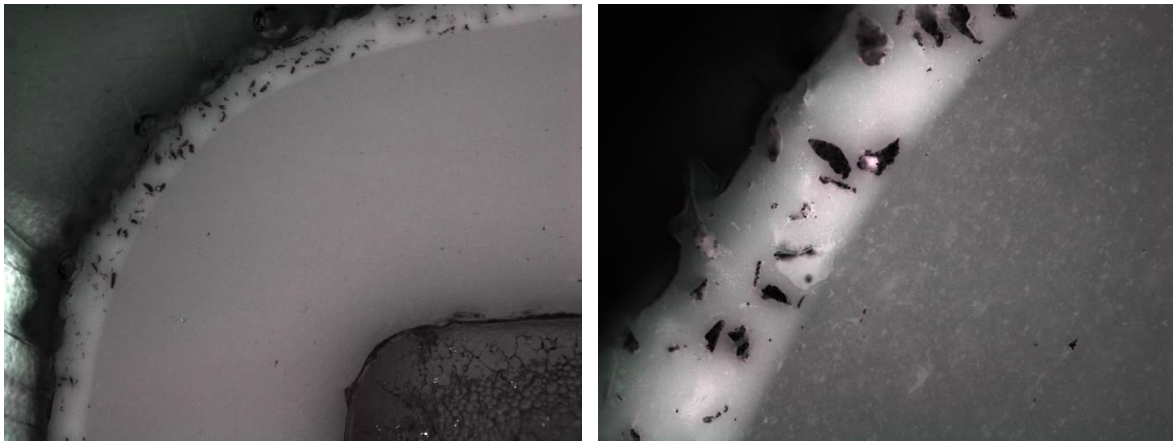


Abbildung 18 Probe 3d_170; aufgenommen mit Alicona; links 5x; rechts 50x

4.6.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)



Abbildung 19 REM

Ein Rasterelektronenmikroskop (CamScan Maxim 2040S) ist ein spezielles Mikroskop, welches unter Verwendung von gebündelten Elektronenstrahlen die Oberfläche von zu untersuchenden Objekten in einem vorgegebenen Raster abtastet. Der Elektronenstrahl trifft auf die zu untersuchende Oberfläche, gerät mit ihr in Wechselwirkung und der reflektierte Strahl wird benutzt, um die Oberfläche in einer zuvor gewählten Vergrößerung darzustellen. Mit dieser Technik lässt sich auch eine hohe Tiefenschärfe einstellen. Das Auflösungsvermögen ist abhängig vom Durchmesser des Primärelektronenstrahls, von dem Zeilenabstand und zuletzt von der Auflösungsqualität des Bildschirms. Der Durchmesser liegt im Bereich von 0,5 bis 10,0 nm [60].

Der Sekundärelektronenkontrast (SE) wird durch Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit den Atomen der zu untersuchenden Probe erzeugt. Die

MATERIAL UND METHODE

geringe Energie von wenigen Elektronenvolt reflektiert in der Darstellung nur die topographische Oberfläche. In Abhängigkeit des Strahlendurchmessers wird hier eine sehr hohe Auflösung von wenigen Nanometern erreicht. Der Rückstreuelektronenkontrast (BSE) wird durch Rückstrahlung von Elektronen mit mehreren Kiloelektronenvolt erreicht. Je schwerer ein Element ist, umso stärker (heller in der Darstellung) ist die Rückstreustrahlung. Somit kann auf das Element geschlossen werden. Es entsteht also ein sogenanntes Materialkontrastbild. Die Vergrößerung ist zwischen 50-fach und 20.000-fach frei wählbar.

Zur besseren Untersuchung wurden die Proben entweder mit Graphit oder mit Gold besputtert. Das an der Zahnklinik der Charité zur Verfügung stehende Rasterelektronenmikroskop ist das CamScan Maxim 2040S (von der Firma CamScan Electron Optics Ltd., Cambridgeshire, UK). Die Primärstrahlspannung liegt hier zwischen 0,5 und 40 kV. Eine Auflösung von 4 nm wird bei 30 kV und einem Arbeitsabstand von 8 mm erreicht.

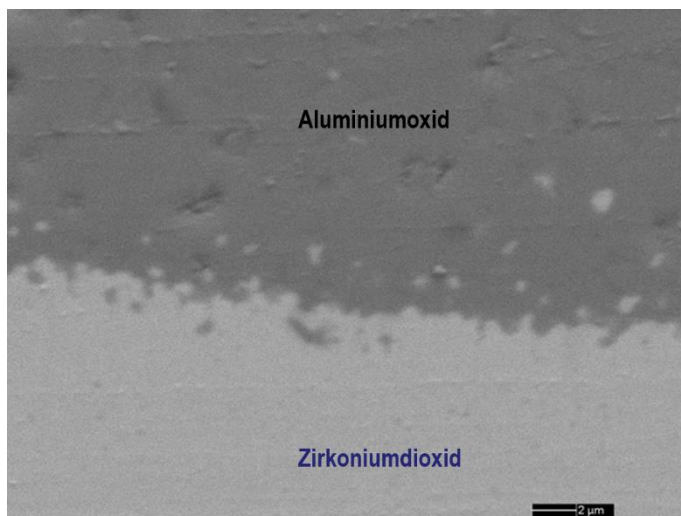


Abbildung 20 Grenzfläche Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid nach EPD und Sintern

4.6.3 EDX-Analyse

Zur Analyse der Elementzusammensetzung bzw. Elementverteilung wird die charakteristische Röntgenstrahlung verwendet (energiedispersive Röntgenspektroskopie). Hierbei werden dem Kern nahe Elektronen herausgeschlagen. Die entstandene freie Stelle wird umgehend durch ein energiereicheres Elektron besetzt. Dabei wird elementsspezifische Energie frei, die sich in der Aussendung von Röntgenquanten äußert. Üblich sind Punkt-, Linien- und Flächenanalysen, aber auch das Mapping findet häufig Anwendung.

Verwendet wurde der EDX-Analyser X-Flash 6 der Firma Bruker.

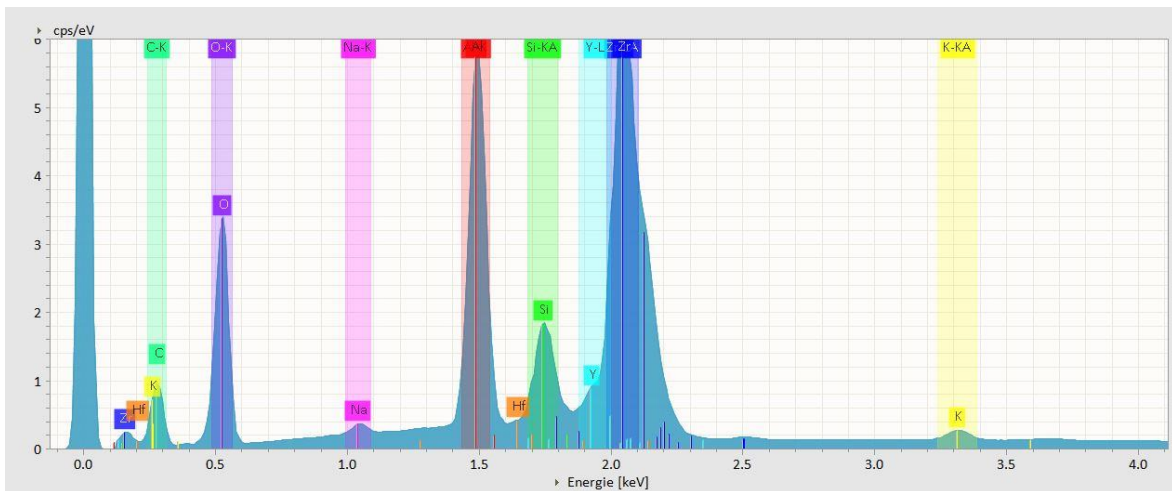


Abbildung 21 EDX-Analyse: Kanäle für Elementverteilung (FT5 Grenzfläche ZrO₂-Bonder)

4.6.4 Nanoindentermessung

Die Nanoindentermessung dient der Werkstoffprüfung auf Härte im besonders kleinen Bereich (nm) [61]. Eine formdefinierte Diamantspitze, meist eine Berkovich Pyramide, wird mit voreingestelltem Druck für eine bestimmte Dauer auf die zu prüfende Oberfläche gedrückt. Die Maschine setzt in einem vorgegebenen Feld verschieden viele Prüfeindrücke. Während des Versuchs wird die Kraft und der Eindringweg der Spitze aufgezeichnet, damit dies hinterher nicht durch manuelles Vermessen geschehen muss. Da die Geometrie des Prüfdiamantes, die Kraft und die Eindringtiefe bekannt sind, kann dadurch die Härte an der gemessenen Stelle errechnet werden. Die gewonnenen Daten werden unter Anwendung der Oliver und Pharr Methode analysiert [62]. Der große Vorteil dieser Messmethode ist, dass sehr dünne Proben und Schichten untersucht werden können.

Verwendet wurde der TI 950 TriboIndenter™ (Hysitron Inc., Minneapolis, USA) mit einem Berkovich Diamantindenter. Die Prüfkörper wurden immer mit 1 mN/s und einer Maximalkraft von 10 mN für die Dauer von 20 Sekunden belastet. Diese Maximalkraft wurde für die Dauer von 10 Sekunden gehalten. Die Entlastungsphase dauerte ebenfalls 20 Sekunden.



Abbildung 22 TI 950 TriboIndenter

5 ERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden die einzelnen Prozessschritte, die Ergebnisse der elektrophoretischen Abläufe, der elektrophoretischen Abscheideprodukte und die der Untersuchung des Haftverbundes explizit erläutert und im Detail beschrieben. Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um experimentelle Arbeiten. Hier stand die Machbarkeit der Herstellung von dentalen dichten und porösen einschichtigen und mehrschichtigen Kappchen unter Verwendung der Elektrophorese im Fokus. Dabei sind mehrere Parameter eingeführt, angepasst und auf einander abgestimmt worden.

Tabelle 11 untersuchte Einflussfaktoren

	5.1 Versuchsaufbau	5.2 Suspensionen	5.3 Trennung
.1	Gegenelektrode - Form	Temperatur	Optapix
.2	Elektrode - Material und Form	Zusätze	Ivocrown
.3	Leitlack	dichte monolithische Strukturen	Pearl Ceram Spacer
.4	Spannung / Zeit	poröse monolithische Strukturen	Tiefziehtechnik
.5		Schichten	Trocknung
.6		EPD - Reparatur	

5.1 Versuchsaufbau

5.1.1 Gegenelektrode – Form

Als Gegenelektroden wurden verschiedene geometrische Formen auf ihre Eignung getestet. In 3d_47 kam ein Metallring, der dem des Wol-Ceram® - Systems [15] sehr ähnlich ist, zum Einsatz. Des Weiteren kamen konvergierende Spiralen (3d_extra-trial-S/F), Mehrfacheinzelringe und unterschiedliche Lamellenbecher, bei denen u.a. jede zweite Lamelle entfernt wurde (3d_46), zur Anwendung. Aber allen zusammen war gemein, dass entweder gar keine Abscheidung stattgefunden hatte,

ERGEBNISSE

oder die Abscheidung nicht dicht genug bzw. zu weich war, um sie auch nach Wartezeit von der Elektrode abnehmen und sintern zu können.

Für die dreidimensionale Elektrophorese wurde eine vorhandene lamellare Becherelektrode weiterentwickelt und an das Setup angepasst. Diese wurde für jede Suspension und jeden Versuchstag neu hergestellt. Beobachtungen zeigten, wenn eine Becherelektrode auch nach Reinigung mehrfach verwendet wird, erfahren die Oberflächen Auflösungserscheinungen in Form von kleinsten Poren. Das nahezu reine Material (99,5% Aluminium [63]) war notwendig, da bei Legierungen stets die unedleren Bestandteile aufgrund ihrer Elektronegativitätsunterschiede in Lösung gehen und somit die Suspensionen verunreinigen. Für die eigens konstruierte Becherelektrode wurde ein 0,3 mm starkes Aluminiumblech zurechtgeschnitten und manuell in Form gebracht. Die Lamellenstruktur hatte den Vorteil, dass die Suspension stetig nachfließen, somit ein Nachschub der Keramikpartikel gewährleistet werden konnte und die Suspension demnach nicht verarmte. Der Durchmesser am oberen Becherrand betrug 5,0 cm und am Boden 4,5 cm. Dies gewährleistete einen gleichmäßigen Abstand von der Stumpfelektrode zur Becherelektrode von circa 1,7 cm. Somit war ein allseitiges, gleichmäßiges elektrisches Feld gewährleistet. Um Verunreinigungen zu vermeiden, wurden die Becherelektroden vor Verwendung mit absolutem Ethanol gereinigt und umgedreht auf einem Zellstofftuch getrocknet. Diese individuelle Becherelektrode kam ab 3d_48 als gesetzter Standard zum Einsatz.

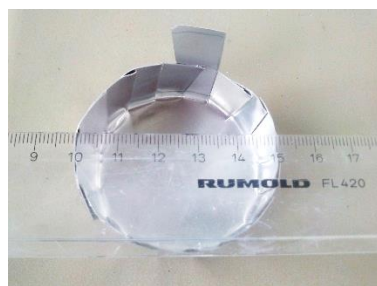
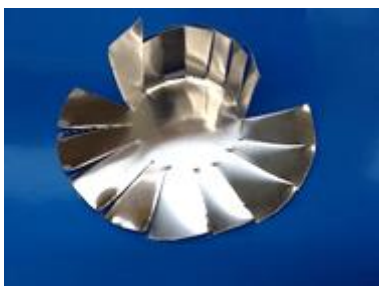


Abbildung 23 Lamellenbecher - Gegenelektrode

5.1.2 Elektrode – Material und Form

Als Abscheideelektrode diente der Zahnstumpf eines Molaren, der für die Aufgabe der Aufnahme einer Vollkeramikkrone optimiert wurde. Der erforderliche 6° Präparationswinkel [3] wurde mit der Parallelometerfräse F1 der Firma Degussa hergestellt. Der scharf abgegrenzte Präparationsrand und die weichgerundeten Übergänge wurden manuell hergestellt. Dieser den Vorgaben entsprechende Zahnstumpf wurde mehrfach mit Polysiloxan dubliert und konnte somit immer wieder für die Versuche reproduziert werden. Durch die Idealisierung der Stumpfform konnte dann ab 3d_55 auch ein einfacheres Trennen von Stumpf und keramischer Abscheidung beobachtet werden. Der vorherige Stumpf wies in einer Computer gestützten Vermessung unter sich gehende Bereiche auf, die ein leichtes Trennen von Stumpf und EPD erschwerten.

Tabelle 12 Übersicht Stumpfmaterialien

Stumpfmaterial		
Glaskohlenstoff	Gips	PMMA
↓	↓	↓
nicht formbar als Stumpf	Klasse III + IV	gefräst + gegossen



Abbildung 24 Molarenstumpf - Scan und Molarenstumpf aus Klasse IV - Gips

Um die durchschnittliche Schrumpfung der Keramik zu ermitteln und um einen um diesen Prozentsatz größeren Stumpf für das elektrophoretische Abscheiden in das Setup zu integrieren, wurden zunächst eine Reihe von Stümpfen und Kämpchen vermessen. Anschließend wurde dann ein um diesen Prozentsatz größerer Stumpf am Computer errechnet und mittels CAD/CAM gefräst. Dieser neue Stumpf kam ab 3d_250 zum Einsatz.

ERGEBNISSE



Abbildung 25 Originalstumpf & Stumpf zum Schrumpfungsausgleich

Tabelle 13 Sinterschrumpfungswerte

trial 3d_	m-d Kä (1/2 h)	m-d Stumpf (1/2 h)	D ₁	%	v-o Kä (1/2 h)	v-o Stumpf (1/2 h)	D ₂	%
249	4,52	6,22	0,7266881	27,33%	4,03	5,46	0,73809524	26,19%
248	4,49	6,22	0,72186495	27,81%	4,07	5,46	0,74542125	25,46%
246	4,41	6,22	0,70900322	29,10%	3,94	5,46	0,72161172	27,84%
245	4,61	6,22	0,74115756	25,88%	3,9	5,46	0,71428571	28,57%
233	4,52	6,22	0,7266881	27,33%	4,06	5,46	0,74358974	25,64%
231	4,57	6,22	0,73472669	26,53%	3,95	5,46	0,72344322	27,66%
230	4,65	6,22	0,74758842	25,24%	3,97	5,46	0,72710623	27,29%
229	4,52	6,22	0,7266881	27,33%	3,98	5,46	0,72893773	27,11%
226	4,49	6,22	0,72186495	27,81%	3,97	5,46	0,72710623	27,29%
225	4,47	6,22	0,71864952	28,14%	4,14	5,46	0,75824176	24,18%
223	4,55	6,22	0,73151125	26,85%	3,98	5,46	0,72893773	27,11%
221	4,63	6,22	0,74437299	25,56%	4,08	5,46	0,74725275	25,27%
220	4,53	6,22	0,72829582	27,17%	4,29	5,46	0,78571429	21,43%
219	4,69	6,22	0,75401929	24,60%	4,38	5,46	0,8021978	19,78%
218	4,49	6,22	0,72186495	27,81%	4,18	5,46	0,76556777	23,44%
216	4,51	6,22	0,72508039	27,49%	4,25	5,46	0,77838828	22,16%
				27,00%				25,40%

Die vorangestellte Tabelle 13 Sinterschrumpfungswerte zeigt ähnliche und gleiche Schrumpfungswerte für verschiedene Monolithe von nanopartikligem Zirkoniumdioxid mit und ohne Bindern. Diese waren ausschlaggebend für die Größenveränderung der verwendeten Stumpfelektroden ab 3d_250. Gemessen wurde mit dem Keyence.

Tabelle 14 zeigt den ermittelten Größenunterschied (gemessen am Keyence) von einem monolithischen, einem dreischichtigen und einem vierzehnschichtigen Käppchen nach dem Sintern. Es stellte sich heraus, dass es keinen Unterschied macht, ob drei oder vierzehn Schichten abgeschieden wurden. Die Minimal- und Maximaldurchmesser der geschichteten Keramikstrukturen sind sehr ähnlich. Einzig das monolithische Käppchen weist einen stärkeren Schrumpf auf und ist damit gute 10 % im Maximaldurchmesser und gute 13 % im Minimaldurchmesser kleiner als das dreischichtige Käppchen nach dem Sinterprozess.

ERGEBNISSE

Art	Probe	Minimaldurchmesser in μm	Maximaldurchmesser in μm	Umfang in μm	Fläche in μm^2
rein ZrO ₂	3d_310	2906	3544	10857	7892212
3 Schichten	3d_306	3346	3944	12383	10433869
14 Schichten	3d_313	3275	3963	12258	10022950

Tabelle 14 Größenvergleich monolithisch, 3 Schichten und 14 Schichten

In den Vorversuchen der 2D-Abscheidungen kamen polierte Glaskohlenstoffplatten, selbst gegossene Zinkplatten und Zinkfolie zum Einsatz. Zink wurde deshalb verwendet, weil es bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur von Zirkoniumdioxid (in dieser Arbeit lag die Sintertemperatur bei 1450°C) schmilzt (419,53°C) und verdampft (Siedetemperatur 907°C) und somit der Abscheidegutträger (Elektrodenplatte) zusammen mit der elektrophoretischen Abscheidung gesintert werden konnte. Zink hat sich nach dem Sintern als nicht geeignet herausgestellt, da das Sinterprodukt starke Irregularitäten aufwies (siehe Abbildung 26). Somit war Zink für die Herstellung eines Zahnstumpfes für die elektrophoretische Abscheidung ungeeignet. Bevorzugtes Material war die Elektrode aus Glaskohlenstoff aufgrund ihrer Leitfähigkeit und der sehr glatten Oberfläche, welche Grundvoraussetzung für homogene 2D - Abscheidungen ist.



Abbildung 26 a) Abscheidung auf Zinkelektrode b) Sinterprodukt von a

ERGEBNISSE

Die gewählten Materialien für die Herstellung eines Zahnstumpfes waren Gipse der Klasse III und der Klasse IV (Plaster und HardRock der Firma Shera), klarer Kunststoff (Technovit 4004 der Firma Kulzer), gefräster Kunststoff (Organic-PMMA-eco Firma Rübeling und Klar) und spezieller Einbettmassegips (In-Ceram Spezialgips Firma Vita), welcher bei Temperaturen von 130 bis 160°C unter der Abscheidung wegschrumpfen kann [64]. Ihnen allen ist eigen, dass es sich hierbei um in der Zahntechnik übliche Modellmaterialien handelt. In dieser Arbeit konnte kein Unterschied festgestellt werden, der zu einem Ausschluss eines dieser Materialien hätte führen können. Alle fünf haben sich uneingeschränkt als geeignetes Stumpfmaterial herausgestellt. Klasse-IV-Gips ist als Stumpfmaterial am weitesten verbreitet, folglich wurden fast alle Versuche mit Stümpfen aus diesem Gips umgesetzt.

Gelagert wurden die frisch hergestellten Gipsstümpfe in einem Glasbehälter mit Deckel, sodass keine übermäßige Austrocknung oder Verschmutzung durch Staub stattgefunden hat. Das Gefäß war jedoch nicht luftdicht verschlossen.

Bei direkter Verwendung als Elektrode nach dem Herstellen der Stümpfe wiesen diese noch einen recht hohen Anteil an interkristallinem Wasser auf. Ab Versuch 3d_250 konnte beobachtet werden, dass sofort verwendete Stümpfe vermehrt zur Blasenbildung während der Elektrophorese führten. Daraufhin wurden die Stümpfe 24 Stunden luftgetrocknet oder wie in 3d_312 in einem Ofen auf 100°C erwärmt, um das interkristalline Wasser herauszubekommen. Es wurde jedoch beobachtet, dass Stümpfe, welche im Ofen getrocknet wurden, der frisch abgeschiedenen Keramikmasse die Feuchtigkeit zu schnell entziehen und somit zu vermehrter Rissbildung noch vor dem Trennen von Käppchen und Stumpf geführt haben. Blasenfreie Ergebnisse ließen sich mit circa einem Tag alten Gipsstümpfen erzielen.

5.1.3 Leitlack

Um die Kopie eines natürlichen Zahnstumpfes leitfähig zu bekommen, muss dieser entweder aus einem elektrisch leitenden Material bestehen, im Inneren einen Kern haben, welcher elektrisch leitende Eigenschaften besitzt, oder die Oberfläche muss elektrisch leitend gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde sich für das

ERGEBNISSE

oberflächliche Beschichten des Zahnstumpfes entschieden. Dies ist unter anderem möglich durch das Benetzen mit einem Silberleitlack, einem Graphitleitlack oder einem Kupferleitlack. Das Verwenden eines Kupferleitlackes führte zu sehr starker Blasenbildung (3d_80, 3d_82 und 3d_91) und war daher nicht geeignet für weitere Versuche.

Die Anwendung eines Graphitleitlackes stellte sich ebenso als nicht praktikabel heraus, da der Leitlack sich bereits beim Eintauchen in die Keramiksuspension wieder vom Stumpf ablöste. Somit war mit dieser Oberflächenbeschichtung keine Elektrophorese möglich. Einzig der in der Zahntechnik für die Goldgalvanotechnik weitverbreitete Silberleitlack [35, 65] hat sich als praktikabel erwiesen.



Abbildung 27 EPD mit a) Kupferleitlack und b) Silberleitlack

Bereits in dem ersten Versuch dieser Arbeit war die elektrophoretische Abscheidung auch unterhalb der Präparationsgrenze zu finden, obwohl dort kein Leitlack mehr aufgetragen worden war. Damit war eine zusätzliche Retention geschaffen, welche verhinderte, dass das Käppchen sich vom Stumpf ablösen ließ. Diesem Problem kann man auf zwei verschiedenen Wegen begegnen. Die erste Möglichkeit ist, dass man den überschüssigen Anteil mit einem scharfen Skalpell abschneidet. Die zweite ist, dass man bereits im Vorfeld verhindert, dass sich die Suspension unterhalb der Präparationsgrenze auflagert. Das konnte recht einfach umgesetzt werden, indem unterhalb der Präparationsgrenze ein Wachskragen modelliert wurde. Dafür wurden verschiedene Dentalwachse in das Setup integriert. Rosa Plattenwachs ließ sich sehr einfach applizieren, gut verarbeiten und lieferte das gewünschte Ergebnis eines vereinfachten Abnehmens des elektrophoretisch abgeschiedenen Käppchens vom Zahnstumpf.

ERGEBNISSE

Das rosa Plattenwachs wurde versuchsweise durch Zervikalwachs (3d_280) und Modellierwachs (3d_281), beide von der Firma Yeti, ausgetauscht, um den unter sich gehenden Bereich unterhalb der Zervikalgrenze auszublocken. In beiden Fällen hat das Keramikköppchen so stark am Stumpf geklebt, dass es zu Zirkoniumdioxidabrissen und leichten Deformationen des Köppchens kam.



Abbildung 28 Stumpf mit Silberleitlack und Wachskragen

5.1.4 Spannung und Zeit

Als Stromquelle wurde der Potentiostat PS 2084-03 B der Firma EA-Elektro-Automatik GmbH verwendet. Mit ihm konnte die angelegte Spannung von Null bis 45 Volt variiert werden.

Für einen elektroforetischen Vorgang benötigt man ein gleichmäßiges, stabiles elektrisches Feld. Bei den Vorversuchen war dies recht einfach zu realisieren, da nur zwei Elektrodenplatten in einem definierten Abstand von 2,0 cm parallel auszurichten waren. Wenn die Abscheideelektrode theoretisch jedoch jedes Mal ein wenig anders geformt ist, da nicht jeder präparierte Zahnstumpf die gleiche Form hat, ist es sehr schwer ein gleichmäßiges, stabiles elektrisches Feld zu gewährleisten. Für die Versuche mit dem ersten reproduzierten Zahnstumpf wurde ein Elektrodenabstand von 1,7 cm gewählt. Bei dem größeren Zahnstumpf betrug dieser Abstand 1,6 cm. Um die Ergebnisse im Nachhinein auf etwaige Fehler im Setup untersuchen zu können oder um Schwankungen zu analysieren, wurden die angelegte Spannung, die Stromstärke und die Temperatur der Suspension mit einem Datenspeichergerät (Midi Logger GL220 der Firma Graphtec) aufgezeichnet. Alle eingesetzten Materialien für das Setup waren chemisch inert.

ERGEBNISSE

Um das Ziel einer blasenfreien Abscheidung zu erreichen, schien anfänglich das regelmäßige Antippen des Stativs, welches den Stumpf in die Suspension getaucht fixierte, erfolgversprechend. Dadurch wurden Blasen immer wieder abgeschüttelt und konnten sich somit von der Keramikoberfläche lösen. Das Ergebnis war eine einzelne Blase im Zervikalbereich und eine leicht ungleichmäßige Oberfläche.

Im Nachgang dieser Erkenntnis wurde das Stativ der Stumpfelektrode auf einem zahntechnischen Gips-Rüttler platziert, um dadurch ein maschinelles, gleichmäßiges Rütteln bzw. Vibrieren zu erzeugen. Durch die Vibration war die abgeschiedene Keramikschicht dünner als ohne. Um dies auszugleichen wurde einerseits die Zeit verlängert und oder die Spannung auf 30 V erhöht. Die abgeschiedenen Köppchen waren jedoch alle zu dünn und klebten teilweise auch zu fest an den Stümpfen, sodass ein Abnehmen ohne Schaden nicht möglich war. Ab 3d_97 wurde das Setup insoweit verändert, dass der Stumpf jetzt nicht mehr gerade, sondern leicht diagonal in die Suspension eingetaucht wird. Dies führte in Kombination mit der leichten Vibration zu blasenfreien Zirkonköppchen, die jedoch immer noch zu dünn waren. Auch ein Verdoppeln der Zeit von 15 auf 30 Minuten brachte keinen Unterschied.



Abbildung 29 3d_97

5.2 Suspensionen

5.2.1 Temperatur

Anfänglich wurden die Keramiksuspensionen mit einem Eiswasserbad auf circa 16°C temperiert. Dies führte zu starken Temperaturschwankungen von 10 bis teilweise über 20°C, sodass eine etwaige Aufgasung während des elektro-phoretischen Prozesses auch auf eine zu warme Suspension zurückzuführen war. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, wurde der Kryostat RC 6 CP der Firma Lauda in das Setup integriert. Damit kann die Temperatur von -80 bis 100°C bei einer Umgebungstemperatur von 5 – 40°C eingestellt werden [66]. Die Keramiksuspensionen wurden ab Probe 3d_48 immer auf 16°C für den Abscheideprozess temperiert.

5.2.2 Zusätze

In Material und Methode wurde bereits erwähnt, dass eine solche Suspension aus einem Keramikpulver, wie Zirkoniumdioxid oder Aluminiumoxid, einem Lösungsmittel, wie Ethanol oder Aqua dest., einem Dispergiermittel, wie Benzoesäure [35] oder Essigsäure, und gegebenenfalls einem Bindemittel, wie Butvar B98 [35], Optapix AC 95, Optapix PAF 46, Zusoplast, Tulopur SE 15 und Tulopur 4000, besteht. Für jeden neuen Suspensionsansatz wurde ein neuer Kunststoffbecher für analytische Zwecke benutzt.

Zunächst wurde das Lösungsmittel abgemessen. Es waren Volumina von 100, 200 oder 300 ml absolutem oder 96% Ethanol oder Aqua dest.

Danach wurde die Säure dazugegeben und unter magnetisch gestütztem Rühren für die Dauer von 15 Minuten aufgelöst. Der nun entstandenen klaren Flüssigkeit wurde durch langsames Einstreuen das jeweilige Keramikpulver hinzugegeben. Je nach Suspensionszusammensetzung wurden anschließend die Bindemittel ergänzt. Es wurde für mindestens eine weitere bis hin zu 24 Stunden gerührt.

Bei Keramikpulvern kamen nur solche zum Einsatz, deren Größe im Nanometerbereich liegen. Es ist belegt, dass die dicht gesinterten Keramiken eine

ERGEBNISSE

höhere Qualität aufweisen, was unter anderem die Frakturraten betrifft [67, 68]. Aus diesem Grund kamen TZ-3Y (Zirkoniumdioxid) mit einer Korngröße von 22 bis 26 nm der Firma Tosoh und High Purity Alumina (Aluminiumoxid) mit einer Korngröße von 100 bis 150 nm der Firma Baikowski zum Einsatz. Bezugnehmend auf vorangegangene Forschungen [40] wurde der pH auf 6,35 für TZ-3Y und 5,34 für Alumina eingestellt. Diese Werte beeinflussen das Zeta-Potential und somit die Oberflächenladung der Keramikpartikel. Je höher die Ladung der Oberfläche ist, umso dichter ist die Kugelpackung der abgeschiedenen Keramiken [69]. Wenn die Oberflächenladung zu niedrig ist, bleiben Plätze bei der Abscheidung unbesetzt und das gesinterte Ergebnis ist nicht so dicht, wie es optimal sein könnte. Ist die Oberflächenladung jedoch zu hoch, kann es vorkommen, dass die geladenen Keramikpartikel sich gegenseitig abstoßen und es deswegen zu Fehlstellen kommt [67].

Es konnten in dieser Arbeit keine Unterschiede hinsichtlich der abgeschiedenen Menge festgestellt werden zwischen frisch angesetzten Suspensionen und solchen, die nach ein paar Tagen Lagerung im Temperierschrank bei 17°C erneut für die Dauer von einer Stunde wieder aufgerührt wurden. Das magnetisch gestützte Rühren wurde partiell durch den Einsatz von Ultraschall unterstützt, um Konglomerate zu vermeiden.

Zwischen den einzelnen Abscheidungen war es notwendig, dass die Suspensionen kurz wieder durchgerührt wurden, um eine gleichbleibende Homogenität zu gewährleisten. Der Boden der Becherelektrode wurde zeitgleich von Sedimenten befreit, damit der Stumpf nicht irgendwann an den Sedimentboden anstößt und das elektrische Feld allseitig gleich groß bleibt. Ein permanentes Rühren während des Abscheideprozesses wurde bereits in den Vorversuchen ausgeschlossen, da dadurch eine Art Sog bzw. Flüssigkeitsstrom erzeugt wurde, welcher entweder die elektrophoretische Abscheidung nachhaltig negativ beeinflusste oder zu gering war, um einen homogenen Rühreffekt aufzuweisen. Eine Übersicht aller Suspensionen befindet sich im Tabellenanhang.

Als Lösungsmittel wurde in dieser Arbeit für die elektrophoretische Abscheidung ausschließlich absolutes Ethanol verwendet. Aqua dest. und 96% Ethanol wurde nur zu Testzwecken angewandt. Es hat sich jedoch sehr schnell herausgestellt, dass sowohl mit Aqua dest. als auch mit 96% Ethanol keine homogenen Oberflächen zu erzielen waren. Stattdessen war die Abscheidung unkontrollierbar

ERGEBNISSE

und ungleichmäßig verteilt durchzogen von Blasen, die sich von der Elektrode bis zur Oberfläche des Abscheideguts verteilten.

Für sämtliche Versuchsreihen wurde Benzoesäure verwendet, um die Keramikpartikel leitend zu bekommen und um den pH-Wert einzustellen. Wie bereits beschrieben, wurde auf Versuche mit Essigsäure verzichtet.

Sämtliche Parameter unterlagen einer steten Anpassung, wenn das gewünschte Ergebnis ausblieb. So kam es, dass es insgesamt über 300 Proben (3d_20 bis 3d_322 und Extraversuche) für die elektrophoretische dreidimensionale Abscheidung gab. Um das Problem der Blasen- und Rissbildung in den Griff zu bekommen, wurde sich zeitnah auf TZ-3Y festgelegt. Erst bei den Versuchen der Schichtabscheidungen (ab 3d_119) kam Alumina zum Einsatz.

5.2.3 Dichte monolithische Strukturen

Die Suspension S11 wurde ausgewählt, da die Literatur jene als funktionierende wiedergab [35] und die Forschungsgruppe diese ebenfalls als vielversprechend bereits verwendete. Die bis dahin erzielten Ergebnisse, waren jedoch noch instabil, weich, ungleichmäßig und teilweise übersät mit Blasen.

In dem ersten Hauptversuch wurde eine Spannung von 30 V für die Dauer von 30 Minuten angelegt. Der Stumpf wurde senkrecht in einen mit Eiswasser gekühlten Behälter mit der Suspension S11 positioniert. Die elektrophoretische Abscheidung war auch unterhalb der Präparationsgrenze finden, obwohl dort kein Leitlack mehr aufgetragen worden war. Die folgende Abbildung zeigt deutlich, dass das Ergebnis nicht der Zielstellung entsprach. Die Probe war deformiert, hatte Blasen, eine teilweise linienartige Oberflächenstruktur, welche auf Probleme im elektrischen Feld hinwies, und Risse.

ERGEBNISSE



Abbildung 30 a) 3d_20

b) 3d_56

c) 3d_57

Mehrere Versuche konnten eine etwaige Eignung einer Suspension mit Butvar B 98 nicht bestätigen. Es kam immer zur Blasenbildung, deren Verteilung und Anzahl eher zufällig war. In 3d_27 waren in der abgeschiedenen Keramik erstmals nur zwei kleine Blasen gewesen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Spannung von 30 V auf 15 V herabgesenkt wurde. Um das Ergebnis weiterhin zu verbessern, wurde die Suspension in 3d_28 und 3d_31 vor Verwendung, unter Einsatz einer geeigneten Pumpe, vakuumiert. Wie sich herausstellte, hatte dieses keinerlei Einfluss sowohl auf die Qualität der EPD, als auch auf die Anzahl und die Größe der Blasen. Das eine Mal waren diese größer und bei einem anderen Mal kleiner als ohne Anwendung einer Vakuumkammer. Die Abscheidungen waren übersät mit Blasen und streifigen Strukturoberflächen. In 3d_56 kann man bei der Blase erkennen, dass unterhalb der okklusal abgeschiedenen Keramik ein hohler Raum bzw. ein Zwischenraum zwischen Stumpf und Keramik entstanden ist.

Die Suspensionen wurden teilweise mit Ultraschall angerührt. Wurde der Ultraschall für länger als nur wenige Minuten eingesetzt, kam es zur deutlichen Erwärmung der Suspension. Diese musste folglich vor der elektrophoretischen Abscheidung erst wieder heruntergekühlt werden.

In 3d_69 wurde dann versucht alle Bestandteile einzeln mit Ethanol anzusetzen, wobei dieses Mal nur die halbe Menge der Säure verwendet (S13) und am Ende alles zusammen gerührt wurde. Aber auch dies führte nicht zu einem homogenen, blasenfreien Keramikköppchen. Es wurde kaum etwas abgeschieden. Dies konnte auf die zu geringe Ladung der Zirkonpartikel zurückgeführt werden, aufgrund eines zu sparsamen Einsatzes der Benzoesäure. Wie auf dem Bild zu erkennen ist, befindet sich nach 15-minütiger Abscheidezeit so gut wie keine Keramik auf dem Stumpf.

ERGEBNISSE



Abbildung 31 3d_69

Daraufhin wurde eine Suspension (S14) mit Magnesiumpulver als Zusatz angerührt. Das Magnesium hatte die Aufgabe als Wasserfänger zu dienen, um so die dissoziativen Einflüsse von Wasser zu vermeiden [38]. Bei diesem neuen Ansatz der Suspension kam es zwar zu einer besseren elektrophoretischen Abscheidung (3d_71) als zuvor, aber diese war wieder übersät mit Blasen.



Abbildung 32 3d_71

Erst das Weglassen des Bindemittels Butvar B 98 (Suspension S12) führte zu dem angestrebten Ergebnis. Nach erfolgter Abscheidung für die Dauer von 30 Minuten bei einer Spannung von 15 Volt tauchte mit 3d_127 ein Stumpf aus der Suspension S12 auf, der eine homogene Oberfläche und keinerlei Blasen vorzuweisen hatte.

ERGEBNISSE

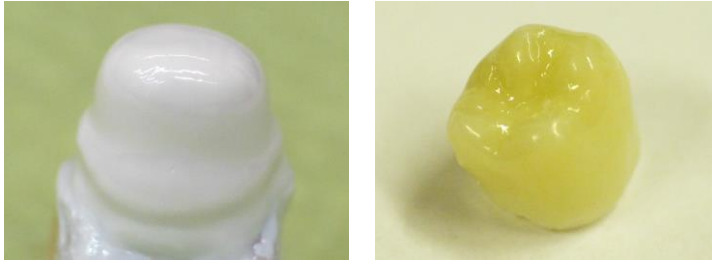


Abbildung 33 a) 3d_128 und b) 3d_127 vollverblendet mit Vita VM9

In der ersten Abbildung ist zu erkennen, dass die EPD auch bis unterhalb der Zervikalgrenze reicht und somit im unter sich gehenden Bereich ist, der vor Abnahme des Kämpchens beschnitten werden muss. In der zweiten Abbildung ist eine fertig verblendete Krone zu erkennen. Diese wurde mit den Verblendmassen VM9 der Firma Vita direkt auf das durchgesinterte Kämpchen von dem Versuch 3d_127 aufgeschichtet.

Um die Struktur des Kämpchens fester und damit stabiler zu bekommen, wurden in den folgenden Versuchen Suspensionen mit 0,1 g (S17), 0,2 g (S18) bis 0,5 g (S21) Butvar B 98 hergestellt. Die Versuchsreihe 3d_146 bis 3d_149 und 3d_153 bis 3d_156 enthielten 0,1 g Butvar B 98 (S17). Die anschließenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse dieser Versuche. In den Abscheidungen befinden sich erneut Blasen und Risse, sowohl vor dem Abnehmen vom Stumpf, als auch nach dem Sintern der Keramiken.

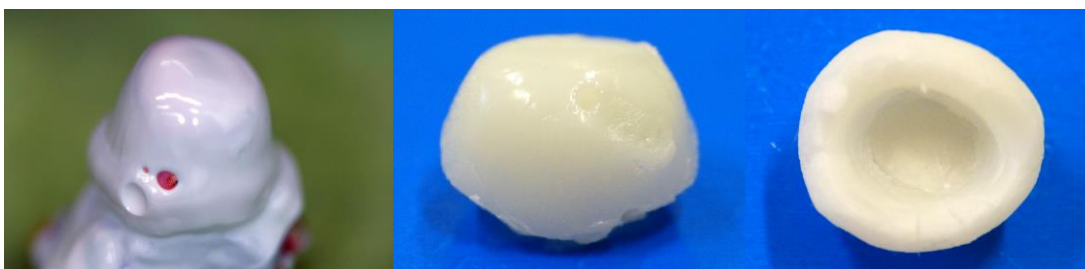


Abbildung 34 Ergebnisse mit 0,1g Butvar B98

0,2 g Butvar B 98 (S18) war bei den Versuchen 3d_150 bis 3d_152 und 3d_157 die Menge des hinzu gefügten Bindemittels. Die Ergebnisse waren wiederum Blasen,

ERGEBNISSE

kleinere Risse und eine zu weiche Oberfläche bzw. Gesamtstruktur, die beim Entformen zu Deformationen der Käppchen geführt hat. Bei der Zugabe von 0,3 g des gleichen Binders (S19) für die Versuche 3d_159 bis 3d_161 war das Ablösen der EPD vom Stumpf einfacher als zuvor. Es gab bis auf eine kleine Blase keine weitere und die Gesamtdicke der Abscheidung war größer als normal. Einzig die Oberfläche war wieder sehr weich und deformierte sich beim Kontakt. Bei der nächsten Suspensionsreihe mit 0,4 g Butvar B 98 (S20) war nach der Abscheidung im zervikalen Bereich jeweils ein kleiner Spalt erkennbar. Die Oberfläche der Abscheidung hat dieses Mal etwas an den Einmalhandschuhen geklebt und war dennoch leicht vom Stumpf zu trennen.



Abbildung 35 exemplarischer Spalt unter weicher EPB mit Suspension S20

Als letztes in dieser Reihe wurden die Ergebnisse der Suspension (S21) mit 0,5 g Butvar B 98 auf ihre elektrophoretischen Abscheideeigenschaften hin untersucht. Es traten wieder vereinzelt Blasen und eine weiche Oberfläche auf. Dieses Mal wurde jedoch mit dem Beschneiden des zervikalen Randes gewartet, bis die Oberfläche nicht mehr klebrig war. Dies hatte den positiven Effekt, dass das Beschneiden deutlich einfacher war, da die Keramikmasse nicht am Skalpell klebte. Nach dem Beschneiden war erneut ein kleiner zervikaler Spalt vorhanden. Die abgeschiedenen Keramikpäppchen ließen sich verhältnismäßig einfach vom Elektrodenstumpf entfernen.

Es wurden auch Versuche unternommen mit anderen Bindern. Abscheidungen mit S26 (niedermolekulare Kohlenhydratverbindungen als Bindemittel) führten zu einer sehr dicken Keramikschicht, waren jedoch auch nach Wartezeit zu weich, um im Ganzen vom Stumpf gelöst und anschließend gesintert zu werden. Spalten unter

ERGEBNISSE

dem Keramikkäppchen waren auch hier wieder nach dem Beschneiden zu beobachten.

Als weiterer Binder wurde auch Optapix AC 95 in S34 verwendet, da eine verbesserte Grünfestigkeit laut Herstellerangabe [70] eine der Einsatzgebiete dieses Materials ist. Eine mit vielen kleinen Blasen durchsetzte Keramik war das Ergebnis dieses Versuches. Nachfolgend wurde anstelle von Optapix AC 95, Zusoplast als Binder eingesetzt (S29). Das überwiegende Ergebnis war blasenfrei, ließ sich einfach vom Stumpf abnehmen und war sehr dick (2,1 bis 2,8 mm direkt nach der Abscheidung).



Abbildung 36 große Wandstärke bei S29

Optapix PAF 46 hat sich ebenfalls als geeigneter Binder herausgestellt (S30 in 3d_229 bis 3d_234). Auch hier war die Wandstärke wieder circa 2 mm im Durchschnitt bei unveränderten Bedingungen von 15 V und 10 min für die Abscheidung. Ein gefrästes Zirkondioxidkäppchen bewegt sich zwischen 0,5 und 0,8 mm Wandstärke je nach Herstellervorgabe und Indikation. Keramikabscheidungen mit diesem Bindemittel waren blasenfrei und ließen sich meist gut vom Stumpf lösen. Ein verfrühtes Abnehmen des Käppchens vom Stumpf hatte eine Veränderung der Form zur Folge. Es wurden lediglich kleinere kristallförmige Gebilde an der Oberfläche beobachtet, was auf ein Auskristallisieren des Binders hindeutet.

Da S29 recht gut funktioniert hatte, wurde der Anteil des Binders Zusoplast von 1,0 g auf 2,0 g erhöht (S31 bei 3d_237 bis 3d_239). Die Ergebnisse hatten unter anderem Blasen, früh auftretende Rissbildung und eine glänzende, aber

ERGEBNISSE

ungleichmäßige Oberfläche zur Folge und waren somit nicht so gut wie die Ergebnisse mit nur 1,0 g Zusoplast (S29).

5.2.4 Poröse monolithische Strukturen

Der Versuch 3d_235 ist der erste, bei dem versucht wurde gesteuerte Porositäten in die elektrophoretischen Keramikkörper einzubauen. Bisher waren die Porositäten ungewollt, ungleichmäßig und zufällig als Blasen aufgetreten.

In S33 kam erstmals eine Cellulose (8,0 g Tulopur SE15) zum Einsatz. Sie wurde vor der Zusammenführung mit den restlichen Komponenten der Suspension in Ethanol bei 70°C unter stetigem, maschinellem Rühren aufgekocht. Das Ergebnis entsprach noch nicht der gewünschten Vorstellung eines Käppchens mit poröser Keramikstruktur. Die Abscheidung wirkte eher zufällig und war viel zu weich, als dass man sie hätte abnehmen und sintern können.



Abbildung 37 3d_235 erste Abscheidung mit Cellulose

In S35 kamen 4,0 g Tulopur 4000 zum Einsatz. Das Ergebnis von 3d_242 war blasenfrei, ohne Risse und eine körnige aber sehr klebrige Oberfläche, die dazu führte, dass sich die Keramik nicht vom Stumpf lösen ließ und zerbrach. Die nachfolgenden wurden etwas besser. Sie blieben frei von Blasen und hatten nur selten Risse. Jedoch ließen sie sich nur schwer vom Stumpf abnehmen und hatten auch weiterhin die körnige Oberfläche.

In S37 wurde der Anteil von Zirkoniumdioxid in der Suspension um die Hälfte erhöht. 3d_246 war wieder frei von Blasen, etwas klebrig und ließ sich dennoch gut abnehmen. Die Schichtstärke war wieder recht dick, sodass in den folgenden

ERGEBNISSE

Versuchen die Abscheidezeit von zehn auf acht Minuten verringert wurde. Ergänzend wurde die EPD im Anschluss an die Abscheidung in 96 % Ethanol ein paar Mal dippend getaucht, um die krisselige Oberfläche zu reinigen und somit zu glätten. Ein leichteres Abnehmen der Keramik vom Stumpf konnte auch hier nicht beobachtet werden. Die Käppchen ließen sich immer gleich gut von den Stümpfen entfernen.



Abbildung 38 S37 EPD vor und nach der Reinigung mit 96% Ethanol

S37 wurde bei 3d_246 bis 3d_249 und 3d_254 bis 3d_265 verwendet. Die meisten Käppchen waren frei von Blasen und wiesen gelegentlich Risse auf, die größtenteils auf zu langes Warten vor dem Lösen von Stumpf und Keramikabscheidung zurück zu führen sind. Wurde hingegen nur die Hälfte von Tulopur 4000 (2,0 g) wie in S36 für die Suspension verwendet (3d_250 bis 3d_253), führte dies zu vermehrter Blasenbildung.

Die Suspension S38 enthielt 6,0 g Tulopur 4000. Die Ergebnisse nach acht Minuten bei einer Spannung von 15 Volt waren blasenfreie, dicke Abscheidungen, die nach der Reinigung mit 96 % Ethanol einen sehr guten Eindruck machten. Auch hier galt es wieder etwas zu warten, bevor man die Keramik von der Abscheideelektrode trennte. Geschah dies zu früh, kam es zu Deformationen des dreidimensionalen Körpers. Wartete man hingegen zu lange, führte die Trocknungsschrumpfung zur Rissbildung.

ERGEBNISSE



Abbildung 39 EPD mit 6,0g Tulopur

Die nachfolgende Dichtemessung poröser 3D-Keramikstrukturen, entstanden aus Suspensionen mit Cellulose, zeigt einen Mittelwert von $4,99 \text{ g/cm}^3$. Somit sind die in dieser Arbeit hergestellten porösen Zirkoniumdioxidkörper im Durchschnitt 17,1 % leichter als dichtgesintertes Zirkoniumdioxid.

Tabelle 15 Dichtemessung poröser 3D-Strukturen

Probe 3d_	Suspension	Dichte gemessen	HIP Zirkon gemessen / Literatur
243	S35	4,46	6,02
244	S35	4,71	6,02
245	S35	5,25	6,02
246	S37	5,09	6,02
248	S37	4,93	6,02
249	S37	4,94	6,02
254	S37	5,47	6,02
255	S37	4,83	6,02
256	S37	4,77	6,02
257	S37	5,14	6,02
258	S37	5,01	6,02
260	S37	5,03	6,02
261	S37	5,33	6,02
262	S37	4,97	6,02
263	S37	5,10	6,02
264	S37	4,81	6,02
265	S37	5,04	6,02
267	S38	4,91	6,02
		4,99	

5.2.5 Schichten

Die Probe mit der Kennung 3d_119 ist die erste, bei der eine dreidimensionale Abscheidung mit verschiedenen Keramikschichten erfolgte. Hier waren es zunächst zwei Schichten. Die innere und somit erste Abscheidungsschicht bestand aus Aluminiumoxidpulver, Benzoesäure, Butvar B 98 und absolutem Ethanol (S9) und wurde für die Dauer von fünf Minuten bei 15 Volt abgeschieden. Danach folgte die zweite, die eigentlich stabilisierende Kernschicht der dreidimensionalen Keramikstruktur aus Zirkoniumdioxid (S11). Es konnten keine Unterschiede zu einer monolithisch abgeschiedenen Keramik festgestellt werden. Es gab keine Blasen, die Gesamtdicke war ausreichend und nach dem Reinigen in 75 % Ethanol ließ sich das Käppchen auch relativ gut vom Stumpf abnehmen.

Für die nächsten Versuche mit 3D-Schichten (3d_137 und folgende) wurde als innere Schicht eine Suspension bestehend aus Aluminiumoxid und Natronfeldspat gewählt, über die eine zweite Schicht bestehend aus Zirkoniumdioxid abgeschieden wurde.

Die Erweiterung der Suspension um eine Feldspatkeramik folgte der Idee, dass die innere Schicht eines Käppchens auf einen natürlichen Zahnstumpf zementiert oder geklebt, während die äußere Schicht mit einer Verblendkeramik oder einem Verblendkomposit ästhetisch optimiert werden soll. Um die innere Oberfläche vergrößern zu können, wurde die Suspension um eine mit Flusssäure ätzbare Komponente, in diesem Fall bestehend aus einer Feldspatkeramik, ergänzt. Auch diese Versuche waren wieder blasenfrei und ließen sich teilweise recht einfach vom Stumpf abnehmen. 3d_138 wurde mit der Verblendkeramik VM9 der Firma Vita zu Testzwecken vollverblendet, was ohne weiteres möglich war. Bei 3d_142 und den folgenden Versuchen wurde nach den eben beschriebenen Schichten noch eine weitere äußere Schicht mittels EPD-Technik aufgetragen. Auch dies geschah wieder in Anlehnung daran, dass auf ein keramisches Käppchen eine hochästhetische Verblendkeramik kommen soll.

ERGEBNISSE

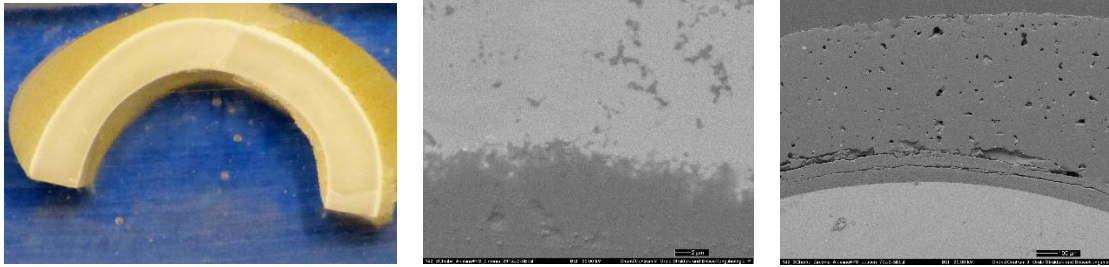


Abbildung 40 3d_142

Das erste Bild zeigt eine Übersicht über einen Querschliff der Probe 3d_142 mit äußerer Keramikverblendung. Das zweite Bild zeigt die elektroforetische Verbindung von Aluminiumoxid mit dem Zirkoniumdioxid. Das Besondere an dieser Verbindung ist eine sogenannte Druckknopfverankerung der beiden Materialien miteinander. Dies wird auf die Größenunterschiede der verwendeten Pulverfraktionen zurückgeführt. Somit entsteht durch das Sintern eine unlösbare Verbindung. Das dritte Bild zeigt den Zirkoniumdioxidkörper, die Aluminium-Feldspat-Bondingschicht und die keramische Beschichtung der Außenseite. Man kann hier gut erkennen, dass es zu Ablösungen der Verblendschicht gekommen ist, die unterschiedliche Ursachen haben kann. Das können Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK), aber auch mechanische Einflüsse beim Präparieren der Probe für die weiterführenden Untersuchungen sein.

Ähnliche Ergebnisse liefern die Proben 3d_166 bis 3d_171, die mit Suspensionen mit gleichen Rezepturen hergestellt wurden.

Die beiden Versuche 3d_208 und 3d_209 zeigen sogenannte Multilayer mit 14 und mit zehn Schichten. Als Suspensionen kamen hier S12 und S25 zum Einsatz. Die Stumpfelektroden wurden immer abwechselnd bei 15 V für die Dauer von jeweils einer Minute in die entsprechende Suspension für die Elektrophorese getaucht. Die nachfolgende Abbildung zeigt 3d_208 mit 14 Schichten im Querschliff.

ERGEBNISSE

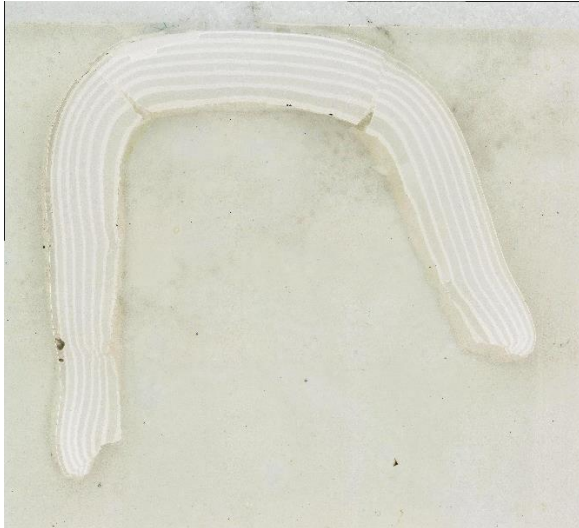


Abbildung 41 Multilayer mit 14 Schichten (3d_208)

Es ist zu erkennen, dass es auch weiterhin vereinzelte Risse gibt, und dass die Schichten allesamt nahezu parallel verlaufen.

Ab 3d_268 wurden Proben mit drei Schichten hergestellt. Die erste und dritte Schicht bestand wieder aus Alumina und einer Feldspatmischung. Die Kernschicht in der Mitte bestand aus Zirkoniumdioxid. Alle Proben waren blasenfrei und hatten nur gelegentliche Rissbildungen vorzuweisen. Bei 3d_269 wurde am Ende die Spannung für zehn Sekunden umgekehrt, da in der Literatur zu finden ist, dass dadurch sich die abgeschiedene Schicht automatisch von der Elektrode lösen soll. Dies war hier nicht der Fall. Stattdessen hat sich die komplette äußere Schicht wieder in Lösung begeben und das Ergebnis war eine recht dünne Zweischichtstruktur.

Abschließend wurden erneut 14-schichtige Strukturen aus S16 und S12 hergestellt (3d_313 und 3d_314). Hier wurde keine Wachsschicht zum Ausblocken verwendet. Daher musste das Käppchen im Nachgang wieder beschnitten werden. Die Ergebnisse waren eine Blasenfreiheit und nur ein einziger kleiner Riss in 3d_314, der auf das Beschneiden zurückzuführen ist.

In der vorliegenden Arbeit haben sich als besonders geeignete Suspensionen die S12, S15, S16, S24, S25 und S37 herausgestellt, da diese die konstantesten und besten Ergebnisse aufwiesen.

5.2.6 EPD – Reparatur

Vorab ist mehrfach beschrieben worden, dass es immer wieder aus unterschiedlichsten Gründen zur Rissbildung kam. Ursache dafür sind die Trocknungsschrumpfung und manuelle Einflüsse, wie das Beschneiden des Randes. Der erste Versuch einen solchen Riss zu schließen war bei der Probe 3d_273. Als Reparaturmasse wurde die S12 mit einem neuen Einwegpinsel in den Spalt eingebracht.

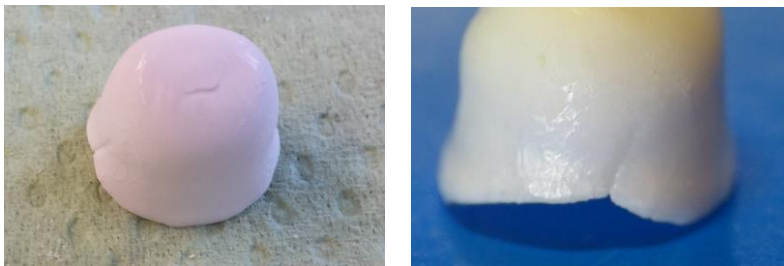


Abbildung 42 erste Rissreparatur

Auf dem linken Bild ist eine initiale Auffüllung des Risses, der durch das gesamte Kappchen verlief, zu erkennen. Im gleichen Maße stellt sich das ganze nach dem Sintern dar. Der Riss ist zu, aber dennoch zu erkennen. Es folgten weitere Reparaturversuche nach der gleichen Methode. In 3d_316 wurde eine kleine okklusale Blase mit S12 aufgefüllt.



Abbildung 43 Blasenreparatur

ERGEBNISSE

Das zweite Bild zeigt eine aufgefüllte Blase. Nach dem Sintern ist das Käppchen von innen dicht, aber außen gibt es qualitative Einbußen. Es ist zu erkennen, dass die aufgespritzte Keramik sich nicht richtig mit der elektroforetisch abgeschiedenen Keramik verbunden hat und es zu einer oberflächlichen Ablösung gekommen ist. In 3d_317 und 3d_320 wurden Risse erfolgreich repariert.

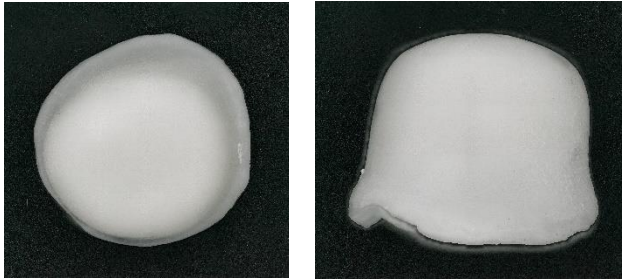


Abbildung 44 3d_317 zervikal reparierter Riss

Weitere Forschung zur Möglichkeit der Reparatur von elektroforetisch abgeschiedenen dreidimensionalen Strukturen ist in einem weiterführenden Projekt notwendig.

5.3 Trennung

Der Verzicht eines Trennmittels wurde untersucht und führte am Anfang der Arbeit zu besseren Ergebnissen (3d_extra-trial 3, 3d_99) als mit Isolierschicht. Ein Trennmittel ist jedoch nötig, da Keramiken, die direkt auf dem leitend gemachten Stumpf abgeschieden werden zu fest an der Oberfläche haften und ein Trennen von Stumpf und Keramik, ohne diese zu beschädigen, nicht möglich ist.

5.3.1 Optapix AC 95

Nachdem der Stumpf mit einem elektrisch leitenden Lack benetzt, somit zur Stumpfelektrode und unterhalb der Präparationsgrenze ausgeblockt wurde, musste er nachfolgend isoliert werden, damit sich das Käppchen von der Stumpfelektrode als ganze Struktur abnehmen ließ. Von Moritz et al. ist bereits bekannt, dass sich Optapix AC 95 zur Isolierung eignet [35]. Dies konnte in den Versuchen der vorliegenden Arbeit bedingt bestätigt werden (Tabelle 31). Die Intention der Anwendung von Optapix AC 95 war, dass diese Isolierschicht sich nach der Elektrophorese durch das Tauchen in eine wässrige Ethanollösung auflösen sollte und das Käppchen somit leichter von dem Stumpf zu trennen sei [35, 70]. In der vorliegenden Arbeit konnte dieser Effekt nicht bestätigt werden, auch wenn das Material wasserlöslich ist [70]. War die Isolierschicht zu frisch bzw. zu feucht, so waren die Abscheidungen nicht formgetreu, sondern wiesen verschiedene Irregularitäten auf. War die Isolierung zu trocken (Selbsttrocknung an der Luft oder mit einem Heißluftfön), führte dies zwar zu guten elektrophoretischen Ergebnissen, die so hergestellten Käppchen ließen sich jedoch nicht schadensfrei von dem Stumpf trennen (3d_53, 3d_77). Das Auftragen der Isolierschicht wurde auch in Hinblick auf die Anwendungstemperatur untersucht. Gekühltes Optapix AC 95 führte zu besseren Ergebnissen, als bei der Anwendung bei Raumtemperatur von 22°C (3d_extra-trial 2). Zunächst wurde die Isolierung mit einem Einmalpinsel aufgetragen. Da bei diesem Vorgang die Schicht immer ungleichmäßig war, wurde die Isolierung daraufhin durch Tauchen appliziert. Durch reines Tauchen entstanden ungleichmäßig dicke Isolierschichten. Als geeignet erwies sich das Tauchen des vorbereiteten Stumpfes in einen kleinen Becher mit Optapix AC 95 bis kurz unterhalb der Präparationsgrenze. Das überschüssige Isoliermittel wurde erst abgeschüttelt und dann mit dem Mund vorsichtig verblasen, sodass eine gleichmäßige Isolierschicht entstand (ab 3d_118).

In diesem frisch isolierten Zustand wurde der Stumpf in den Versuchsaufbau integriert, in die Keramiksuspensionen getaucht und mit der Elektrophorese begonnen. Als weitere Variante der Verwendung von Optapix AC 95 ist die Zweifachisolierung eingeführt worden. Zunächst wurde der Stumpf in die Isolierung getaucht, dünn ausgeblasen und an der Luft trocknen gelassen. Über diese Schicht wurde der Silberleitlack aufgetragen. Nach der Einhaltung der vorgeschriebenen

ERGEBNISSE

Trocknungszeit von 15 Minuten, wurde die zweite Isolierschicht aufgetragen. Die Ergebnisse differierten untereinander, trotz vermeintlich gleicher Anwendung. Waren die Isolierungen in der Summe zu dick, dann hat in den Bereichen keine Keramikabscheidung stattgefunden (3d_288, 3d_289).



Abbildung 45 3d_288

5.3.2 Ivocrown

Ein weiteres Isoliermittel, welches aus der Zahntechnik bekannt ist, ist Ivocrown von der Firma Ivoclar. Es findet Anwendung als Trennmittel verschiedenster Materialien. Als Isolierung für die Elektrophorese ist es jedoch nicht geeignet, da die Anwendung zur Entstehung eines wolkenartigen Gebildes geführt hat (3d_54).



Abbildung 46 3d_54

5.3.3 Pearl Ceram Spacer

Um das klebrige Verhalten der abgeschiedenen Keramikklappchen zum Zahnstumpf zu verringern, wurde das Optapix AC 95 in 3d_217 gegen Pearl Ceram Spacer, aus dem Sortiment von WolCeram ausgetauscht. Das Ergebnis war eine wolkige und stark blasige keramische Abscheidung, welche diesen Spacer ebenfalls für die EPD-Technik als nicht praktikabel herausstellte.



Abbildung 47 Abscheidung mit PearlCeram als Isolierung

5.3.4 Tiefziehtechnik

Eine weitere Verfahrenstechnik, die aus der Zahntechnik bekannt ist, ist das Tiefziehen von 0,1 mm dicken Folien. Diese wurde unter Verwendung eines dentalen vollautomatischen Folientiefziehgerätes über mehrere Stümpfe gleichzeitig formpassend tiefgezogen. Die Folie wurde anschließend an der Zervikalgrenze beschnitten, und der Subzervikalrandbereich mit Wachs ausgeblockt. Das Ergebnis war, dass keinerlei elektrophoretisch abgeschiedene Keramik auf der Folienoberfläche anhaftete (3d_282). Für diesen Versuch wurden verschiedene Spannungen für jeweils fünf Minuten ausgetestet. Weder bei 15 V, 30 V noch bei 45 V stellte sich der gewünschte Effekt einer elektrophoretischen Abscheidung ein.

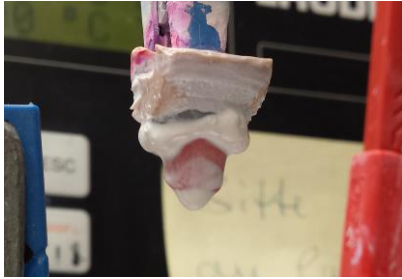


Abbildung 48 3d_282

5.3.5 Trocknung

Nachdem die Elektrode die versuchsspezifische Zeit bei definierter Spannung in der Suspension verweilt hat, wurde der Strom abgestellt und der Stumpf aus der Suspension entnommen. Da der Stumpf kopfüber hing, befand sich an seiner Okklusalfäche immer ein kleiner Tropfen der Suspension, welcher vorsichtig abgeschüttelt wurde. Anschließend wurde der Stumpf vom Setup abgeklemmt und war bereit für die Scheidung von seinem Abscheidegut.

Um das elektrophoretisch geformte Käppchen vom Stumpf lösen zu können, durfte es keine Unterschnitte geben. Das zervikale Beschneiden der Keramikkäppchen war in vielen Versuchen notwendig, da die Abscheidung nicht an der Zervikalgrenze endete, sondern meist darüber hinausging und somit die Form zu lang war und teilweise in unter sich gehenden Bereichen endete. Dafür wurde ein chirurgisches Skalpell mit einer Klinge Nr. 15 verwendet. Trotz aller Vorsicht, wurden durch das Beschneiden immer wieder kleinere Frakturen bzw. Sollbruchstellen gesetzt, die dann bei der Trocknung zu Rissen führten.

Der im Vorfeld beschriebene Wachskragen hat sich dahingehend als geeigneter herausgestellt. Da das Beschneiden ein manueller Prozess ist, in dessen Folge es gelegentlich zu Rissen am Keramikrand gekommen ist, wurde versucht dies zu verbessern, indem der Beschneidevorgang mit einem zahntechnischen Handstück und einem eingespannten Fräser (Rosenform 1,6 mm im Durchmesser) vorgenommen wurde (3d_182). Dies führte jedoch umgehend zu diversen Rissen am Rand der abgeschiedenen Keramik und kam daher für weitere Versuche nicht mehr in Frage.

ERGEBNISSE

Als nächstes wurde das Käppchen mit drei behandschuhten Fingern vorsichtig umschlossen und mit dem Kontern der anderen Hand langsam vom Stumpf getrennt. Dies ging nach circa drei Minuten recht gut. Das Käppchen ließ sich lösen und die zirkuläre Form blieb stabil. Jedoch war der okklusale Bereich immer noch nicht formstabil. Wenn man noch länger wartete, dann hatte dies immer Trocknungsrisse am Zervikalrand zur Folge (3d_33).

Um die Oberfläche der frisch abgeschiedenen Keramik zu versiegeln und zu stabilisieren, wurden Käppchen mit S12 hergestellt und anschließend nach dem EPD-Prozess in 15 % PMMA (Polymethylmethacrylat) getaucht. Der durch Tauchen entstandene Überzug hat sich nicht mit der Keramikmasse verbunden und diese auch nicht wie erhofft stabilisiert. Diese Schicht löste sich als dünnes Häutchen von der Keramik bei dem Versuch das Käppchen vom Stumpf zu heben. Anschließend kam es zur direkten Rissbildung mit nachfolgender Fraktur des Käppchens.

Ein Fortschritt bei dem Abnehmen der elektrophoretischen Abscheidung von der Elektrode war erstmals bei 3d_296 zu verzeichnen. Hier wurde die abgeschiedene Keramik nach dem Herausnehmen aus der Suspension mit dem Mund trocken geblasen. Dies geschah von da an immer von okklusal mit zweimal langsam ausatmen und dabei vorsichtig auf das Käppchen pusten. Somit trocknete die EPD nicht wie bisher vom Rand, sondern von der okklusalen Mitte heraus nach außen. Dadurch verfestigte sich der Bereich, der sonst hauptsächlich von Deformationen betroffen war als erstes und das Käppchen konnte schadenfrei vom Zahnstumpf abgenommen werden.

Anschließend wurden die elektrophoretischen 3D-Käppchen unter einer gläsernen Staubglocke bis zum Sintern gelagert, wo sie weiter gleichmäßig durchtrocknen konnten.

5.4 Ergebnisse des Druck-Scher-Versuches (DSV)

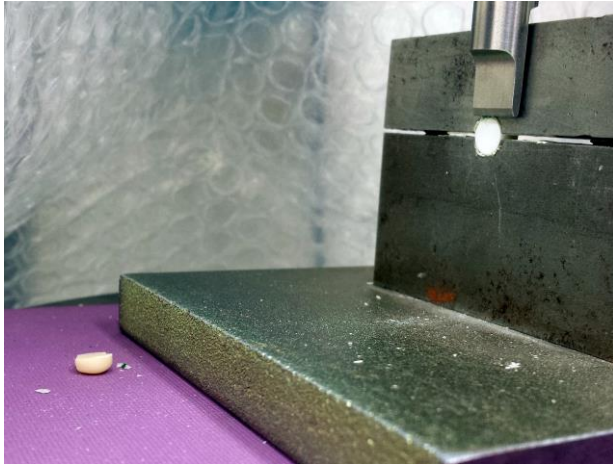


Abbildung 49 DSV FT5_1

Die einzelnen Serien wurden in ihrem Aufbau und in ihrer unterschiedlichen Art und Weise der Probenherstellung, besonders in der Bereitstellung des Bonders, in Material und Methode vorgestellt.

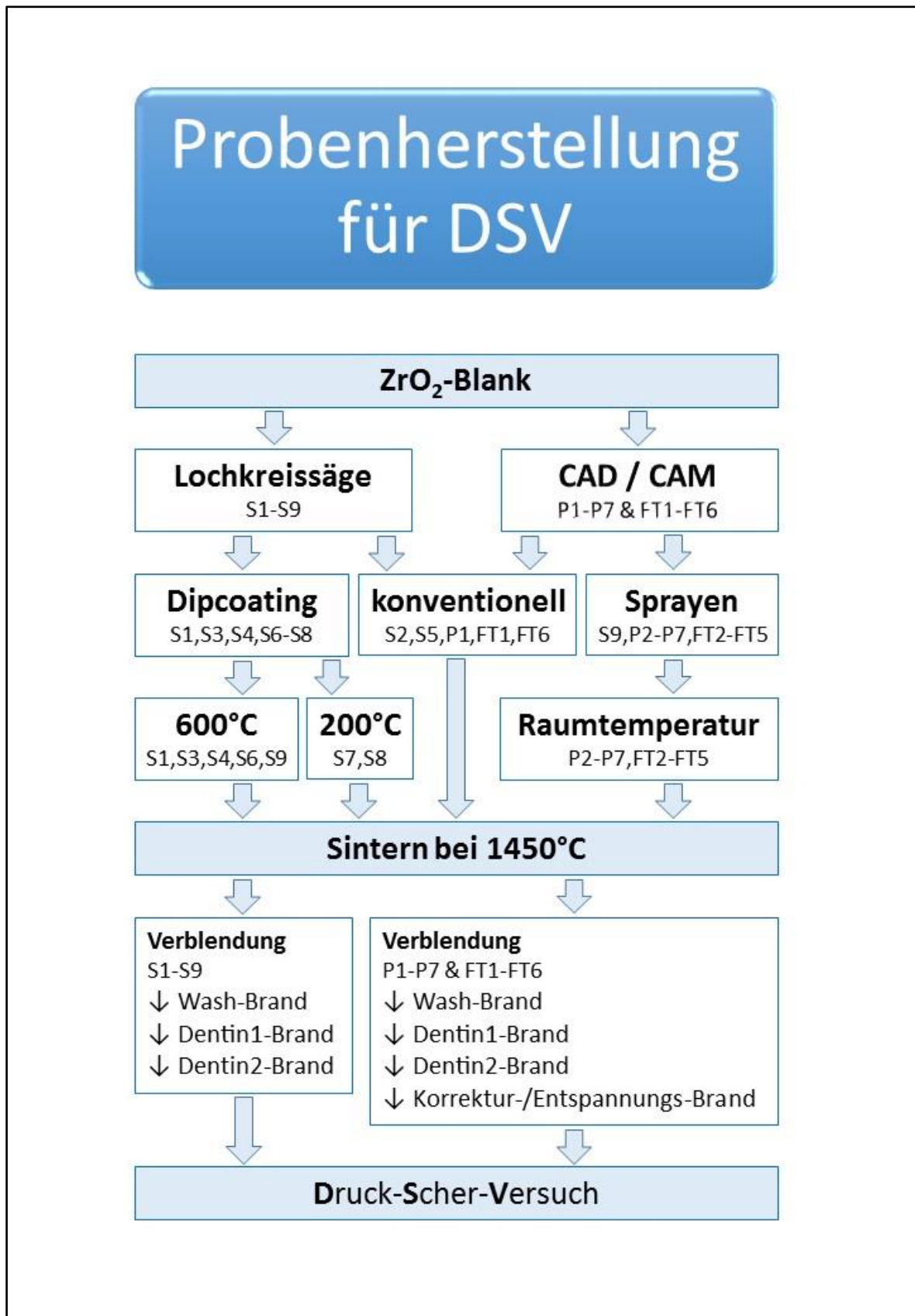
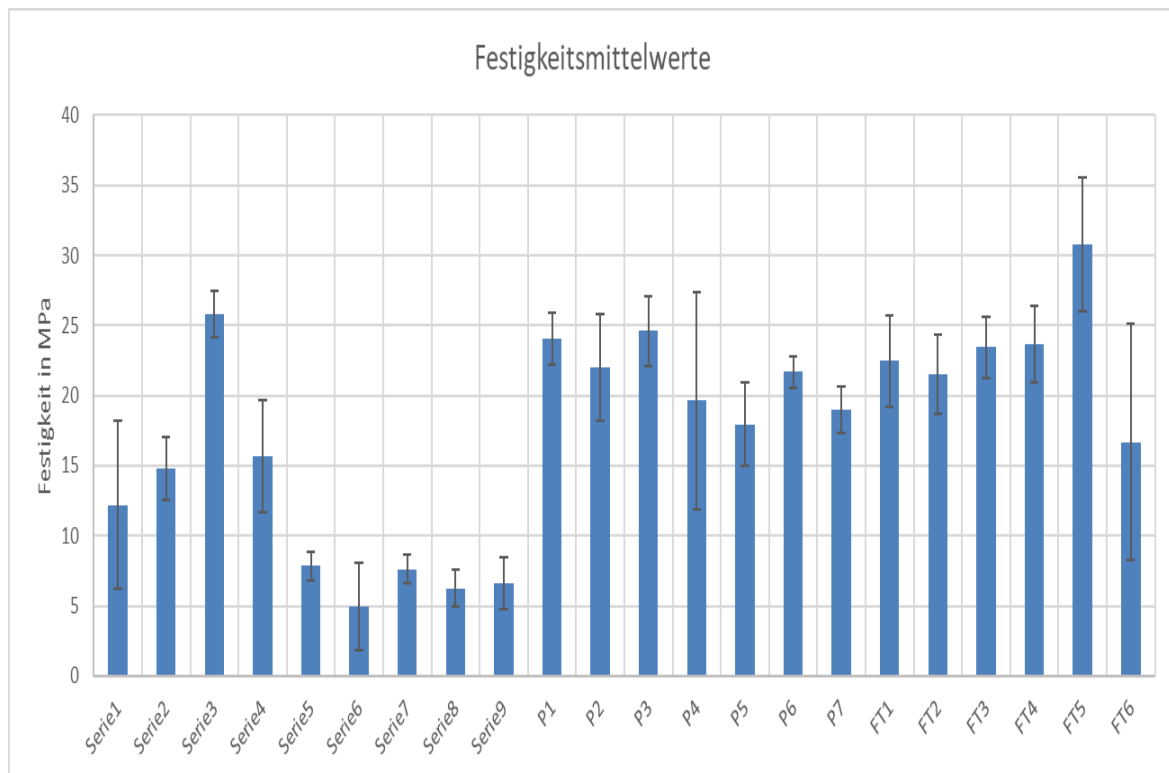


Abbildung 50 Übersichtsschema DSV

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse zusammengefasst, lassen erkennen, dass die besten Haftverbundwerte in der Serie FT erzielt wurden. FT1 ist die erste Referenz. Hier wurden die Probekörper konventionell ohne Bonder keramisch verblendet. FT2 bis FT4 sind Versuchsreihen mit verschiedenen Bondern, die sich mit ihren Ergebnissen auf einem gleich guten Niveau bewegen wie die Referenz FT1. Einzig FT5 zeigt erheblich höhere Festigkeitswerte im Vergleich zu allen anderen Serien und liegt damit 37,1 % über dem Referenzwert. Die erste der nachfolgenden Tabellen zeigt sämtliche Durchschnittswerte aller Serien und die zweite stellt die FT-Serie graphisch zusammen.

Tabelle 16 Ergebnisse DSV in MPa



ERGEBNISSE

Tabelle 17 Verbundfestigkeit DSV der FT-Serie

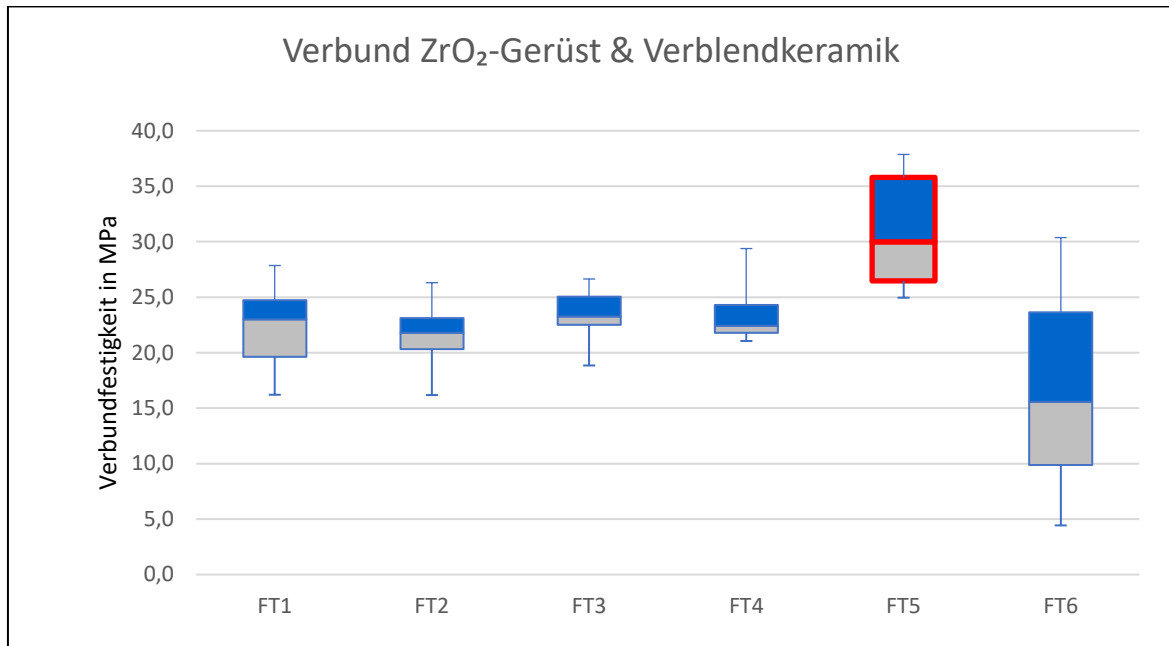
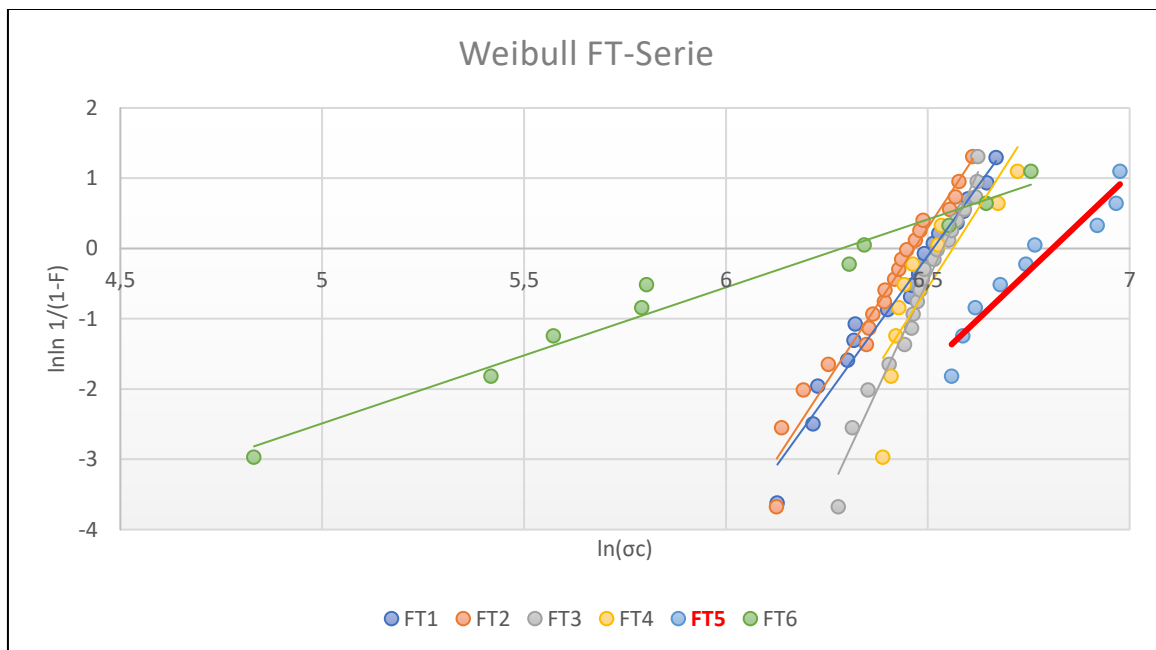
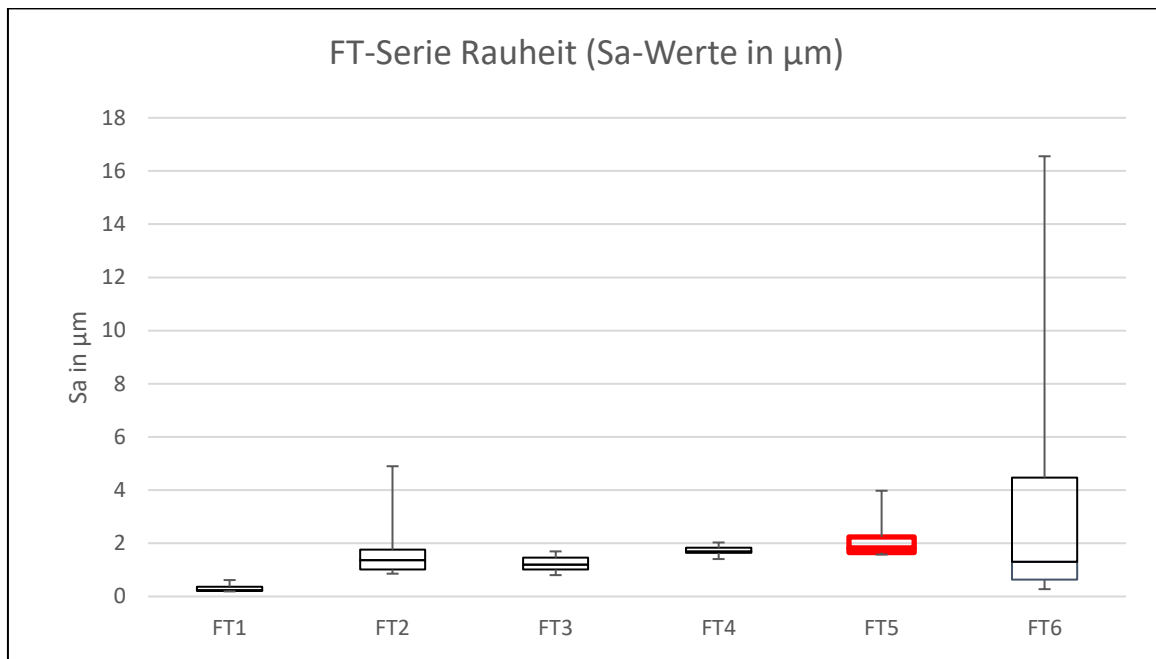


Tabelle 18 Weibull - Festigkeit FT-Serie



ERGEBNISSE

Tabelle 19 Rauheit FT-Serie



Die deutliche Rechtsverschiebung des Graphen von FT5 in der Weibull-Tabelle zeigt, dass es sich hierbei um von der Norm abhebende Festigkeitswerte handelt, auch wenn der Anstieg geringfügig flacher ist, als bei FT1 bis FT4. FT6 weicht vollkommen von allen anderen Werten ab und spiegelt die volle Bandbreite der gemessenen Werte wider. Die Tabelle, in der die Rauigkeiten der FT-Serie nach dem Druck-Scher-Versuch dargestellt sind, macht deutlich, dass die im Nachhinein ermittelte Rauheit der Oberfläche auf den Zirkoniumdioxidzylindern in keiner Relation zu den gemessenen Festigkeitswerten stehen.

5.5 Ergebnisse des Versuchs nach ISO 9693-2

Um die Ergebnisse aus dem Druck-Scher-Versuch zu bestätigen und um diese von einer anderen Seite her zu betrachten, wurden die Serien FT1, FT4, FT5 und FT6 für den Versuch nach ISO 9693-2 vorbereitet. Spannungsspitzen, die auf der Oberfläche der Zirkoniumdioxidplättchen auftreten könnten, wurden vermieden, indem der Vorschubstempel mit einer Zinnfolie ummantelt und somit abgepuffert wurde.



Abbildung 51 a) Versuch nach ISO 9693-2 b) FT1 vs. FT5

Die vorangestellte Abbildung b zeigt auf der linken Seite den Versuch nach FT1. Es ist zu erkennen, dass hier eine vollständige Delamination stattgefunden hat. Auf dem Zirkoniumdioxidplättchen ist noch eine Rauigkeit zu erkennen, die auf Reste vom Washbrand zurückzuführen ist. Auf der rechten Seite ist dies bei FT5 nicht der Fall. Dort befindet sich auf dem Trägerplättchen in allen Bereichen noch Verblendkeramik und daneben liegt der als Block abgescherte Rest der Feldspatverblendung. Hier hat kein Chipping im eigentlichen Sinn stattgefunden, da der Defekt parallel zur Gerüstoberfläche verläuft. Der Schwachpunkt dieser Materialkombination ist die Verblendkeramik. Die Verbundzonen Träger-Bonder-Verblendung sind unversehrt und bestätigen, dass hier nicht die Grenzflächen getestet wurden, sondern lediglich die verwendete Verblendkeramik. Somit sind die gemessenen Werte für den Haftverbund mit diesem Versuch nicht aussagekräftig.

5.6 Probenbewertung

5.6.1 Optische Bewertung der EPD-Proben

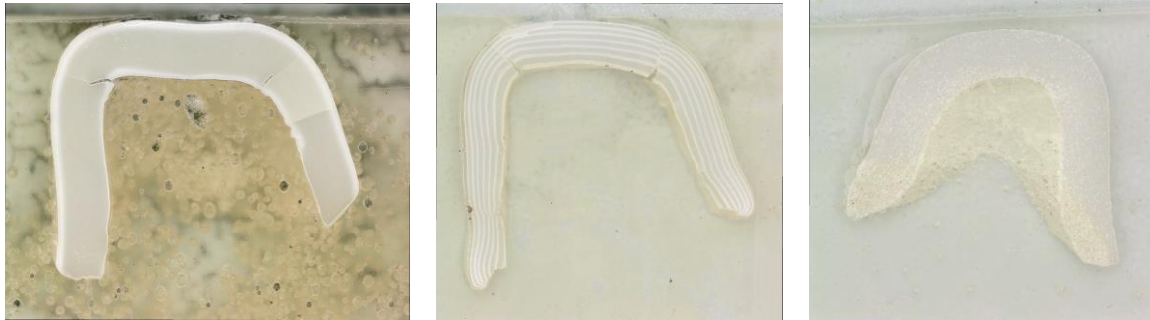


Abbildung 52 a) 3-schichtig, b) 14-schichtig, c) porös

In dem ersten Bild (3d_167) ist ein sehr homogener und dicht gesinterter Zirkoniumdioxidkörper mit Hilfe des Keyence zu erkennen, der jeweils nach außen und innen von einer Schicht umgeben ist. Die beiden begrenzenden Schichten wurden mit der Suspension S24 im elektrophoretischen Verfahren hergestellt. Wobei die innere, zum Lumen gewandte Schicht dünner als die äußere ist. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass durch das Ablösen des Keramikköppchens von dem Elektrodenstumpf durch Reibung Keramikteilchen abgeschert wurden und somit zu einer Ausdünnung dieser Schicht führten. In dieser Übersicht sind auch Risse ersichtlich, deren Ursache wahrscheinlich in der manuellen und maschinellen Aufbereitung der Proben zu suchen ist. Alle drei abgebildeten Querschliffe von Köppchen wurden in einem Kunststoff (Technovit 4004) eingebettet.

Das 14-schichtige Köppchen (3d_208) lässt in dem Schlibfbild eine Abgrenzung der einzelnen Schichten zu. An den Zervikalgrenzen ist eine Konvergenz der Schichten zu beobachten, die ursächlich in dem Beschneiden des Randes liegt. Von innen nach außen werden die einzelnen Schichten immer dünner bei gleichbleibender Elektrophoresezeit in der jeweiligen Suspension. Diese Kinetik wurde von Z. Zhang bereits 1989 beschrieben [71] und wurde als Bestandteil der Arbeit von Hadraba et al. [72] dahingehend untersucht und bestätigt. Auch in dieser Abbildung sind zwei Risse im Köppchen zu sehen, die die gleiche Ursache haben.

ERGEBNISSE

Das poröse Käppchen (3d_247) weist keine Risse auf. Die Porositäten erfahren eine Häufung an der Innengrenze zum Lumen und im Zervikalbereich. Im restlichen Keramikkörper findet sich eine gleichmäßige Verteilung der Porositäten. Bei dieser Probe sind keine Defekte im Sinne von Rissen zu erkennen. Dies lässt sich auf ein Ablenken eines potentiellen Risswachstums aufgrund der beabsichtigten Porositäten zurückführen. In wie weit sich diese in Größe, Anzahl und Form durch Einsatz von Zellulose steuern lassen, ist Aufgabe weiterführender Forschungen.

5.6.2 Mechanische Bewertung der EPD-Proben



Abbildung 53 3d_167 a) nach Abscheidung B) nach Schliff und Politur

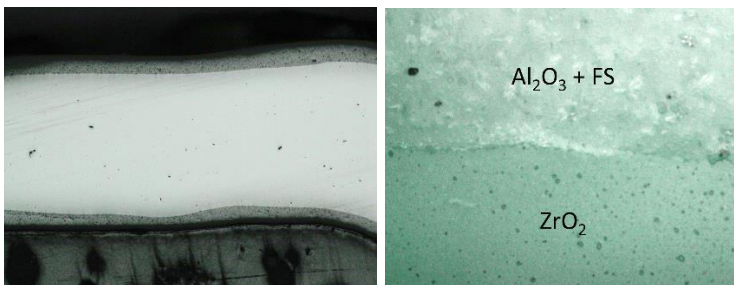


Abbildung 54 3d_167 a) 5x vergrößert b) 100x vergrößert

ERGEBNISSE

Im TribolIndenter TM hat die ausgewählte Probe 3d_167 drei verschiedene Messbereiche für die Nanoindentation erfahren. A ist im bukkalen, B ist im okklusalen und C ist im palatinalen Bereich jeweils mittig in der Schicht gelegen. Für jeden dieser Messbereiche wurde ein Raster mit 5 x 5 Messpunkten abgefahren. Die Belastung hat wie vorab beschrieben mit einer Trapez-Kraftfunktion stattgefunden. In der Auswertung war zu erkennen, dass die Messungen über die gesamte Probe relativ gleichgeblieben sind. Auch die Abweichungen sind sehr gering. Die gemessenen Werte von dem elektrophoretisch abgeschiedenen Zirkoniumdioxid von knapp unter $15 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ liegen damit über den Literaturwerten $\text{HV} = 11 - 12,5 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ [73]. Der durch die elektrophoretische Herstellung erreichte E-Modul liegt mit durchschnittlich 190 GPa unter den Literaturwerten von 210 GPa [73]. Die höhere Härte geht somit mit einem kleinen Verlust im E-Modul einher.

5.6.3 Optische Bewertung der DSV-Proben

Die Aufnahmen der Proben nach dem DSV wurden ebenfalls mit dem Keyence angefertigt und zeigen in den nachfolgenden Abbildungen, dass in der Referenzserie der Zirkoniumdioxidkörper unversehrt ist und nur bei der Verblendkeramik eine kleine Abplatzung im Bereich des Stempelansatzes stattgefunden hat. Dies zeigt, dass die Verblendung als erstes nachgegeben hat, und dass der entstandene Riss zu einer vollständigen Delamination der Feldspatverblendung vom Zirkoniumdioxidgerüst geführt hat.

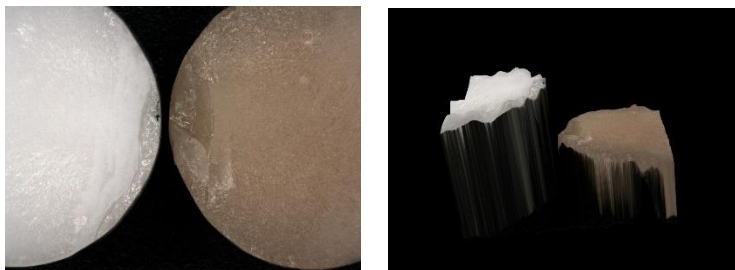


Abbildung 55 Bruchfläche FT1

ERGEBNISSE



Abbildung 56 Bruchfläche FT5

Bei FT5 kann man deutlich erkennen, dass hier nicht nur die Feldspatkeramik in der Stempeldruckzone Integritätsverlust erfahren hat, sondern, dass aufgrund des höheren Haftverbundes durch Vermittlung des Bonders, es auch zu Brüchen im Randbereich des Zirkoniumdioxidkörpers gekommen ist. Die Ausbrüche des Zirkoniumdioxids sind deutlich zu erkennen.

5.6.4 Crack initiation nach ISO 9693-2

Die Proben für den Versuch nach ISO 9693-2 lassen sich bereits ohne weitere optische Hilfsmittel beurteilen. Die Serie nach FT1 hat in allen Versuchen eine vollständige Delamination erfahren. Dies spricht für ein adhäsives Versagen in der Verbundzone zwischen der Verblendkeramik und dem Gerüst. Auf den Proben nach FT5 hingegen ist zu erkennen, dass es hier jeweils ein kohäsives Versagen des Verblendmaterials gegeben hat. In allen Bereichen, wo der Bonder appliziert und die Verblendung aufgetragen wurde, ist der Haftverbund nach Versuchsdurchführung immer noch vollständig intakt.

Auf dem gesamten Verblendbereich nach ISO 9693-2 befindet sich weiterhin aufgebrannte Verblendkeramik. Der Bruch fand hier parallel zur Verblendoberfläche, längs durch die Verblendkeramik statt. Dies bedeutet, dass hier nicht der Haftverbund zwischen Zirkoniumdioxidgerüst, dem Bonder und der Verblendkeramik getestet wurde, sondern einzig die Eigenfestigkeit der Verblendkeramikmasse.

6 DISKUSSION

Die Methode der manuell durchgeführten, elektroforetischen Abscheidung von Zirkoniumdioxid unterliegt einer sehr anwenderspezifischen Sensitivität der Technik. Warum beschäftigt man sich überhaupt mit der Herstellung von elektroforetischen Zirkoniumdioxidkappchen im Zeitalter der CAD/CAM-Technologie?

Anwendern aus den Bereichen der Zahntechnik und der Zahnmedizin fällt beim Betrachten der Frakturraten von Zahnersatz, der Zirkoniumdioxid basiert gefertigt wurde, auf, dass die ermittelten Werte der Hochschulen deutlich über denen der Hersteller und Fräszentren liegen. Ein großer Hersteller gibt mit seiner Forschungsleiterin im persönlichen Gespräch sogar an, dass die Fraktur- und Chippingraten so gering sind, dass sie fast mit Null beschrieben werden können. Was dabei aber immer unberücksichtigt bleibt, ist die Tatsache, dass auf eine neue Zahnersatzarbeit zwei Jahre Garantie gewährt werden müssen. Dies hat zur Folge, dass durch Chipping oder kleinere Frakturen im Randbereich insuffizient gewordene Keramiken über die Zeit von zwei Jahren „gerettet“ werden. Nach diesen zwei Jahren ist es ohne weiteres möglich von der Krankenkasse wenigstens wieder den Festzuschuss zu beantragen und damit eine Neuanfertigung ganz oder teilweise zu finanzieren. Defekte an keramischen Arbeiten, die auf diese Weise eine Erneuerung erfahren, werden daher auch nicht den Herstellern als solche gemeldet. Es liegt bestimmt auch nicht im Interesse eines Herstellers reale Defekt- bzw. Ausfalldaten seiner Keramiken öffentlich widerzuspiegeln.

DISKUSSION

Tabelle 20 Chippingraten – Auszug aus [3]

Art der Versorgung	Beobachtung.-dauer	Komplikationen	observ. Einheiten	Autoren
Inlaybrücke	5	9% Chipping	30	Kern, Chaar
3 gl. Brücke	3	9,5% Chipping	21	Edelhoff
3-4 gl. Brücken	7	12% Chipping	99	Rinke
3-4 gl. Brücken	4	13% Chipping	24	Wolfart
3-6 gl. Brücken	3	10% Chipping	21	Edelhoff
3 gl. Brücke	5	11% Chipping	20	Raigrodski
3-4 gl. Brücken	5	24% Chipping (8von33)	33	Burke

Da auch eigene Beobachtungen in einer großen Mehrbehandlerpraxis dies bestätigen, ist die Forschung im Bereich Zirkoniumdioxid zurecht stets auf dem Prüfstand. Mit der Herstellung und Bewertung von elektrolytisch abgeschiedenen keramischen 3D-Strukturen, sollte ein Verfahren untersucht werden, das es ermöglicht hierarchische Strukturen, nach dem natürlichen Vorbild, einzubeziehen.

Die CAD/CAM-Technologie ist immer nur maximal so gut wie die Ronde bzw. der Rohling selbst. Diese werden in verschiedenen Pressverfahren hergestellt. Die so gewonnenen Presszylinder werden dann in Scheiben gesägt, wobei die Qualität der einzelnen Rohlinge von ihrer Position in dem Presszylinder abhängt. Somit ist das Verfahren der elektrolytischen Abscheidung von Oxidkeramiken geeignet, um möglichst konstante, dichte keramische Strukturen zu erzeugen.

Wie die Versuche gezeigt haben, ist ein gleichmäßiges Temperieren, der zu verwendenden Suspensionen sinnvoll. Ist die Suspension zu kalt, findet die Elektrolyse langsamer statt und es entstehen dünnere Schichten. Ist die Suspension hingegen zu warm, verdunstet das Lösungsmittel (hier absolutes Ethanol) schneller und die Suspension dickt schneller ein. Da das Ziel war ein keramisches Kappchen herzustellen, welches frei von Defekten (Blasen, Risse, Fehlstellen etc.) ist, ist es wichtig so viele Parameter wie möglich zu standardisieren. Wenn ein Zahn aufgrund verschiedenster Defekthistorien mit einer vollkeramischen Krone zu versorgen ist, gibt es für Zahnmediziner präparatorische Anforderungen [3]. Vollkeramiken müssen immer abgerundet sein, da sonst Spannungsspitzen aus

DISKUSSION

der Präparationsform in das Gerüst übertragen werden und sich in der Verblendung fortsetzen können. Die Folgen von Spannungen im Gerüst äußern sich in Chipping und Gerüstfrakturen. Deshalb wurde zu Beginn dieser Arbeit der Stumpf (Abscheideelektrode) so überarbeitet, dass er den Anforderungen nach abgerundeten Ecken und Übergängen entsprach und den gewünschten Präparationswinkel von über 5° (6° in dieser Arbeit) aufwies [74].

Scharfkantige und zu konische Stümpfe [35] fanden somit keine Anwendung, auch wenn zu konische Stümpfe das Abnehmen der keramischen Erzeugnisse stark vereinfachen würden.

Als Material für die Abscheideelektrode haben sich alle getesteten gängigen Materialien als geeignet erwiesen. Keines stellte sich als geeigneter oder ungeeigneter als die anderen heraus. Ob die Größe der Abscheideelektrode eine Rolle bei der Stabilität der dreidimensionalen Keramikprodukte und der etwaigen Rissbildung spielt, bleibt Gegenstand weiterführender Untersuchungen. Interessant ist hier ebenfalls eine ausstehende Untersuchung, inwieweit der Restfeuchtegehalt von Gipsstümpfen einen nachhaltigen Einfluss auf das Abscheideergebnis hat.

Tabelle 21 EPD-Eignung von Stumpfmaterialien

Material	Benetzung mit Silberleitlack	EPD geeignet
Shera Plaster	+	+
Shera HardRock	+	+
Vita In-Ceram	+	+
Technovit 4004	+	+
Organic PMMA	+	+

Da all diese Materialien keine elektrisch leitenden Eigenschaften besitzen, musste die Abscheideoberfläche mit einem speziellen Lack dafür überzogen werden. Einzig der bereits in der Zahntechnik Verwendung findende Silberleitlack erfüllt die Ansprüche an die Elektrophorese. Kupferleitlack und Graphitleitlack haben sich als ungeeignet erwiesen. Aber auch hier kommen anwenderspezifische Eigenheiten zum Tragen. Wird der Leitlack nicht vorher ausreichend durchmischt oder verarmt der Leitlack an Leitsilber oder wird dieser nicht absolut deckend appliziert, kommt

DISKUSSION

es zu kleineren Fehlstellen in der Leitlackschicht und der Restfeuchtegehalt des Gipsstumpfes nimmt nachhaltigen Einfluss auf das Elektrophoreseergebnis.

Tabelle 22 EPD-Eignung von Leitlacken

Material	EPD geeignet
Kupferleitlack	-
Graphitlack	-
Silberleitlack	+

Als Gegenelektrode wurden verschiedene Formen und Materialien untersucht. In Anlehnung an die Elektrode des WolCeram-Systems [15] wurde eine ähnliche Elektrode für das in dieser Arbeit verwendete System untersucht. Dies führte jedoch nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Auch eine Elektrode aus einem spiralförmigen Draht ist hierfür nicht praktikabel. Von den untersuchten Elektrodenformen und Materialien erwies sich eine Becherelektrode, deren Seitenwände aus hochgewinkelten, sich an den Rändern überlappenden Lamellen besteht und jedes Mal individuell angefertigt wurde, als zielführend und praktikabel. Diese Elektrode wurde handgefertigt. Somit sind individuelle Unterschiede nicht zu vermeiden. Das fast komplett reine Material (99,5% Aluminium [63]) zeigte bei den Versuchen auch keinerlei Korrosionserscheinungen, wenn es für jeden Versuchstag und für jede Suspension eigens neu hergestellt wurde.

Nur bei längerer Verwendung mit Zwischenreinigung in absolutem Ethanol, zeigten sich kleinste Poren an der Oberfläche. Da es in dieser Arbeit jedoch um die Machbarkeit hierarchisch strukturierter Oxidkeramiken ging und nicht um die Eignung verschiedener Elektrodenmaterialien, wurde diese auch noch nicht weiter untersucht. Im Zuge der weiteren Optimierung des Setups ist die maschinelle Produktion der Becherelektrode sicher von Vorteil, um unter anderem auch das elektrische Feld gleichmäßiger zu standardisieren. Auch das erwähnte Nachfließen der Suspension, damit die in der Becherelektrode vorhandene nicht an Keramikpartikeln verarmt, ist Bestandteil weiterführender interessanter Forschung.

DISKUSSION

Tabelle 23 EPD-Eignung von verschiedenen Gegenelektroden

Material / Form	EPD geeignet
Ringelektrode	-
Mehrfachringeletrode	-
Spiralelektrode	-
Becherelektrode mit Abständen zw. den Lamellen	-
individuelle Becherelektrode mit überlappenden Lamellen	+

Ein nicht zu vernachlässigendes Problem stellt die Isolierung des leitend gemachten Stumpfes dar. Ohne Isolierung gab es in der vorliegenden Arbeit auch kein Trennen von der Abscheideelektrode und dem erzeugten Keramikgut. Keine der untersuchten Isolierungen erwies sich als besonders geeignet. Das aus der Literatur für diesen Zweck bekannte Optapix AC 95 [35, 70] erwies sich bei gleichmäßiger dünner, nicht zu trockener Verarbeitung am praktikabelsten. Andere aus der Zahntechnik bekannte Isoliermittel waren für die Verwendung bei einem elektrophoretischen Prozess ungeeignet. Spannend bleibt somit, ob weiterführende Forschungen ein Isoliermittel aufzeigen, welches einfacher aufzutragen ist und eine leichtere Trennung von EPD-Keramik und Stumpf ermöglicht.

Tabelle 24 EPD-Eignung verschiedener Isolierungen

Material	EPD geeignet
Optapix AC95	(+)
Ivocrown	-
Pearl Ceram Spacer	-
0,1mm Tiefziehfolie	-

Den Suspensionen galt die größte Aufmerksamkeit. In der Literatur sind zwar verschiedenste oxidkeramische Suspensionen für den Einsatz in der Elektrophorese beschrieben [35, 39, 40, 54-56, 75, 76], zuweilen aber für die 2D-Abscheidung auf Platten oder nicht vollständig, sodass ein Replikationsansatz dieser Versuche nicht möglich war. Somit musste grundlegend erforscht werden, welche Materialien, Lösungsmittel, Dispergiermittel und ggf. weitere Zusätze

DISKUSSION

notwendig sind, um eine verwendbare dreidimensionale Keramikstruktur zu erhalten, die zahntechnisch, kostengünstig weiterverarbeitet werden kann.

Aufgrund der Dissoziation von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff in einem elektrophoretischen System, wurden Suspensionen mit Lösungsmitteln wie 96 % Ethanol und destilliertem Wasser nicht für die Versuche in dieser Arbeit verwendet. Einzig absolutes Ethanol wurde als Lösungsmittel eingesetzt.

Um eine möglichst dichte Kugelpackung mit der EPD zu erreichen, wurden Zirkoniumdioxidpulver verwendet, deren Korngröße im Nanometerbereich liegen. Pulver mit größeren Körnern wurden nicht verwendet, um die Fehlstellen zwischen den einzelnen Körnern nach dem Sinterprozess so gering wie möglich zu halten. Ein hier nicht erforschter Ansatz ist eine Mischung verschiedener Pulvergrößen im Hinblick auf Sinterschrumpfung und Dichte (bzw. Fehlstellen nach dem Sintern).

Da die Oxidkeramiken keine Ladungen besitzen, müssen sie durch Einsatz eines geeigneten Dispergiermittels leitend gemacht werden. Zum Einsatz kam hier Benzoesäure in unterschiedlichen Konzentrationen.

Tabelle 25 EPD-Eignung Benzoesäure in unterschiedlichen Konzentrationen

Dispergiermittel	EPD geeignet
3,90g Benzoesäure	+
1,95g Benzoesäure	-

Zur Stabilisierung zum einen von der Keramiksuspension und zum anderen der abgeschiedenen Keramik, gibt es verschiedenste Zusätze. Diese sollen die Grünfestigkeit erhöhen und somit das Abnehmen der Keramik vom Stumpf erleichtern. Das als funktionierend in der Literatur beschriebene Butvar B 98 führte bei den Versuchen in dieser Arbeit fast immer zur unkontrollierbaren Bildung von Blasen, wenn die Angaben Beachtung fanden [35]. Wurde die Konzentration jedoch verändert (Suspension S17 bis S21), konnte festgestellt werden, dass mit 0,3 g und 0,4 g Butvar auf 100,0 ml Ethanol und 50,0 g Zirkoniumdioxid relativ gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Lag die Konzentration jedoch darüber oder darunter, waren die elektrophoretischen Ergebnisse wieder mit Blasen in der Struktur versehen.

DISKUSSION

Der Einsatz niedermolekularer Kohlenhydrate (hier Zucker und Honig) führte zwar zu einem optisch guten Ergebnis, aber strukturell war alles viel zu weich, um es weiter verarbeiten zu können. Zudem würden zusätzliche Poren im Sintergefüge entstehen [77]. Obwohl seitens des Herstellers für Optapix AC 95 eine verbesserte Grünfestigkeit bescheinigt wird [70], ließen sich keine blasenfreien Ergebnisse herstellen. Weiterhin als geeignet haben sich Zusoplast und Optapix PAF 46 herausgestellt. Versuche zur Machbarkeit von steuerbaren Porositäten durch den Einsatz von Cellulose haben sich als gut erwiesen. Durch die Verwendung von Tulopur 4000 war es möglich, relativ gleichmäßig verteilte Porositäten bei der elektrophoretischen Abscheidung von Zirkoniumdioxid in das Gerüst einzubauen.

Tabelle 26 EPD-Einfluss verschiedener Bindemittel

Bindemittel	EPD geeignet
keine	+
4,392g Butvar B98 auf 200ml Ethanol	-
0,1g Butvar B98 auf 100ml Ethanol	-
0,2g Butvar B98 auf 100ml Ethanol	-
0,3g Butvar B98 auf 100ml Ethanol	(+)
0,4g Butvar B98 auf 100ml Ethanol	(+)
0,5g Butvar B98 auf 100ml Ethanol	-
2,0g Optapix AC 95 auf 200ml Ethanol	-
2,0g Optapix PAF46 auf 200ml Ethanol	+
1,0g Zusoplast auf 200ml Ethanol	+
2,0g Zusoplast auf 200ml Ethanol	-
8,0g Tulopur SE15	-
2,0g Tulopur 4000	-
4,0g Tulopur 4000	(+)
4,0g Tulopur 4000 + 50,0g Pulver extra	(+)
6,0g Tulopur 4000	+

DISKUSSION

Da in dieser Arbeit eine Vielzahl an Parametern variiert wurde, sollen einige davon nachfolgend noch kurz wertend erfasst werden.

Tabelle 27 EPD-Einfluss weiterer Parameter

Option	EPD geeignet
Stativ regelmäßig antippen	-
Vibration in unterschiedlicher Stärke	(+)
Vakuumieren der Suspensionen	-
Einsatz von Ultraschall beim Anrühren der Suspensionen	-
Magnesiumpulver	-
Doppeltisolierung des Stumpfes	-
EPD mit PMMA-Schutzschichtüberzug	-

Hierarchische Strukturen bringen mitunter einige Vorteile mit sich. Eine gesteigerte Festigkeit und eine erhöhte Frakturresistenz durch Umlenkung von Defekten an den Grenzflächen sind zwei davon. Die Um- bzw. Ablenkung der Rissausbreitung ist wichtig, da die Selbstreparatur von Zirkoniumdioxid durch Phasenumwandlung kritisch betrachtet werden muss. Häufig wird von einer Selbstreparatur dieser Keramik berichtet, da die größere monokline Form den Risspalt wohl verschließen soll. Von einer anderen Seite betrachtet, sieht es eher so aus, dass durch die rissinduzierte Phasenumwandlung von tetragonal in monoklin eine Raumforderung entsteht, die an der Risspitze zu Zugspannung in der Keramik und somit zu einer forcierten Rissausbreitung führt. Lediglich die Eigenfestigkeit der Oxidkeramik sorgt in diesem Fall für ein Stoppen der Rissausbreitung.

Die Arbeit befasst sich teilweise mit der Intention den Verbund des Käppchens zum Zahn und zur Verblendmasse (Keramik oder Komposit) hin zu optimieren, da Zirkoniumdioxid nicht ätzbar ist und keine Glasphase besitzt.

Deswegen wurden verschiedene Feldspäte in unterschiedlichen Konzentrationen einer Suspension, die als Feststoffanteil Aluminiumoxid hat, beigemischt. Die Elektrophorese fand ohne Probleme statt. Einzig war festzustellen, dass aufgrund der höheren Abrasivität der magnetische Rührfisch schneller abgenutzt war und

DISKUSSION

sich somit Kunststoffanteile des Rührfischs in der Suspension als Verunreinigung befinden. Positiv anzumerken ist, dass durch die Ausbildung von Schichten die Sinterschrumpfung geringer ist. Das würde im Umkehrschluss bedeuten, dass weniger Zirkoniumdioxid abgeschieden werden muss, und dass der zu berechnende vergrößerte Stumpf kleiner sein muss, als der für die Abscheidung von reinem Zirkoniumdioxid. Durch die Einbindung von Feldspäten in die Grenzschichten gibt es nun eine ätzbare Glasphase. Somit können diese hierarchischen Käppchen sowohl außen als auch innen angeätzt werden. Das hat eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge und wirkt sich positiv auf den mikromechanischen Haftverbund aus. Ebenfalls durch die Feldspäte kann ein echter chemischer Verbund sowohl zum adhäsiven Zement als auch zur Verblendkeramik hergestellt werden. Der Verbund zur Verblendkeramik wurde im Zuge dieser Arbeit untersucht. Ein möglicher verbesserter Verbund zu adhäsiven Zementen muss in weiterführenden Untersuchungen noch erforscht werden.

Auch die Reparatur von Grünkörpern, die durch Elektrophorese hergestellt wurden und durch Trocknungsschrumpfung noch auf dem Stumpf kleinere Risse erfahren haben, ist noch nicht ausreichend untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden kleinere Blasen und Risse mit derselben Suspension zugeschlickert, aber die Sinterergebnisse sind noch nicht zufriedenstellend.

Die besondere Techniksensitivität zeigt sich unter anderem auch dadurch, dass die abgeschiedenen Käppchen von okklusal her getrocknet werden müssen, um Deformationen in diesem Bereich zu vermeiden. Geschieht dies nicht, kommt es zu Trocknungsrissen im Zervikalbereich und Deformationen des okklusalen Anteils bei dem Abnehmen des Käppchens vom Stumpf. Dieses Problem stellt eine mögliche Umstellung auf einen maschinellen Prozess vor eine große Herausforderung.

Das mikroretentive Haften von Verblendkeramiken auf oxidkeramischen Gerüsten wird während des Sinterprozesses durch das Verbrennen von Bindern und dem Entstehen von nicht besetzten Hohlräumen oder Fehlstellen an der Oberfläche gewährleistet und nicht durch einen vermeintlichen chemischen Verbund. Der Washbrand ermöglicht das Hineinfließen der Verblendmasse in seiner Glasphase, die circa 50°C über der eigentlichen Brenntemperatur der Verblendmasse liegt. Somit entsteht ein minimaler retentiver Mikro-Haftverbund.

DISKUSSION

Die Versuchsreihen zum Druck-Scher-Versuch und zu den Tests nach ISO 9693-2 zeigen, dass durch den Einsatz einer zusätzlichen Schicht, die mit dem Gerüst zusammen gesintert und nicht nachträglich aufgetragen und dann erst aufgesintert wird, eine deutliche Steigerung im Haftverbund von Zirkoniumdioxidgerüst und Verblendkeramik durch diese Methode möglich ist.

Dies spiegelt auch die Weibull-Festigkeit für die FT-Serien wider (Tabelle 18). In Anlehnung an den schwedischen Statistiker Weibull wurde hier auf der x-Achse die Festigkeit logarithmisch aufgetragen und auf der y-Achse die Ordnung der Festigkeiten. Null beschreibt den Punkt, an dem 67 % brechen. Wenn der Wert groß (>1) ist, handelt es sich um kleinere Defekte. Ist der Wert jedoch kleiner 1, handelt es sich um große Defekte, die zu einem früheren Versagen führen. Idealerweise ist die Verteilung 50 : 50 und unterhalb von 0 liegen die Werte links der Kurve und oberhalb von 0 rechts. Ein steiler Anstieg der Kurven bedeutet, dass es sich um eine gleichmäßigere Defektverteilung handelt. Bei Betrachtung von FT5 fällt erst einmal auf, dass die Kurve etwas flacher ansteigt als die Kurven von FT1 bis FT4, dennoch befinden sich fast alle Festigkeitswerte in höheren Bereichen als die der anderen Versuchsreihen. Während sich die Kurven von FT1 bis FT4 überlagern und somit kein differenzierbares Ergebnis darstellen, weist FT5 ein erhebliches Alleinstellungsmerkmal auf. FT6 ist die flachste Kurve mit der größten Verteilung der Festigkeitswerte und spielt somit im direkten Vergleich keine relevante Rolle.

Im Zuge dessen wurden die Verbundfestigkeitswerte in MPa von FT1 bis FT6 im DSV analysiert (Tabelle 17). Während auch hier wieder FT1 bis FT4 in den Werten kaum zu differenzieren sind, weist FT5 deutlich höhere Werte auf. Im direkten Vergleich liegt FT5 mit deutlichen 37,1 % über den Referenzwerten von FT1.

Dazu werden vergleichend die Ergebnisse der Untersuchung nach ISO 9693-2 betrachtet (Abbildung 51). Links befindet sich die Referenz in Anlehnung an FT1, welche eine vollständige Delamination aufweist und keinerlei Feldspatrückstände auf der Zirkoniumdioxidoberfläche erkennen lässt. Auf der rechten Seite des Bildes befindet sich ein Versuchskörper in Anlehnung an FT5, der eindrucksvoll zeigt, dass die gesamte OF noch vollständig mit Verblendkeramik benetzt ist, während sich der Rest der Verblendung abgeschert hat. Somit handelt es sich hier nicht um einen Test, der den Haftverbund an der Grenzfläche klassifiziert, sondern lediglich den Punkt des Versagens im Verblendmaterial beschreibt. Folglich sind die Ergebnisse nicht untereinander vergleichbar.

DISKUSSION

Man muss bei diesen Versuchen immer bedenken, dass es sich um standardisierte Verfahren handelt, die eine vergleichende, replizierbare Komponente besitzen. Wenn man eine keramische Verblendung auf einen planen Zylinder aufmodelliert und diese dann testet, entspricht dieses nicht der unegal geometrischen Form eines Zahnstumpfes und dem passend dazu hergestellten Kappchen und auch nicht der Belastungssituation im Mund. Bei den Druck-Scher-Versuchen gibt verschiedene Stempelansätze. Da Keramiken spröde Werkstoffe sind, sollte man jedoch vermeiden spitze oder kantige Druckstempel für diese Versuche zu verwenden. In diesen Fällen werden Frakturen dadurch erst gesetzt und führen womöglich zu verfälschten Ergebnissen. Mikrofrakturen können auch in dieser Arbeit entstanden sein, als die Probekörper vorbereitet wurden. Zur Formkorrektur wurde hier ein Schnellläufer mit maximal 200.000 U/min verwendet und keine Turbine mit 300.000 U/min.

Die Probenherstellung für den Versuch nach ISO 9693-2 widerspricht den Anforderungen an Keramiken, nach denen Keramiken keine Ecken und Kanten aufweisen dürfen. Somit sind quadratische Probekörper mit quadratischen Verblendungen vielleicht nicht die günstigste Geometrie für die Testung von Keramiken. Auch lässt sich die Verblendkeramik nicht exakt positionieren, da es immer adhäsive Ausläufe in Längsrichtung gibt, die man nicht durch subtraktive Formkorrektur wie beim DSV eindämmen kann. Auch die Keramikverblendung an sich stellt einen zu großen individuellen Einflussfaktor dar. Werden die Keramiken zu flüssig aufgetragen, gibt es Poren. Werden die aufgetragenen Keramikmassen nicht verdichtend eingeriffelt, gibt es Poren. Werden die Keramiken in eine vorgegebene Form hineingeschichtet, können diese nicht ausreichend verdichtet werden und es gibt wieder Poren im Gefüge. Diese Poren sorgen für ein vorzeitiges Versagen der Verblendkeramiken.

7 SCHLUSSFOLGERUNG

Die elektrophoretische Abscheidung von nano-partikulärem Zirkoniumdioxid auf präfabrizierten Abscheidestümpfen bildet auch weiterhin eine sehr praktikable Möglichkeit der Herstellung von individualisierten keramischen Käppchen für die zahnärztliche Versorgung. Durch die Möglichkeit der hierarchischen Strukturierung eines solchen Käppchens, wurden völlig neue funktionelle Felder eröffnet. Zirkoniumdioxidkäppchen können nun adhäsiv mit dem Zahn verbunden werden. Und es kann ein echter chemischer Verbund zur Verblendkeramik hergestellt werden.

Es sind jedoch noch nicht alle Proben überall gleich homogen. Es zeichnen sich mitunter leichte Porositäten im Zervikalbereich ab. Dies führt wiederum zu einer unterschiedlichen Härte in unterschiedlichen Bereichen. Daher ist es anzunehmen, dass die dichteren Bereiche näher an der Elektrode waren und somit auch die elektrische Feldstärke größer war, weil die Partikel somit dichter zusammengepackt werden konnten. Proben müssen also zentriert sein, was manuell nicht immer ganz reproduzierbar ist. Daher soll dieses Problem zukünftig maschinell gelöst werden. Um dieses Problem zu eruieren, müssen verschiedene Abstände von Proben und Elektroden untersucht werden. Auch wenn es in den Versuchen vermeintlich immer gleich gewesen ist, gab es wohl doch minimale Unterschiede bei der Platzierung der Proben in der Becherelektrode, die auf die manuelle Durchführung zurückzuführen sind. Derartige Ergebnisse stehen aktuell noch aus.

In Anlehnung an ein etabliertes System, ist die dort verwendete Ringelektrode für das in dieser Arbeit erstellte Setup nicht ausreichend. Es muss eine Becherlamellenelektrode zum Einsatz kommen, die ein gleichmäßiges elektrisches Feld gewährleistet. Diese wird derzeit noch handgefertigt, sollte zukünftig, der identischen Reproduzierbarkeit wegen aber maschinell hergestellt werden.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Stumpfmaterialien haben sich für die EPD bewährt. Um die Stumpfoberflächen elektrisch leitend zu bekommen, hat sich nur der Silberleitlack qualifiziert. Ein klinisch sauberes Arbeiten mit Einmalhandschuhen, um Verunreinigungen zu vermeiden wird als selbstverständlich betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz einfacher Suspensionen ohne Zusätze ebenso zielführend sein kann, wie die Stabilisierung

SCHLUSSFOLGERUNG

der Suspension und des hergestellten Grünkörpers durch den möglichen Einsatz der verschiedenen verwendeten Bindemittel. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass es im Ansatz möglich ist Poren gezielt in die Keramik einzubauen. Ein konstantes Temperieren der Suspensionen ist für das elektrophoretische Ergebnis wichtig. Zur Vermeidung von Deformationen beim Abnehmen des keramischen Abscheideproduktes, muss jenes von okklusal her forciert vorgetrocknet werden. All die vorangestellten Parameter sind unter zahntechnischen Laborbedingungen machbar und setzen kein kostenintensives Equipment voraus.

Wenn die Technik in eine gleichbleibende reproduzierbare Qualität überführt werden soll, da Positionsabstände und Zeiten, vor allem bei den Schichtkappchen eine entscheidende Rolle spielen, ist eine Automatisierung der elektrophoretischen Prozesse notwendig. Für dieses Ziel sind jedoch weiterführende Forschungen notwendig.

Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass eine Steigerung des Haftverbundes zwischen Zirkoniumdioxidgerüst und Verblendkeramik um 37,1 % durch den Einsatz des selbstentwickelten Bonders erreicht werden kann. Dieser Bonder muss nicht wie bestehende Systeme in einem extra zeitintensiven Arbeitsschritt gesondert gesintert werden.

Mit der hier angewendeten Methode der EPD sind nur homogene Schichten möglich. Die unterschiedlichen okklusalen und approximalen Differenzen müssen durch die Verblendung unterschiedlicher Dicke ausgeglichen werden. Somit entstehen wieder Sinterspannungen, die unter alltäglicher Belastung zum Versagen der Keramik führen könnten. Ein Ansatz hierfür könnte ein hierarchischer Aufbau des Kappchens mit lokaler, punktueller EPD in Anlehnung an A. Nold [38] sein. Somit könnte eine anatoforme Gestaltung eines hierarchisch strukturierten Kappchens erreicht werden.

Hierarchisch strukturierte elektrophoretische Abscheidung von Zirkoniumdioxid bietet den Lösungsansatz, den die Industrie versucht durch gepresste Keramikblanks mit verschiedenen Schichten, die zwar universell aber niemals individuell sein können, zu erreichen.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Eine gesunde, ausgewogene Lebensweise und ein gutes soziales Standing sind bedingt durch funktionsfähigen, höchästhetischen Zahnersatz. Auch das steigende Bewusstsein für den eigenen Körper erhöht die Forderungen der Patienten nach höchästhetischem und metallfreiem Zahnersatz.

Aktuell wird die vollkeramische Versorgung durch CAD/CAM basierte Fertigung von Monolithen und Gerüsten, die nachfolgend mit einer Verblendkeramik individualisiert werden müssen, erreicht.

Es kommt immer noch zu Chipping und Gerüstfrakturen. Um dem entgegenzuwirken, hat sich diese Arbeit damit befasst, monolithische und hierarchisch geschichtete Käppchen unter Verwendung der Elektrophorese herzustellen und zu untersuchen. Es wurden verschiedene Setups mit individuellen Parametern erstellt, bei denen unterschiedliche Suspensionen zum Einsatz kamen. Es war dadurch möglich Monolithe, zu denen auch gesteuert poröse Käppchen zählen, aus verschiedenen Suspensionen zu produzieren. Anschließend wurden hierarchische Käppchen elektrophoretisch erzeugt, deren jeweilige Innen- bzw. Außenschicht auf die weitere strukturelle Funktion, wie zum Beispiel das adhäsive Befestigen zum Zahn oder ein verbesserter Haftverbund zur Verblendkeramik, abgestimmt wurde. Für die Suspensionen kamen nanoskalige Oxidkeramikpulver (Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid) zum Einsatz. Diese wurden mit absolutem Ethanol und Benzoesäure dispergiert. Teilweise wurden verschiedene Zusätze und Binder wie Butvar B 98, Tulopur 4000 oder Optapix PAF 46 hinzugefügt.

Unter Anwendung der Nanoindentation konnte eine literaturbeschriebene Festigkeit des elektrophoretisch erzeugten Zirkongerüstes belegt werden. Es konnte ein druckknopfartiger Verbund von Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid nach dem Sintern im Rasterelektronenmikroskop beschrieben werden. Die einzelnen hierarchischen Schichten waren fest mit einander verbunden und es kam zu keinen strukturellen Trennungen bzw. Ablösungen der jeweiligen Schichten.

Ein gesteigerter Haftverbund von 37,1 % von Zirkoniumdioxidgerüst und Verblendkeramik konnte unter Durchführung eines Druck-Scher-Versuches nachgewiesen werden. Der Test nach ISO 9693-2 belegt, dass unter Anwendung

ZUSAMMENFASSUNG

des neuentwickelten Bonders zuerst die Verblendkeramik nachgibt, während der Haftverbund noch intakt ist.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine hierarchische Strukturierung von dreidimensionalen Gerüstkeramiken möglich und umsetzbar ist. Modifizierte Schichten von Oxidkeramiken sind an ihrer Oberfläche ätzbar und sorgen somit für einen besseren Haftverbund zum Zahn und einer festeren Verbindung zur Verblendung. Auch die Einlagerung von Poren in die Gerüstkeramik konnte in Ansätzen gezeigt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. D.Ricucci, S.Loghin, L.M.Lin, L.S.Spångberg, F.R.Tay, "Is hard tissue formation in the dental pulp after the death of the primary odontoblast a regenerative or a reparative procedure?" . J Dent 2014. 42: p. 1156-1170.
2. A.Smith, "Formation and repair of dentin in the adult". Quintessence Publishing, 2012.
3. Arbeitsgemeinschaft Keramik in der Zahnheilkunde e.V., "Vollkeramik auf einen Blick". 2015. 6.
4. M.Karl, "Outcome of bonded vs all-ceramic and metal-ceramic fixed prostheses for single tooth replacement". European Journal Oral Implantology, 2016. 9.
5. D.S.Thoma, I.Sailer, A.Ioannidis, M.Zwahlen, N.Makarov, B.E.Pjetursson, "A systematic review of the survival and complication rates of resin-bonded fixed dental prostheses after a mean observation period of at least 5 years". Clinical Oral Implant Research, 2017.
6. A.Hohmann, W.Hielscher. "Lehrbuch der Zahntechnik Band 3". 2003.
7. K.Eichner, H.Kappert, "Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 2005".
8. W.Hoffmann-Axthelm, "Die Geschichte der Zahnheilkunde". 1985.
9. S.Ernst, H.Caesar, "Die Nichtmetalle - Grundwissen für Zahntechniker". 2007.
10. S.Rinke, "Vollkeramik". Quintessenz, 2012.
11. P.Pospiech, J.Tinschert, "Keramik - Vollkeramik". 2004.
12. P.Pospiech, "Materialien für die CAD/CAM-Technik: Die Qual der Wahl". zm-aktuell, 2014. 5-2014: p. 250-256.
13. R.J.Strub, J.C.Türp., S.Witkowski, M.B.Hürzeler, M.Kern, "Curriculum Prothetik - Band II". Quintessenz, 2005.
14. R.C.Garvie, R.H.Hannink, R.T.Pascoe, "Ceramic Steel?" Nature, 1975. 258.
15. Wol-Dent GmbH, "Wolceram".
16. A.Hohmann, W.Hielscher, "Lehrbuch der Zahntechnik Band 2". 2003. Band II.
17. M.C.Schumacher, "Einfluss des Wärmeausdehnungskoeffizienten und unterschiedlicher Herstellungsverfahren auf die Beständigkeit zweier Verblendkeramiken geschichtet auf Y-TZP-Gerüsten". Dissertation, 2012.
18. D.Wardak, J.Wirz., F.Schmidli, "Der Einfluss verschiedener Poliersysteme auf zahnärztliche Verblendmaterialien". Schweiz Monatsschr. Zahnmed, 2001. 111.
19. M.Stephan, "Beschichtungsverhalten von Verblendmaterialien auf Dentalkeramiken". Dissertation Tübingen, 1996.
20. M.Tholey, M.Stephan, "Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen". Quintessenz Zahntechnik, 2007. 33: p. 160-168.
21. D.Suttor, "Möglichkeiten und Grenzen der Vollkeramik". 2007.
22. M.N.Aboushelib, H.de Jager, "Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations". Dent Mater, 2005. 21: p. 984-991.
23. M.Groten, "Prothetischer Lückenschluss mit viergliedrigen Zirkonoxidkeramikbrücken". Quintessenz, 2007. 58: p. 1045-1053.

LITERATURVERZEICHNIS

24. P.Pospiech, J.Tinschert, "Vollkeramik Kompendium". 2005.
25. F.R.Vizcaya, "Retrospective 2- to 7-Year Follow-Up Study of 20 Double Full-Arch Implant-Supported Monolithic Zirconia Fixed Prostheses: Measurements and Recommendations for Optimal Design". J Prosthodont, 2016.
26. W.Bomicke, S.Rues, V.Hlavacek, P.Rammelsberg, M.Schmitter, "Fracture Behavior of Minimally Invasive, Posterior, and Fixed Dental Prostheses Manufactured from Monolithic Zirconia". J Esthet Restor Dent, 2016. 28(6): p. 367-381.
27. Dental Creativ Management GmbH, D.C.M., DCM hotbond - Gebrauchsanweisung. http://www.dcm-management.de/pdf/Verarbeitung_DCM%20hotbond_de.pdf, 2014.
28. A.Fischer, "In-vitro-Untersuchung des Haftverbundes von Keramikverblendungen auf Zirkondioxid". Dissertation, 2009.
29. F.S.Entelis, M.E.Sheinina, "Electrophoretic Forming of Porcelain Articles". Glass and Ceramics 36, 1979. 11-1: p. 634-637.
30. U.Berger, "Elektrophoretische Klarlackierung. Anwendungsmöglichkeiten für die dekorative Galvanotechnik", 1998. 52 (9): p. S. 682-684.
31. B.Goswami, S.K.Sahay, A.K.Ray, "Application of thermal barrier coatings on combustion chamber liners". High Temp. Mater. Process., 2004. 23: p. 211-236.
32. C.Piconi, G.Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial". Biomaterials, 1999. 20: p. 1-25.
33. S.Woltz, "Das Wol-Ceram-EPC-CAM-System. Teil 1". Dent Lab, 2002. 50.
34. S.Woltz, "Das Wol-Ceram-EPC-CAM-System. Teil 2". Dent Lab, 2002. 50.
35. T.Moritz, W.Eiselt, K.Moritz, "Electrophoretic deposition applied to ceramic dental crowns and bridges". Journal of Materials Science, 2006. 41(24): p. 8123-8129.
36. K.Moritz, T.Moritz, "ZrO₂ ceramics with aligned pore structure by EPD and their characterisation by X-ray computed tomography". Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30.
37. J.Tabellion, R.Clasen, "Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses-applications". Journal of Materials Science, 2004. 39: p. 803-811.
38. A.Nold, J.Zeiner, T.Assion, R.Clasen, "Electrophoretic deposition as rapid prototyping method". Journal of the European Ceramic Society, 2009. 30(5): p. 1163-1170.
39. C.Oetzel, R.Clasen, "Preparation of zirconia dental crowns via electrophoretic deposition". Journal of Materials Science, 2006. 41(24): p. 8130-8137.
40. C.Fleckenstein, "EPD of Ceramics: A potential technique to improve mechanical properties in dental appliances". 2013.
41. R.J.Radlanski, "Orale Struktur- und Entwicklungsbiologie". Quintessenz Verlag, 2011.
42. A.R.Boccaccini, O.v.d.Biest, J.B.Talbot, "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications." 2002.
43. H.Hamaker, "Formation of deposit by electrophoresis". Trans. Faraday Soc., 1940. 36: p. 279-352.

LITERATURVERZEICHNIS

44. Y.Fukada, N.Nagarajan, W.Mekky, Y.Bao, H.S.Kim, P.S.Nicholson, "Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials". *J. Mater. Sci.*, 2004. 39: p. 787-801.
45. R.Clasen, J.Tabellion, "Electric-field-assisted processing of ceramics. Part I". *Perspectives and applications. cfi/Ber. DKG*, 2003. 80: p. E40–E45.
46. C.Oetzel, R.Clasen, J.Tabellion, "Electric-field assisted processing of ceramics. Part II". *Electrophoretic impregnation and use for manufacturing of glass and ceramic functionally graded materials. cfi/Ber. DKG*, 2004. 81: p. E35-E41.
47. L.Besra, M.Liu," A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)". *Prog. Mater. Sci.*, 2007. 20: p. 1-61.
48. A.R.Boccaccini, I.Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002. 6.
49. O.v.d.Biest, L.J.Vandeperre, "Electrophoretic Deposition of Materials". *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999. 29.
50. I.Corni, M.P.Ryan, A.R.Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology". *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. 28.
51. P.M.Biesheuvel, H.Verweij, "Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition". *American Ceramic Society*, 1999. 82: p. 1451-1455.
52. R.C.Garvie, R.H.Hannink, R.T.Pascoe, "Ceramic steel". *Nature*, 1975. 258: p. 703.
53. R.G.Craig, J.M.Powers, J.C.Wataha, "Zahnärztliche Werkstoffe - Eigenschaften und Verarbeitung". 2004.
54. C.Fleckenstein, C.Mochales, S.Frank, F.Kochbeck, R.Zehbe, C.Fleck, W.D.Mueller, "Tetragonal and cubic zirconia multilayered ceramics: investigation of electrical parameters during automated EPD processing". *Advances in Applied Ceramics*, 2014. 113(1): p. 35-41.
55. C.Mochales, R.Zehbe, S.Frank, F.Rahimi, A.Urbanska, C.Fleck, W.D.Mueller, "Multilayered Ceramic Constructs Created by EPD". 2014.
56. C.Mochales, S.Frank, R.Zehbe, T.Traykova, C.Fleckenstein, A.Maerten, C.Fleck, W.D.Mueller, "Tetragonal and cubic zirconia multilayered ceramic constructs created by EPD". *J Phys Chem B*, 2013. 117(6): p. 1694-701.
57. S.Vogel, "Prozessentwicklung zur elektrophoretischen Abscheidung keramischer Schichten und Mikrostrukturen". *Dissertation*, 2010.
58. ISO 9693-2, "Zahnheilkunde — Verbundprüfung — Teil 2: Keramik-Keramiksyste (ISO/DIN 9693-2:2014)". 2014-06.
59. Alicona Imaging GmbH, "Alicona InfiniteFocus". online Zugriff, 2018. online.
60. Rasterelektronenmikroskop. *Lexikon der Biologie*, Zugriff am 21.11.2017.
61. J.Gong, H.Miao, Z.Peng, "Analysis of the nanoindentation data measured with a Berkovich indenter for brittle materials: effect of the residual contact stress". *Acta Materialia*, 2004. 52.
62. W.C.Oliver, G.M.Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". *Materials Research Society*, 1992. 7.
63. Technisches Datenblatt ALUMINIUM-PLATTEN AL99,5_400X200X0,3mm. 2016.
64. Vita Dentalfabrik, "Vita Inceram.pdf". 2005.

LITERATURVERZEICHNIS

65. L.L.Wang, Y.W.Chen, T.Chen, W.X.Que, Z.Sun, "Optimization of field emission properties of carbon nanotubes cathodes by electrophoretic deposition". *Mater. Lett.*, 2007. 61: p. 1265–1269.
66. Firma Lauda, "RC 6 CP Kryostat". Bedienungsanleitung, 2002.
67. L.Besra, M.Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)". *Progress in Materials Science*, 2007. 52(1): p. 1-61.
68. N.Sato, M.Kawachi, K.Noto, N.Yoshimoto, M.Yoshizawa, "Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films". *Physica*, 2001.
69. H.G.Krueger, A.Knote, U.Schindler, H.Kern, "Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods". *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2004. 39.
70. Zschimmer & Schwarz, "Optapix AC 95". *Ceramic Auxiliaries*, 2016.
71. Z.Zhang, Y.Huang, Z.Jiang, *Journal of American Ceramic Society*, 1989. 72.
72. H.Hadraba, K.Maca., Z.Chlup, "Alumina and Zirconia Based Composites: Part 1 Preparation". *Key Engineering Materials*, 2009. 412.
73. Arbeitsgruppe Vollkeramik München, "Zirkonoxid - Physikalische Kennwerte". online Zugriff, 2018.
74. F.Beuer, K.Fick, K.J.Erdelt, W.Gernet, "Marginale und innere Passung von CAM-gefrästen Zirkoniumoxid-Einzelkronengerüsten bei unterschiedlichen Präparationswinkeln". *DZZ* 2003.
75. S.Frank, C.Mochales, M.Heimann, F.Kochbeck, R.Zehbe, C.Fleck, W.D.Mueller, "Electrophoretic Deposition of Zirconia Nanoparticles". *Nanoscience & Technology: Open Access*, 2014.
76. F.Lützke, M.Maier, A.Urbanska, R.Zehbe, C.Fleck, W.D.Mueller, C.Mochales, "Electrophoretic Deposition of Zirconia Multilayered Constructs". *Key Engineering Materials*, 2014. 631: p. 13-17.
77. C.Loewe, "Keramikstrukturen aus ZrO₂- und Al₂O₃-Nanopulvern" *Dissertation*, 2017.

TABELLENANHANG

TABELLENANHANG

Tabelle 28 verwendete Geräte

1	Standbohrmaschine
2	Säge Isomet 1000 Fa. Buehler
3	Desktop 1 Fa Rübeling und Klar
4	Alicona InfiniteFocus Mikroskop - Alicona Imaging GmbH Raaba - Österreich
5	Keyence Mikroskop
6	Spray-On-System der Firma Vita
7	Denta-Star P1 der Firma Thermostar
8	Vacumat 250 der Firma Vita
9	Zwick Roell Z010 (Messdose 2,5 kN)
10	Stromquelle PS 2084-03 B der Firma EA-Elektro-Automatik GmbH
11	Kryostat RC 6 CP der Firma Lauda
12	Fräsgerät F1 Firma Degussa
13	Magnetrührgerät (IKA® RH basic2)
14	Datalogger (midi Logger GL220 der Firma Graphtec)
15	Ultraschall (Micro Ultrasonic Cell Disruptor der Firma Kontes und UP100H der Firma Hielscher Ultrasound Technologie)
16	CamScan Maxim 2040S (REM); Firma CamScan Electron Optics Ltd., Cambridgeshire, UK
17	Nanoindenter TI 950 Triboindenter™; Hysitron Inc., Minneapolis, USA
18	Dichtemesswaage
19	Waage Satorius 221S
20	Waage Mettler PK 2000
21	Schiebelehre elektronisch
22	Gips-Rüttler

TABELLENANHANG

Tabelle 29 verwendete Materialien

1	Zirkon Blank der Fa. XCeram (Lot: 3YZ-L-17-250211-W-007-14-012) für S1-S9
2	Zirkon Blank der Fa. XCeram (Lot: 3YZ-L-17-150311-W-007-16-001) für P1-P7
3	Zirkon Blank der Fa. XCeram (Lot: 3YZ-L-17-090311-W-007-16-007) für FT1-FT6
4	Zirkon Blank der Fa. XCeram (Lot: 3YZ-L-17-250211-W-007-14-013) für Schwickerath (3-PB-Test)
5	Lochfräse Fa Craftomat (diamantiert, Außendurchmesser 10mm)
6	Schleifpapier 320, 800, 1200, 2000/2500, 4000 WS flex 18C der Fa. Hermes
7	1µm und 3µm Polierspray DP-Spray der Firma Struers
8	Aqua dest.
9	Natronfeldspat
10	verschiedene Verblendkeramiken (Firmen aus patentrechtlichen Gründen nicht genannt)
11	Schleifer Zigarrenform der Firma Komet (Rotring)
12	Malerkrepp der Firma Tesa
13	Shera Hardrock und Plaster
14	Technovit 4004 der Firma Kulzer (Lot: 012531, 013061)
15	Vita In-Ceram Spezialgips
16	Organic-PMMA-colour A3 16,0 mm 67-3701
17	AGC Silberleitlack der Firma Wieland Dental und Technik
18	Kupferleitlack (EMV 35 CRC Industries Deutschland)
19	Graphitleitlack (Graphit 33 CRC Industries Deutschland)
20	Aluminiumblech (0,3mm Al 99,5 Firma Conrad Electronics, Art.Nr. 297909)
21	Aqua dest.
22	Ethanol 96% und absolut, beide von der Firma Merck KGaA aus Darmstadt Deutschland
23	Alumina Powder BMA 15 der Firma Baikowski Frankreich
24	Zirconia Powder TZ-3Y, TZ-8Y und TZ-3Y20A der Firma Tosoh Japan
25	Acrylplatte 8mm Baumarkt Hellweg
26	Kunststoffschrauben, Unterlegscheiben, Muttern M5 Baumarkt Hornbach
27	Gewindeschneideset Alpen-Maykestag GmbH
28	Acrylatkleber Firma Pattex
29	Essigsäure
30	Benzoic Acid der Firma Sigma-Aldrich (Lot: MKGB9580V)
31	Magnesium Pulver
32	Butvar B98 (Firma Sigma; Lot: SLBC5793V)
33	Zusoplast der Fa. Zschimmer & Schwarz
34	Optapix PAF 46 und AC 95 der Fa. Zschimmer & Schwarz (Lot: 197750 001, 182476 001)
35	Tulopur SE 15 und 4000 (Cellulose)
36	Rosa Plattenwachs (Firma Omnident)
37	Einweghandschuhe
38	Ivocrown der Firma Ivoclar Vivadent

TABELLENANHANG

Tabelle 30 Übersicht Suspensionen

Suspension	2D	3D	Essigsäure in µl	Benzoesäure in g	Aqua dest. in ml	E ⁹⁶ in ml	E ¹⁰⁰ in ml	3Y in g	8Y in g	3Y20A in g	Alumina in g	Zusätze
S1		x	-	6,00	-	-	200,00	150,00	-	-	-	Butvar B98 6,0g
S2	x		-	3,90	-	-	200,00	99,24	-	-	-	entspricht S12
S3	x		-	3,90	-	-	200,00	-	99,24	-	-	-
S4	x		-	3,90	-	-	200,00	-	-	-	12,40	-
S5	x		144,00	-	200,00	-	-	80,00	-	-	-	-
S6	x		144,00	-	-	200,00	-	80,00	-	-	-	-
S7		x	-	8,00	-	-	200,00	200,00	-	-	-	Butvar B98 4,392g
S8		x	-	8,00	-	-	200,00	-	-	200,00	-	Butvar B98 4,392g
S9		x	-	0,99	-	-	200,00	-	-	-	24,80	Butvar B98 2,2056g
S10		x	-	8,00	-	-	200,00	-	200,00	-	-	Butvar B98 4,392g
S11		x	-	3,90	-	-	200,00	99,24	-	-	-	Butvar B98 2,4g
S12	x	x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	-
S13		x	-	1,95	-	-	200,00	99,24	-	-	-	Butvar B98 2,4g
S14		x	-	3,90	-	-	200,00	99,24	-	-	-	Butvar B98 2,4g + Mg 0,3g
S15		x	-	3,90	-	-	200,00	-	-	-	12,40	Feldspäte 6,2g
S16		x	-	3,90	-	-	200,00	-	-	-	24,80	Feldspäte 12,4g
S17		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Butvar B98 0,1g
S18		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Butvar B98 0,2g
S19		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Butvar B98 0,3g
S20		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Butvar B98 0,4g
S21		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Butvar B98 0,5g
S22		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	-
S23		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Natronfeldspat 6,2g
S24		x	-	1,95	-	-	100,00	-	-	-	12,40	Natronfeldspat 6,2g
S25		x	-	1,95	-	-	100,00	-	-	-	24,80	-
S26		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Honig 5,0g
S27		x	-	1,95	-	-	100,00	50,00	-	-	-	Zucker 5,0g
S28		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	Butvar B98 1,0g
S29		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	1,0g Zusoplast
S30		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	2,0g Optapix PAF 46
S31		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	2,0g Zusoplast
S32		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	4,0g Optapix PAF 46
S33		x	-	3,90	-	-	300,00	100,00	-	-	-	8,0g Tulopur SE 15
S34		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	2,0g Optapix AC 95
S35		x	-	3,90	-	-	200,00	100,00	-	-	-	4g Tulopur 4000
S36		x	-	3,90	-	-	200,00	150,00	-	-	-	2g Tulopur 4000
S37		x	-	3,90	-	-	200,00	150,00	-	-	-	4g Tulopur 4000
S38		x	-	3,90	-	-	200,00	150,00	-	-	-	6g Tulopur 4000

TABELLENANHANG

Tabelle 31 EPD - Übersichtstabelle

trial	layers	suspension	Δ	epd	result	Asuspension	Astump	Aprcess	Avoltage	Atime	sintered epd
3d_20	1	S11	stump vita Inceram	30V 20min	↑	x	x	x	x	x	x
3d_21	1	S11	stump vita Inceram	30V 30min	↑					x	x
3d_22	1	S11	stump vita Inceram	30V 30min	↑						x
3d_23	1	S11	suspension stirred for 24h	30V 30min	↑	x					
3d_24	1	S11	suspension stirred for 24h	30V 30min	↑						
3d_25	1	S11	suspension stirred for 24h	30V 30min	↑						
3d_26	1	S11	suspension stirred for 24h	30V 30min	↑						
3d_27	1	S11	suspension stirred for 24h	15V 30min	↑					x	
3d_28	1	S11	5min vacuum of suspension	15V 30min	↑						x
3d_29	1	S11	no vacuum	15V 30min	↑						x
3d_30	1	S11	no vacuum	10V 30min	↑						
3d_31	1	S11	1min vacuum of suspension, stump dried 20min at 40 °C	10V 30min	↑						
3d_32	1	S11	no vacuum, dried stump	15V 30min	↑						
3d_33	1	S8	suspension evacuated	15V 30min	↑						
3d_34	1	S8	suspension 1min vacuum	15V 30min	↑						
3d_35	1	S8		15V 15min	↑						
3d_36	1	S8		15V 10min	↑						
3d_37	1	S11	new parallel stump model	15V 30min	↑						
3d_38	1	S11	new plaster (Shera Hardrock)	15V 30min	↑						
3d_39	1	S11	Optapix only till the cervical border	15V 30min	↑						
3d_40	1	S11	no dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25)	15V 30min	↑						
3d_41	1	S11	1h US -> cool down necessary -> EPD	15V 30min	↑						
3d_extra-trial 1	1	S11	epd cleaning	15V 30min	↑						
3d_extra-trial 2	1	S11		15V 30min	↑						
3d_extra-trial 3	1	S11		15V 30min	↑						
3d_extra-trial 4	1	S11		15V 30min	↑						
3d_42	1	S11	Basic-suspension stirred for several hours and at least 3Y added and stirring for 2 more hours, stump cleaning with E ⁸⁰ dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25)	15V 30min	↑						
3d_43a	1	S11	plaster: Vita InCeram; with Optapix	15V 30min	↑						
3d_43b	1	S11	plaster: Vita InCeram; no Optapix	15V 30min	↑						
3d_44	1	S11	plaster: Vita InCeram	30V 30min	↑						
3d_45	1	S11	plaster: Shera Hardrock from now on; iced water	15V 60min	↑						
3d_46	1	S11	1/2 Aluelectrode	15V 30min	↑						

TABELLENANHANG

3d_47	1	S11	Team Zierelis - Electrode	15V 30min	→	good surface but too soft structure / surface (no real EPD)				x
3d_48	1	S11	different electrodes	15V 30min	→	always linear EPD and bubbles, no real epd				x
3d_49	1	S11	new alu-electrode (5cm wide 2,25cm high); Lauda cryostat (from no on always 16°)	15V 30min	→	no bubbles, dipping in 75% ethanol, cracks caused of too long waiting while taking pictures				x
3d_50	1	S11	"	15V 30min	→	1 small crack after dipping				x
3d_51	1	S11	"	15V 30min	→	little bubbles				x
3d_52	1	S11	"	15V 30min	→	1 bubble, cracks --> crown broken				x
3d_53	1	S11	2x Optapix -> everytime selfdrying	15V 30min	→	no removing possible --> broken				
3d_54	1	S11	Ivocrown instead of Optapix	15V 30min	→	no bubbles, crack selfmade by cutting, no removing from the stump (too dry Optapix)				x
3d_55	1	S11	new stump model with 3° every side (6° conus)	15V 30min	→	cloudy bubble-EPD				x
3d_56	1	S11	5min of acclimation of the suspension in the cryostat before EPD	15V 30min	→	more dental stump like and easier removing, no bubbles, good epd				x
3d_57	1	S11	new scv (silver conductive varnish)	15V 30min	→	better controlled suspension temperature; 1 bubble + striae				x
3d_58	1	S11	ols stump	15V 30min	→	better stump surface; many bubbles + striae --> longer stirring of the suspension necessary				x
3d_59	1	S11	new stump	15V 15min	→	many bubbles				x
3d_60	1	S11	scv drying time of at least 10min included (before was no drying time)	15V 15min	→	2 bubbles				x
3d_61	1	S11	everything was drying for 5min	15V 30min	→	many bubbles (most are cervical)				x
3d_62	1	S11	everything new for a new restart	15V 30min	→	many bubbles				x
3d_63	1	S11	everything new for a new restart, old stump, Optapix well dried	15V 30min	→	after 15min 2 bubbles at the cervical border, many bubbles while epd up coming an at the end in the epd bubbles				x
3d_64	1	S11	everything new for a new restart, 2x scv, new stump, Optapix mouth dried	15V 15min	→	bubbles				x
3d_65	1	S11	everything new for a new restart	15V 15min	→	bubbles				x
3d_66	1	S11	old / new stumps	15V 30min	→	better surface conductivity of the stump				
3d_67	1	S11	Optapix after application with brush --> mouth blowing time reduction	30V 75min	→	no difference noticed				
3d_68	1	S11	stirring + US at the same time	15V 75min	→	homogeneous stump surface for the EPD				x
3d_69	1	S13	15d old suspension for reproducing 3d_47	15V 15min	→	15min are enough for bubble diagnosis				x
3d_70	1	S13	15d old suspension for reproducing 3d_47	0V 15min	→	better EPD?				x
3d_71	1	S14	seperated solution parts in ethanol --> at the end quiring all together (1/2 acid at the end added)	15V 30min	→	bubbles again				x
3d_72	1	S14	seperated solution parts in ethanol --> at the end quiring all together (1/2 acid at the end added)	15V 23min	→	bubbles				x
3d_73	1	S11	Optapix, Mg as H2O catcher --> 1 week stirred	15V 30min	→	hope to reduce the gasbubbles; but no EPD (not enough charging for EPD)				x
3d_74	1	S11	no Optapix,	15V 30min	→	nearly no epd				x
3d_75	1	S11	heating the alu-electrode with hairdryer after cleaning with E ⁹⁶	15V 30min	→	no EPD because suspension too old and done (was used for other epd before magnesia was added)				x
3d_76	1	S11	Mg added (H ₂ O-catcher)	15V 20min	→	no epd, 1/2 benzoic acid too less?				x
3d_77	1	S11	old stumps, old S13	15V 15min	→	bubbles + striae				x
3d_78	1	S11	1min hand dipping + 10min dipcoating + 20min 15V epd	15V 20min	→	bubbles obtained while clipping, bubbles + disformation				x

TABELLENANHANG

3d_77	1	S11	Optapix with drying process (2min self-drying and then with the hairdryer --> shiny surface)	15V 15min	→	bubbles				x
3d_78	1	S11	scv surface cleaning with green towel and E ⁹⁶ , old S13	15V 15min	→	scv surface gets lost while cleaning --> no epd possible			x	x
3d_79	1	S11	old S13, new alu electrode	15V 15min	→	bubbles			x	x
3d_80	1	S11	Copper conductive varnish, old S13	15V 35min	→	many bubbles			x	x
3d_81	1	S11	old S13, 2min without voltage, permanent pointing with finger on stump holder	15V 10min	→	1 cervical bubble, rest unequal surface			x	x
3d_82	1	S11	2min dipcoating old stumps new alu-electrode Copper conductive varnish	15V 15min	→	a few bubbles bubbles less bubbles				x
3d_83	1	S11	2min dipcoating at the end in combination with dipping the stump holder the whole time while processing	15V 15min	→	too many bubbles 1 cervical bubble				
3d_84	1	S11	start sequence: 2min dipcoating no voltage no vibration, vibration while epd	15V 15min	→	no bubbles, inhomogeneous surface			x	x
3d_85	1	S11	start sequence: 2min no voltage but soft vibration	30V 20min	→	1 big octl bubble				x
3d_86	1	S11	start sequence: 2min vibration no voltage;	30V 15min	→	bubbles on one side				x
3d_87	1	S11	start sequence: 2min vibration no voltage;	30V 15min	→	one bubble				x
3d_88	1	S11	start sequence: 2min vibration no voltage;	15V 20min	→	some bubbles, surface more homogeneous than at 30V				x
3d_89	1	S11	start sequence: 2min vibration no voltage; soft vibr.	20V 15min	→	a few bubbles				x
3d_90	1	S11	start sequence: 2min vibration no voltage; more vibration intensity	25V 15min	→	many bubbles				x
			stump holder placed on vibration tool	15V 15min	→	bubbles				x
			2min vibration at the beginning without voltage		→	no - less bubbles, but too thin EPD and no removing				
			15V, 20V, 25V, 30V		→	no - less bubbles, but too thin EPD and no removing				
3d_91	1	S11	Copper conductive varnish, old S13	15V 20min	→	no influence on the number of bubbles noticed			x	x
3d_92	1	S14	new scv	15V 15min	→	many bubbles, no real epd (suspension over the night without a top cover)				x
3d_93	1	S14	vibration	15V 20min	→	fat epd with bubbles, but too soft				x
3d_94	1	S14	vibration	0V 15min	→	many bubbles, thick but too soft epd				x
3d_95	1	S14	reuse of the stump with the epd of 3d_94	30V 20min	→	1 little bubble, too soft				x
3d_96	1	S14	new stump, no Optapix, vibration little more intensive, stump vertical	30V 15min	→	a few bubbles, but too soft				x
3d_97	1	S14	new stump, no Optapix, stump diagonal, vibration	30V 15min	→	a few bubbles, creamy surface, under it nearly 0.5mm epd				x
3d_98	1	S14	new stump, Optapix, stump diagonal	50V 15min	→	little bubbles,				x
3d_99	1	S14	new stump, diagonal stump, vibration	30V 15min	→	a lot of bubbles, no real epd				x
			different vibration intensities		→	many bubbles			x	x
			with / without Optapix		→	higher vibr. --> less bubbles; too high --> no bubbles				
			0 - 50V		→	without less bubbles				
			S14 (with Mg)		→	0V --> dipcoating; 50V --> no real EPD				
			stump instead of straight angled in the solution		→	too soft EPD				
3d_100	1	S12	new stump, diagonal, vibration	15V 15min	→	less bubbles				
3d_101	1	S12	new stump, diagonal, softer vibration than in 3d_100	15V 15min	→	no bubbles, but nearly no epd			x	x
3d_102	1	S12	new stump, diagonal, softer vibration than in 3d_100	15V 30min	→	nearly no epd, maybe caused by grabbing				x
3d_103	1	S12	new stump, diagonal, softer vibration than in 3d_100; 15min vibration, next 15min no vibration only epd	15V 15min / 15V 15min	→	no bubbles, but too thin				x
3d_104	1	S12	old stump, Optapix half dried, no vibration	15V 15min	→	no bubbles				x
3d_105	1	S12	old stump, 1min Optapix dipping, 2min no vibration no voltage --> then 1min vibration --> epd	15V 15min	→	many bubbles				x
					→	no bubbles, but too thin				x

TABELLENANHANG

3d_106	1	S12	old stump, 30s Optapix dipping, 2min no vibration no voltage --> every 5min change vibration on/off	15V 30min	→ 2 bubbles						X		X
3d_107	1	S12	new stump, 30s Optapix, vibration the hole time	15V 15min / 30V 15min	→ no bubbles, but unhomogeneous surface (unequal Optapix surface)						X		X
3d_108	1	S12	new stump, Optapix mouth blowing to dry, vibration the hole time	15V 30min	→ no bubbles, but too thin no removing						X		X
3d_109			every time a new alu-electrode per solution/day		→ less bubbles and no corrosion								
			touching electrode or stump only with gloves		→ no contamination								
			different Optapix drying times		→ no removing if too dry								
			with / without vibration		→ 0 bubbles with too less EPD for removing								
			with / without voltage		→ 0V --> dipcoating								
			different voltage between one EPD		→ no difference noticed								
			old stump, 2x Optapix (1st with hairdryer, 2nd with mouth drying), start sequence: 3min 15V no vibration, then soft vibration		→ too dry --> no removing								
			old stump, 2x Optapix (1st with hairdryer, 2nd with mouth drying), start sequence: 2min 15V no vibration, then soft vibration		→ many bubbles, no removing, too sticky Optapix or scv is done; 30V at the end ist too much; everytime vibration is used --> no removing possible								
			2x new scv, no start sequence, no vibration		→ many bubbles, new suspension (more fluidable tahn the last one was at the end); fast sintering 840°C per hour								
3d_110	1	S12	2x new scv, Optapix 30s mouth drying, start sequence: 2min 15V no vibration, soft vibration while epd	15V 15min	→ fast sintering 840°C per hour					X		X	
3d_111	1	S12	2x new scv, no start sequence, no vibration	15V 15min	→ too thin --> no sintering possible cause of no removing					X		X	
3d_112	1	S12	2x new scv, Optapix 30s mouth drying, start sequence: 2min 15V no vibration, soft vibration while epd	15V 15min	→ if no bubbles --> EPD is too thin								
3d_113	1	S12	2x new scv, Optapix 30s mouth drying, start sequence: 2min 15V no vibration, soft vibration while epd	15V 15min	→ shrinkage of 3V-EPD is much higher --> cracks								
3d_114			different combinations with Optapix yes/no, a start-sequence and vibration on/off		→ no difference noticed								
			Vita InCeram stump for thermo-shrinkage		→ bubbles only under the preparation line, after 30min 1mm downing the stump; stump diagonal								
			2x scv		→ diagonal stump, bubbles only under the preparation line, epd thick enough, 1x dipping in the suspension before cutting, after cutting dipping in 75% Ethanol, sticky on one side --> border failure								
3d_115	1	S12	old stump (1d) with old 2x scv; 15s dipping nearly the hole stump; start sequence: 2min 15V no vibration; soft vibration for 60min	15V 60min	→ big bubbles while epd, stump vertical set in the suspension, 1 big occl bubble, 1 bubble under the epd					X		X	
3d_116	1	S12	2x Optapix, start sequence: 4min 15V no vibration; soft vibration while positioning	15V 60min	→ some bubbles, stump diagonal inserted						X		X
3d_117	1	S12	2x Optapix, start sequence: 2min no V no vibration + 2min 15V no vibration, soft vibration starts at the beginning of the 60min	15V 60min	→						X		X
3d_118	1	S12	no start sequence, 2x optapix dipping	15V 30min	→ some bubbles, a few times dipping in the suspension at the beginning, everywhere clear spacer where no scv was --> no influence on epd noticed, old alu-electrode						X		X
			different start-sequences		→ no real difference								
			Optapix dipping + mouth thin blowing		→ homogeneous Optapix surface								
			dipping in suspension before cutting		→ no difference noticed								
			dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25)		→ no difference noticed								
			stump vertical / diagonal for processing		→ diagonal --> less bubbles								
			old / new stumps		→ new stump --> more bubbles !?								
					→								
					→								

TABELLENANHANG

3d_119	2	S12-S24	no start sequence, 2x optapix dipping	15V 5min / 15V 30min	→	no influence noticed; no different EPD surface in comparison to single layer; no bubbles; thick enough, good cutting, one dipping in suspension before cutting, second dipping 75% Ethanol after cutting; sticky on one side	x			x
3d_120	1	S12	1x dipping in Optapix (slow removing); start sequenz: 15V 2min without vibration, Technovit stump	15V 60min	→	vibration, no difference to the plaster stump, first voltage then dipping in suspension; fat epd, 1 little bubble, easy removing		x		x
3d_121	1	S12	1x dipping in Optapix; start sequenz: 15V 2min without vibration, plaster stump	15V 30min	→	vibration, many bubbles (maybe caused in fresh plaster stump -> too wet; soft structure/ surface -> disformation by removing				x
3d_122	1	S12	1x dipping in Optapix; start sequenz: 15V 2min without vibration, Technovit stump	15V 30min	→	vibration, voltage before dipping in suspension; only cervical bubbles; Optapix structure moved out of the lumen -> crown broken after crack	x			x
3d_123	1	S12	no Optapix; start sequenz: 15V 2min without vibration, Technovit stump	15V 30min	→	vibration, voltage before dipping in suspension; hilly surface, no removing possible cause of no Optapix	x			
3d_124	1	S12	1x dipping in Optapix (very thin blowing); start sequenz: 15V 2min without vibration, Technovit stump	15V 30min	→	vibration, many deformed double bubbles (reaction with the PMMA stump?); epd is fat enough, good removing				x
3d_125	1	S12	1x dipping in Optapix (very thin blowing); start sequenz: 15V 2min without vibration, plaster stump	15V 30min	→	vibration, no bubbles, epd too thin -> broken; bubbles correlate with intensity of vibration (higher intensity less and smaller bubbles!)		x		
3d_126	1	S12	1x dipping in Optapix (very thin blowing); start sequenz: 15V 2min without vibration	15V 90min	→	vibration, 90min with high vibration, epd only μm thicker than after 30 min, no bubbles, broken by removing because too thin				x
3d_127	1	S12	solution without Butvar B98, no vibration, no start sequenz	15V 30min	→	good EPD !!! with S12		x		x
3d_128	1	S12	control of 3d_127	15V 40min	→	no bubbles, good cutting, too much time for taking pictures -> > 3 piece fracture				x
3d_129	1	S12	control of 3d_127	15V 30min	→	no bubbles, good cutting, little cervical crack				x
3d_130	1	S12	control of 3d_127	15V 30min	→	no bubbles, good epd				x
3d_131	1	S12	control of 3d_127	15V 30min	→	no bubbles, broken by removing caused of too much drying of the optapix				x
3d_132	1	S12	control of 3d_127; time downing from 30min down to 20min	15V 30min /	→	no bubbles, good cutting, very thick crown, crack after putting on the sinter plate				x
3d_133	1	S12	control of 3d_127	15V 20min	→	no bubbles, crack after cutting				x
3d_134	1	S12	control of 3d_127	15V 20min	→	no bubbles, dipping in 75% Ethanol (E100 + H2O-Gemisch)				x
3d_135	1	S12	control of 3d_127	15V 20min	→	no bubbles, little crack, selfmade damage -> waste				x
3d_136	1	S12	control of 3d_127	15V 20min	→	3 bubbles, under the cervical border				x
3d_137	2	S24-S12	dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25) before + after cutting	15V 5min / 15V 20min	→	no bubbles, big epd, good cutting				x
3d_138	2	S24-S12	dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25) before + after cutting	15V 10min / 15V 20min	→	good cutting, easy removing, no bubbles				x
3d_139	2	S24-S12	dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25) before + after cutting	15V 10min / 15V 20min	→	good cutting, one crack, no bubbles				x
3d_140	2	S24-S12	dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25) before + after cutting	15V 10min / 15V 15min	→	no bubbles, one crack, different thickness each side				x
3d_141	2	S24-S12	dipping in E ¹⁰⁰ /H ₂ O (75/25) before + after cutting	15V 10min / 15V 15min	→	no bubbles, no crack, good epd				x
3d_142	3	S24-S12-S24	3 layers, trials with feldspa	15V 15min / 15V 15min	→	bubbles and broken				x

TABELLENANHANG

3d_143	3	S24-S12-S24	3 layers, trials with feldspa	15V 15min / 15V 15min	→	no bubbles, border crack by cutting	x	x	x	x
3d_144	3	S24-S12-S24	3 layers, trials with feldspa	15V 15min / 15V 15min	→	crack by too fast removing (fell down before removing)	x	x	x	x
3d_145	3	S24-S12-S24	3 layers, trials with feldspa	15V 15min / 15V 15min	→	Optapix too thin -> broken by removing	x	x	x	x
3d_146	1	B1	0.1g Butvar; every new trial new loading of the alu-electrode ; 6' stump (3' before)	15V 30min	→	very big epd, good cutting, 1 little bubble	x			x
3d_147	1	B1	0.1g Butvar; every new trial new loading of the alu-electrode ; 6' stump (3' before)	15V 20min	→	good cutting, but too soft -> disformation by removing -> wasted	x			
3d_148	1	B1	0.1g Butvar; every new trial new loading of the alu-electrode ; 6' stump (3' before)	15V 15min	→	good cutting, dipping afterwards in 96% Ethanol + H2O (3:1) -> soft disformation	x			x
3d_149	1	B1	0.1g Butvar; every new trial new loading of the alu-electrode ; 6' stump (3' before)	15V 20min	→	no dipping, maybe too much Optapix in the cervical area, soft disformation cervical cracks	x			x
3d_150	1	B2	0.2g Butvar, 1min waiting after voltage off	15V 20min	→	very thick epd, softer surface but very easy to remove	x	x	x	x
3d_151	1	B2	0.2g Butvar	15V 30min	→	bubbles, too soft -> too big deformation by removing	x	x	x	
3d_152	1	B2	0.2g Butvar	15V 20min	→	bubbles, too soft -> too big deformation by removing, maybe Optapix too warm?	x	x	x	
3d_153	1	B1	controll of 0.1g Butvar	15V 20min	→	touch of the cup border by taking out, good epd, no cracks, 3 cervical bubbles	x			x
3d_154	1	B1	controll of 0.1g Butvar	15V 20min	→	2 cervical bubbles, good cutting, harder to remove, sticky, cervical cracks (Optapix too dry?)	x			x
3d_155	1	B1	controll of 0.1g Butvar	15V 20min	→	fell in the cryostat!	x			
3d_156	1	B1	controll of 0.1g Butvar	15V 20min	→	some bubbles, good cutting, harder to remove, cervical cracks (Optapix too thin?)	x			x
3d_157	1	B2	controll of 0.2g Butvar	15V 20min	→	some bubbles, too less suspension in the alu-electrode, hard to remove, smooth surface, cervical cracks	x			x
3d_158	1	B2	controll of 0.2g Butvar	15V 20min	→	2 bubbles, very sticky Optapix, big disformation, cracks -> suspension is done!	x			x
3d_159	1	B3	0.3g Butvar, old stump	15V 20min	→	fat epd, soft surface, easy removing	x			x
3d_160	1	B3	0.3g Butvar, old stump	15V 20min	→	thick epd, soft surface, easy removing	x			x
3d_161	1	B3	0.3g Butvar, new stump	15V 20min	→	no bubbles, normal epd (new stump, new scv)	x			x
3d_162	1	B4	0.4g Butvar	15V 20min	→	good cutting, little cervical cleft, sticky surface, but easy removing	x			x
3d_163		B4	0.4g Butvar	15V 20min	→	good cutting, little cervical cleft, sticky surface, but easy removing	x			x
3d_164	1	B5	0.5g Butvar	15V 20min	→	no bubble after curing, good cutting, sticky/soft surface -> waiting; easy removing	x			x
3d_165	1	B5	0.5g Butvar	15V 20min	→	little waiting before cutting, until it's not sticky anymore; 1 big ocd bubble	x			x
3d_166	3	S24-S22-S24	voltage the whole time on (even at changing the suspensions)	15V 5min / 15V 15min / 15V 5min	→	no bubbles, good cutting, good removing, crack after 30min	x			x
3d_167	3	S24-S22-S24	voltage the whole time on (even at changing the suspensions)	15V 5min / 15V 5min / 15V 5min	→	good cutting, difficult removing, but no deformation	x			x
3d_168	2	S22-S24	2 layers	15V 15min / 15V 5min	→	2 tiny bubbles, good cutting, easy removing, crack after 30min drying	x			x
3d_169	2	S22-S24	2 layers	15V 15min / 15V 5min	→	no bubbles, good cutting, easy removing	x			x
3d_170	2	S22-S23	2 layers	15V 15min / 15V 5min	→	no bubbles, good cutting, one tiny cervical crack	x			x

TABELLENANHANG

3d_171	2	S22-S23	2 layers	15V 15min / 15V 5min	→	no bubbles, good cutting, big crack caused of too much time for taking pictures	x			x
3d_172	1	S26	S26 (S22 + sugar)	15V 15min	→	big epd, but too soft → no removing possible	x			
3d_173	1	S26	S26 (S22 + sugar)	15V 15min	→	big epd, but too soft → difficult removing, big bubble under epd	x			x
3d_174	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	one tiny bubble, too slow removing (cause auf taking pictures) → crack				x
3d_175	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	little sticky → crack by removing caused of finger pressure				x
3d_176	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	new filling of the electrode, good removing, partly cutting → crack				x
3d_177	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	everytime reload of the electrode → crack after a while				x
3d_178	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	good removing, crack after a while				x
3d_179	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	good removing (fast after 60s); no crack (old Optapix, nex scalpel)				x
3d_180	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	1 occl bubble, crack (new Optapix)				x
3d_181	1	S12	S12 cutting for better removing	15V 15min	→	selfmade border issues				x
3d_182	1	S12	technical hand motor for cutting used	15V 15min	→	cutting with technical hand motor (big rose) → many cracks				x
3d_183	1	S12	cutting	15V 10min	→	good cutting, good removing, crack after 5min				x
3d_184	1	S12	waving scalpel	15V 10min	→	waving scalpel → after 5min no crack				x
3d_185	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	good removing, crack caused of too thin border				x
3d_186	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	1 occl bubble (maybe dirt of finger print), after 15 min no cracks				x
3d_187	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	too slow removed → crack (1,3mm border thickness)				x
3d_188	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	fast removing → but cracks before removing				x
3d_189	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 15min	→	cracks (1,4mm border thickness)				x
3d_190	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	no cracks before removing, one side too sticky → broken border				x
3d_191	1	S12	summer-wax under the cervical border, no sharpening	15V 10min	→	epd → suspension is done! Very thin epd				x
3d_192	1	S28	S28 (S12 + 1gButvarB98)	15V 10min	→	unequal surface, too soft → no removing possible				x
3d_193	1	S28	S28 (S12 + 1gButvarB98)	15V 10min	→	unequal surface, too soft, deformed crown				x
3d_194	1	S12	scv-painting under the cervical border + sharpening	15V 10min	→	good, but more sticky at the border → crack				x
3d_195	1	S12	scv-painting under the cervical border + sharpening	15V 10min	→	little bit sticky, tiny cervical crack				x
3d_196	1	S12	scv-painting under cervical border + scv over the wax	15V 10min	→	too sticky (Optapix too dry), after 5min no cracks				x
3d_197	1	S12	scv-painting under cervical border + scv over the wax	15V 10min	→	fell on the floor → nothing bad happened, no crack				x
3d_198	1	S12	scv-painting under cervical border + scv over the wax	15V 10min	→	cutting with scalpel, too sticky, broken by removing				x
3d_199	1	S12	scv-painting under the cervical border	15V 10min	→	good, but a little bit sticky at the border, border broken				x
3d_200	1	S12	scv-painting under the cervical border	15V 10min	→	1 border failure, no cracks				x
3d_201	1	S12	scv-painting under the cervical border	15V 10min	→	cutting necessary, good removing, no cracks				x
3d_202	1	S12	scv-painting under the cervical border + softly border, waxing + wavely cutting	15V 10min	→	good				x
3d_203	1	S12	scv-painting under the cervical border + softly border, waxing + wavely cutting	15V 10min	→	difficult removing, crack, border issues				x
3d_204	1	S12	scv-painting under the cervical border + softly border, waxing + wavely cutting	15V 10min	→	softly removing, crack				x
3d_205	1	S12	scv-painting under the cervical border + softly border, waxing + wavely cutting	15V 10min	→	indifferent border, crack by removing				x
3d_206	1	S12	soft marginal waxing	15V 10min	→	nearly perfect, soft cutting				x
3d_207	1	S12	soft marginal waxing	15V 10min	→	1 little crack by removing, soft cutting				x

TABELLENANHANG

3d_208	14	S25-S12- S25-S12- ... S25-S12- S25-S12- ...	S25 + S12 every 7x1min in change (voltage hole time) 7x each	15V 1min / 15V 1min / 7x each	→	waxing like 3d_207; cracks because of too long waiting					x
3d_209	10	S25-S12- S25-S12- ...	S25 + S12 every 5x1min in change (voltage hole time) 5x each	15V 1min / 15V 1min / 5x each	→	too sticky (Optapix too dry) → broken in many pieces					x
3d_210	1	S12	S12 (new), Optapix dipping and soft blowing	15V 10min	→	no bubbles / cracks; fast removing (mouth drying)					x
3d_211	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	no bubbles / cracks, ocd sticky with deformations					x
3d_212	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	no bubbles / cracks, cervical fracture, ocd deformation					x
3d_213	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	1 cervical bubble, 1 initial crack, good removing					x
3d_214	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	1 initial crack, no bubbles; crack is at side of the temp.cable (same like 213), ocd sticky					x
3d_215	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	no bubbles, one crack, different thickness each side					x
3d_216	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	1 initial crack, Optapix too thick → better mouthblowing!					x
3d_217	1	S12	S12, Optapix dipping and shaking	15V 10min	→	old stump, old scv, Pearl Ceram Spacer instead of Optapix, S12 2,5 weeks old; many bubbles → obstruse epd					x
3d_218	1	S12	S12, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	all good					x
3d_219	1	S12	S12, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	all good					x
3d_220	1	S12	S12, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	1 little crack one side too sticky → soft cutting → crack, but good removing					x
3d_221	1	S12	S12, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	1 initial crack (wax on the cervical border, rest is okay)					x
3d_222	1	S34	S34, no Optapix, old stump, old scv	15V 10min	→	many bubbles, (Optapix in the suspension for better greenbody)					x
3d_223	1	S29	S29, no Optapix, old stump, new scv	15V 10min	→	no bubbles, 1 crack; suspension mixed for 5d; no wax border, crack because of too long waiting while taking pictures; cutting, fat epd (2,2mm)					x
3d_224	1	S29	S29, no Optapix, old stump, new scv	15V 12min	→	no bubbles, some cracks, good epd, wax border, too fast removing → deformation; big epd 2,1-2,8mm					x
3d_225	1	S29	S29, no Optapix, old stump, new scv	15V 10min	→	no bubbles, cracks, good epd, wax border, mouth drying → sticky at the wax border → cracks by removing					x
3d_226	1	S29	S29, Optapix dipping and mouth blowing, old stump, new scv	15V 10min	→	3 bubbles, 1 tiny crack at a bubble, good removing, inside homogeneous surface (because of the Optapix!)					x
3d_227	1	S29	S29, Optapix dipping and mouth blowing, old stump, new scv	15V 10min	→	2 bubbles, no cracks, too sticky border → deformation					x
3d_228	1	S29	S29, Zusoplast dipping and mouth blowing instead of Optapix, old stump, new scv	15V 10min	→	no bubbles, some cracks, Zusoplast → very sticky → deformation → broken					x
3d_229	1	S30	S30, new stump, new scv, no Optapix	15V 10min	→	no bubbles, little crack, a little bit sticky → border fracture, big epd (2-2,2mm) homogeneous surface					x
3d_230	1	S30	S30, new stump, new scv, no Optapix	15V 10min	→	no bubbles, 1 crack, sticky → no removing → cutting in wax border → crack; homogeneous surface					x
3d_231	1	S30	S30, new stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing (new charge Optapix opened)	15V 10min	→	no bubbles, no cracks, 5s too early removed → deformation					x
3d_232	1	S30	S30, new stump, new scv, Aqua dest. 1:1 Optapix	15V 10min	→	no bubbles, no cracks, no removing, crystals on surface					x
3d_233	1	S30	S30, new stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	no, bubbles, no cracks, good removing, crystals on surface					x
3d_234	1	S30	S30, new stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing	15V 10min	→	no bubbles, no cracks, good removing, some crystals on surface, broken by thickness measuring					x
3d_235	1	S33	S33, 2d old stump and scv, no Optapix	15V 10min	→	3 bubbles, no cracks, too soft → no epd, just dipcoating					x

TABELLENANHANG

3d_236	1	S33	S33, 2d old stump and scv, no Optapix, 30V	30V 10min	→	many bubbles, no cracks, too soft --> no epd, just dipcoating --> electric hair dryer --> cracks --> no removing, 8g of SE-15 is too much				x
3d_237	1	S31	S31, 2d old stump and scv, normal voltage of 15V	15V 10min	→	many bubbles, 1 crack after 30s, pulpy surface/epd; drying by time --> after 30s crack --> no removing possible (bubbles because of dirty scv???)	x			x
3d_238	1	S31	S31, 2d old stump and scv, stump cleaning with E100	15V 10min	→	1 tiny occl bubble, initial no cracks; slowly drying, 1 crack started at the bubble				x
3d_239	1	S31	S31, 2d old stump and scv, stump cleaning with E100	15V 10min	→	no bubbles, E100 cleaning, crack started after 6 min				
3d_240	1	S12	S12, 2d old stump and scv	15V 10min	→	no bubbles, 1 big crack; additional dipping in 15% PMMA (E100) --> after 2min PMMA looks like "Pelle" on the epd, thin epd, after 10 min no normal removing possible --> epd fracture	x			x
3d_241	1	S12	S12, 2d old stump and scv	15V 10min	→	4 little cervical bubbles; thin epd --> suspension is done!				
3d_242	1	S35	S35, 4d old stump and scv	15V 10min	→	no bubbles; no cracks, very sticky, very grainy, soft structure -->	x			x
3d_243	1	S35	S35, 4d old stump and scv	15V 10min	→	no bubbles; no cracks; sticky, soft structure after 4min grainy surface, difficult to remove --> deformation				x
3d_244	1	S35	S35, 4d old stump and scv	15V 10min	→	no bubbles; no cracks after 8 min; removing good/bad -->				x
3d_245	1	S35	S35, 2d old stump, new scv	15V 10min	→	little occl deformation				x
3d_246	1	S37	S37, 2d old stump, new scv, no Optapix	15V 10min	→	no bubbles; 1 crack after 16min; surface with poudry stuff --> moved away with fingers; sticky but good removing without deformation				x
3d_247	1	S37	S37, 2d old stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing, 15V 8min	15V 8min	→	no bubbles; 1 crack after 8min; surface with poudry stuff --> moved away with fingers; sticky but good removing without deformation, fat epd	x			x
3d_248	1	S37	S37, 2d old stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing, 15V 8min	15V 8min	→	eps surface --> good; good removing after 7-8min				x
3d_249	1	S37	S37, 2d old stump, new scv, Optapix dipping and thin blowing, 15V 8min	15V 8min	→	2 lateral bubbles, no cracks; E96 cleaning, good removing after 7min, no deformation (surface issue at one side by contact the cup by removing the epd out of the suspension)				x
3d_250	1	S36	S36, new stump (1,2x (from now on for all following trials)), new scv (new bottle), no Optapix, 15V 8min	15V 8min	→	no bubbles, no cracks; E96 cleaning, good removing				x
3d_251	1	S36	S36, new stump (1,2x), new scv, stump cleaning with E100 Optapix dipping and thin blowing, 15V 8min	15V 8min	→	many bubbles, cracks; bubbles because of no Optapix?, removing damage/deformation	x			x
3d_252	1	S36	S36, new stump (1,2x), new scv, no Optapix, 15V 8min	15V 8min	→	1 occl bubble, cracks; good removing, E100 made scv damage!				x
3d_253	1	S36	S36, new stump (1,2x), new scv, stump cleaning with E100 Optapix dipping and thin blowing, 15V 8min	15V 8min	→	many bubbles, cracks; [no Optapix --> many bubbles]; too many bubbles --> crown broken				x
3d_254	1	S37	S37; new stump and scv	15V 8min	→	1 tiny cervical bubble, crack; [no stump cleaning --> no bubbles]; too early removing --> deformation; crack after 3min				x
3d_255	1	S37	S37; new stump and scv, new Optapix	15V 8min	→	a few bubbles, crack after 6min; epd cleaning in E96; (cracks and bubbles because of too old/thin Optapix? or is the 1208% stump too big?)	x			x
3d_256	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 7min	→	1 cervical bubble, 1 selfmade crack by up and down moving on the stump; fat epd; E96 cleaning				x
					→	no bubbles; crack after 4min; E96 cleaning; crack is at the upper side of the 15° angled stump [stump should be dived in the vertical way with no angulation]				x

TABELLENANHANG

3d_257	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 7min	→	no bubbles, no cracks; alu-cup new loaded after mixing with itself; E96 cleaning; good epd		x				x	
3d_258	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 7min	→	7 occl tiniest bubbles; no cracks; E96 cleaning; (bubbles maybe because of a too deep position of the stump); too early removing after 4min --> deformation							x
3d_259	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 7min	→	1 occl bubble, crack; E96 dipping, bubble maybe because of saliva at the Optapix blowing?							x
3d_260	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles; 1 crack after 6min; E96 dipping; [too long drying? (7min) or stump too big?]							x
3d_261	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	1 occl bubble, cracks; I forgot to start voltage at 14:21 Uhr; E96 cleaning; fat epd							x
3d_262	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles; 1 cerv. crack after 4min; E96 cleaning; (maybe too thin wax-border)							x
3d_263	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	2 tiny bubbles, no cracks; E96 cleaning; still too thin wax-border							x
3d_264	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles, cracks; thick wax border (too thick?); stump 3x dipped in suspension before epd, E96 cleaning						x	
3d_265	1	S37	S37; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles, cracks after 3 min; E96 cleaning; [maybe something with the dipping wrong??]							x
3d_266	1	S38	S38; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles, 1 selfmade crack because of too early removing --> deformation; E 96 cleaning; good/fat epd							x
3d_267	1	S38	S38; new stump and scv, Optapix	15V 8min	→	no bubbles, 1 crack; E96 cleaning							x
3d_268	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, no cracks; no cleaning; less deformation (sticky wax-border and occl scv --> scv belongs to the epd inside)						x	x
3d_269	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, no cracks; no cleaning; less deformation (sticky wax-border and occl scv --> scv belongs to the epd inside); at the end of the epd: 10s -15V --> layers has gone --> thin epd in comparison to 3d_268							x
3d_270	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	1 lateral bubble, no cracks; E50 cleaning; (bubble maybe caused by Optapix (stump not deep enough))							x
3d_271	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, no cracks; E50 cleaning; a little bit sticky							x
3d_272	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; E50 cleaning; extra epd occl --> caused by a Optapix bubble							x
3d_273	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; E50 cleaning; tried to replace the epd on a new stump for the correct form --> no good idea; tried to repair the crack with S12 and a nex brush							x
3d_274	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; too sticky --> occl damage							x
3d_275	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; E50 cleaning; epd overextended at 2 sides							x
3d_276	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; E50 cleaning; occl bubble caused by Optapix bubble							x
3d_277	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, no cracks; E50 cleaning; occl sticky							x
3d_278	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; E50 cleaning							x
3d_279	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, no crack, E50 cleaning; good epd! äußere Schicht mit E50 abgeputt & innere Schicht beim Abnehmen abgerieben (s.-Alicona)							x

TABELLENANHANG

3d_280	1	S12	S12; old stump, new scv; Optapix	15V10min	→	no bubbles, lateral too sticky --> fracture; no cleaning [stump -> Optapix dipping and blowing -> 15min -> scv -> 15min -> "cervical wax" as wax-border]	x			x
3d_281	1	S12	S12; old stump, new scv; Optapix	15V10min	→	no bubbles, 1crack; ("Modellwachsgrau Fa. Yeti"); epd deformation				x
3d_282	1	S12	S12; old stump, new scv; no Optapix -> 0,1mm Tiefziehfolie	15V5min / 30V5min / 45V5min	→	stump -> scv -> 0,1mm Tiefziehfolie (Vakuum gezogen) -> wax-border -> border isolation with Optapix --> no epd!				x
3d_283	1	S12	S12; old stump, new scv; Optapix	15V10min	→	1 occl bubble, no cracks; stump -> Optapix -> scv -> wax-border -> border isolation (15min drying); fat epd				x
3d_284	1	S12	S12; old stump, new scv; 2xOptapix	15V10min	→	many bubbles, no cracks; stump -> 1.Optapix (thick) no wax-border -> scv - 2.Optapix; [1.Optapix had many bubbles -> so in the epd]; [no wax-border -> cutting necessary!]				x
3d_285	1	S12	S12; old stump, new scv; 2xOptapix	15V10min	→	1 bubble, no cracks; stump -> 1.Optapix (thick) no wax-border -> scv - 2.Optapix 15min drying -> epd; good removing				x
3d_286	1	S12	S12; new stump and scv; 2x Optapix	15V10min	→	no bubbles, 1crack; stump new -> 30min -> 1Optapix -> 15min -> scv -> 15min -> wax-border -> 2.Optapix -> 15min -> epd; crack was selfmade by removing; E50 cleaning/dipping -> too soft epd -> deformations				x
3d_287	1	S12	S12; new stump and scv; 2x Optapix	15V10min	→	no bubbles, no cracks; little deformation by removing (1 little sidecut); good removing; no scv inside the lumina				x
3d_288	1	S12	S12; new stump and scv; 2x Optapix	15V10min	→	no bubble, cracks; occl no epd! --> Optapix too thick?!				x
3d_289	1	S12	S12; new stump and scv; 2x Optapix	15V10min	→	no bubble, cracks; occl no epd! --> Optapix too thick?! (2.Optapix better thinner or fresh into the epd without drying time?)				x
3d_290	1	S12	S12; old stump; new scv; Optapix	15V10min	→	bubbles and cracks; too sticky; bad removing --> deformations				x
3d_291	1	S12	S12; old stump; new scv; Optapix (Aqua 1:5 Optapix)	15V10min	→	tooo sticky -> no removing! --> destroyed				x
3d_292	1	S12	S12; old stump; new scv; Optapix (Aqua 1:5 Optapix)	15V10min	→	cervical bubbles and cracks; occl sticky deformation;				x
3d_293	1	S12	S12; old stump; new scv; Optapix (normal Optapix)	15V10min	→	bubbles and cracks; no wax-border; too sticky; bad removing -> deformations				x
3d_294	1	S12	S12; old stump; new scv; Optapix	15V10min	→	bubbles and cracks; no wax-border; too sticky; bad removing -> deformations				x
3d_295	1	S12	S12; old little stump; new scv (new bottle); Optapix	15V10min	→	bubbles and cracks; occl deformation				x
3d_296	1	S12	S12; old little stump; new scv (new bottle); Optapix	15V10min	→	bubbles and cracks; cracks caused by too long waiting; occl mouthblowing after epd -> good removing without deformations; too clumpy Optapix --> lateral bubble				x
3d_297	1	S12	S12; old little stump; new scv (new bottle); Optapix	15V10min	→	1 ce bubble; no cracks; fast Optapix dipping--> mouth blowing --> Überschüsse mit green towel removed --> fast epd-start --> after epd 2x mouth blowing on the top --> very good removing!!!				x
3d_298	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump (1,2x) and scv; Optapix	15V1min / 15V8min / 15V1min	→	1occl bubble; no cracks; relativ thin epd; little occl deformation, cutting; no wax-border				x
3d_299	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack --> 1/2 side cutted -> crack by removing; occl inhomogene; no wax-border				x
3d_300	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, many occl cracks; fast occl crack maybe caused by a Optapix bubble; wax-border				x
3d_301	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min / 15V10min / 15V1min	→	no bubble, no crack; no wax-border; Optapix fresh shaken; both suspensions shaken in the cryostat				x

TABELLENANHANG

3d_302	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubble, no crack; no wax-border; Optapix fresh shaken; both suspensions shaken in the cryostat						x		
3d_303	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, some cracks; no wax-border; shaken Optapix, no shaking of the suspensions; too thin epd --> deformations; cutting						x		
3d_304	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; 1selfmade crack by cutting; shaken Optapix and suspensions; no wax-border						x		
3d_305	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, 1 crack, no wax-border; shaken optapix and suspensions; --> broken border by touching!; caused of very thin epd; cutting						x		
3d_306	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; no cracks (before firing in the furnace); suspensions stired; good epd						x		
3d_307	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; new stump and scv; Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; 2 cracks; scv painted stump in the furnace for 30min at 100°C; cracks came by mouth drying						x		
3d_308	1	S12	S12; new stump (dried at 100°C for 30min) and scv; Optapix	15V10min	→	no bubbles; broken; fresh stired suspension; too thin epd --> broken by removing					x	x	x	x
3d_309	1	S12	S12; new stump (dried at 100°C for 30min) and scv; Optapix	15V15min	→	no bubbles; no cracks; refreshed suspensions, mixed Optapix; little occl deformation							x	
3d_310	1	S12	S12; new stump (dried at 100°C for 30min) and scv; Optapix	15V15min	→	1 ce bubble; no cracks; refreshed suspensions, mixed optapix; good epd							x	
3d_311	1	S12	S12; new stump (dried at 100°C for 30min) and scv; Optapix	15V15min	→	no bubbles; big cutting crack; hand stired suspension; mixed Optapix							x	
3d_312	1	S12	S12; new stump (dried at 100°C for 30min) and scv; Optapix	15V15min	→	1 tiny ce bubble; 1 big crack; refreshed suspensions; mixed Optapix; [too dry stumps take moisture from the epd --> more big cracks							x	
3d_313	14	S16-S12-S16-S12-...	7x S16/S12 = 14 layers; new stump (dried at 100°C for 30min, before epd -> rewetted basal with E100) and scv; Optapix	7x2x 15V1min	→	no bubbles; no cracks; good epd; epd touched cup by changing; no wax-border; cutting					x	x	x	x
3d_314	14	S16-S12-S16-S12-...	7x S16/S12 = 14 layers; new stump (dried at 100°C for 30min, before epd -> rewetted basal with E100) and scv; Optapix	7x2x 15V1min	→	no bubbles, 1 crack; no wax-border; cutting							x	
3d_315	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; 1 crack vest; good removing; after occl blowing --> crack caused by Optapix drop vest.					x	x	x	x
3d_316	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	1 occl bubble; no cracks; a little bit sticky; little bubble fixed with brush + S12 + S16							x	
3d_317	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; no cracks; after 5min tiny ce crack -> fixed							x	
3d_318	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles, 1 vest. crack (caused by Optapix drop)							x	
3d_319	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; cracks (too fat Optapix drops inside the epd)							x	
3d_320	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V1min/ 15V10min / 15V1min	→	no bubbles; no cracks; suspensions restired before starting; after 10min little crack -> fixed							x	
3d_321	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V2min/ 15V10min / 15V1min	→	1 vest. bubble; no cracks; bubble fixed						(x)	x	
3d_322	3	S16-S12-S16	S16/S12/S16; 2d old stump, new scv, new Optapix	15V2min/ 15V10min / 15V2min	→	no bubble, crack --> tried to fix but broken after sintering						(x)	x	

EIDESSTÄTLICHE VERSICHERUNG

EIDESTÄTLICHE VERSICHERUNG

„Ich, Martin Heimann, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: „Herstellung und Bewertung von elektro-phoretisch abgeschiedenen keramischen 3D-Strukturen“ selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) werden von mir verantwortet.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§156,161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst.“

Datum

Unterschrift

LEBENS LAUF

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.

PUBLIKATION

Gewinner des Förderpreises 2016 der DGZMK / BZÄK / Dentsply-Sirona im Rahmen des Deutschen Zahnärztetages in Frankfurt am Main, *Festigkeitssteigerung im Verbund ZrO₂-Gerüst und Verblendkeramik durch Einsatz eines neuentwickelten Bonders*, Bereich Grundlagenforschung, 2016 (eigene Arbeit, Posterpräsentation mit Vortrag)

DANKSAGUNG

DANKSAGUNG

Ich möchte mich gern bei all den lieben Menschen bedanken, die mich auf diesem langen Wege begleitet, unterstützt, gefordert und gefördert haben!

Herrn Prof. (UH) Dr. W.-D. Müller gilt ein besonderer Dank für die Überlassung des Themas, den steten kreativen Input, die vielen anregenden Gespräche über die Zeit und die erfolgreiche Begleitung bei dieser Arbeit.

Der größte Dank geht an den Menschen, den ich am allermeisten und über alles liebe, meine geliebte Ehefrau Juliane. Hab vielen Dank dafür, dass du mir den Rücken freigehalten hast, wenn ich mich in den unzähligen Nächten und an den Wochenenden in der Forschungsabteilung rumgetrieben habe. Hab vielen Dank für die fortwährenden Motivationsschübe. Hab vielen Dank für das Verbannen ins Arbeitszimmer. Hab unendlichen Dank für unsere kleine Familie! Ich liebe euch!

Ein riesiges Dankeschön geht an meine lieben Eltern, ohne deren fortwährende Unterstützung und Motivation in jeglicher Hinsicht mein weiter Weg über Ausbildung und Studium für mich nicht realisierbar gewesen und ich nicht der Mensch geworden wäre, der ich heute bin. Dafür danke ich euch vom Herzen!

Ich möchte mich auch bei meiner gesamten Familie bedanken, besonders auch bei meinen Schwiegereltern, die mir auf die eine oder andere Art immer wieder mal den Rücken freigemacht haben, damit ich mich wieder auf die Arbeit konzentrieren konnte.

Frau C. Schöpf (Charité-Berlin) gilt ein herzlicher Dank für die immer schnelle Organisation und Beschaffung der notwendigen Materialien.

Frau M. Sütel (Charité-Berlin) danke ich für ihre Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop.

DANKSAGUNG

Frau C. Müller (TU-Berlin) möchte ich für die Durchführung der Nanoindentermessung meinen Dank aussprechen.

Der Firma R+K gilt mein Dank für die materielle Unterstützung beim Fräsen der Zirkonzylinder und der PMMA-Stümpfe.