

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Direktor: Prof. Dr. R. Hickel

Dreikörperverschleiß von Glasionomerkementen-Effektivität eines Oberflächenschutzlacks

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Romina Zweifler

aus München

2014

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter: Prof. Dr. K. -H. Kunzelmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Dr. Heinz Kniha

Dekan: Prof. Dr. Dr. h. c. Maximilian Reiser,
FACR, FRCR

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 02. 2014

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	9
2.	Literaturübersicht.....	13
2. 1.	Glasionomerezemente.....	13
2. 1. 1.	Geschichte.....	13
2. 1. 2.	Chemie und Eigenschaften.....	15
2. 1. 3.	Klassifizierung.....	19
2. 2.	Oberflächenschutzlack.....	20
2. 3.	Tribologie und das tribologische System.....	23
2. 3. 1.	Definition und Charakterisierung.....	23
2. 3. 2.	Tribologie in der Zahnmedizin.....	28
2. 4.	ACTA-Maschine: Geschichte und Entwicklung.....	31
3.	Problemstellung.....	39
4.	Material und Methode.....	41
4. 1.	Material.....	41
4. 1. 1.	Herstellung der Probenräder.....	42
4. 2.	Methode.....	49

4. 2. 1.	ACTA-Maschine.....	49
4. 2. 2.	Die Hirsesuspension - das abrasive Medium.....	51
4. 2. 3.	Versuchsablauf.....	53
4. 2. 4.	Vermessung der Verschleißspur mittels 3D-konfokalen LED-Scanner.....	55
4. 2. 5.	Auswertung mittels Match 3D und Statistik.....	57
4. 2. 6.	REM-Untersuchung.....	59
4. 2. 7.	Höhenvermessung der Stufe mit Perthometer.....	60
4. 2. 7. 1.	Probenherstellung.....	60
4. 2. 7. 2.	Technisches Prinzip.....	61
4. 2. 7. 3.	Datenerhebung.....	62
5.	Ergebnisse.....	63
5. 1.	Verschleiß der Proben in der ACTA-Maschine.....	63
5. 1. 1.	Ergebnisse bei Variation der Materialbelegung.....	63
5. 1. 1. 1.	Belegung mit zwei Materialien nicht alternierend.....	63
5. 1. 1. 2.	Belegung mit allen Materialien alternierend.....	65
5. 1. 1. 3.	Belegung mit und ohne Coating.....	67
5. 1. 2.	Ergebnisse bei mehrmaliger Messung bei steigender Zykluszahl...68	
5. 1. 3.	Ergebnisse nach verlängerter Lagerung.....	71
5. 2.	REM-Untersuchung.....	74
5. 3.	Perthometer.....	87
6.	Diskussion.....	89

6. 1.	Bewertung der Materialverarbeitung.....	89
6. 2.	Bewertung der ACTA-Maschine.....	91
6. 3.	Bewertung des Mess-Verfahrens.....	94
6. 4.	Bewertung der Ergebnisse.....	95
6. 5.	Diskussion des tribologischen Aspektes.....	114
7.	Zusammenfassung.....	125
8.	Literaturverzeichnis.....	129
9.	Danksagung.....	145

1. Einleitung

Die Einführung von Glasionomerkementen - auch als Polyalkenoatzemente bekannt - in den Dentalmarkt erfolgte 1972 nach ihrer Entwicklung im Jahr 1968 durch Wilson und Kent im Laboratory of the Government Chemist (Wilson 1972 a). Glasionomerkemente sind Materialgemische mit einer gelartigen Matrix aus den für Dentalzemente typischen Komponenten Pulver und Flüssigkeit, die durch eine Säure-Base-Reaktion aushärten. Als Grundlage, Unterfütterungs- und Befestigungsmaterial, Fissurenversiegler und als Füllungsmaterial haben sie aufgrund ihrer natürlichen Haftung an Zahnschmelze in der Zahnmedizin eine bedeutende Rolle angenommen. Da sie über einen langen Zeitraum Fluoride freisetzen und zudem antikariogen wirken, werden sie größtenteils in der präventiven und pädiatrischen Zahnmedizin angewendet. Sie besitzen einige weitere, einzigartige Eigenschaften, die sie als restorative und adhäsive Materialien prädestinieren: der ähnlich zur Zahnstruktur niedrige thermische Expansionskoeffizient, die Biokompatibilität und die niedrige Zytotoxizität. Sie sind auch das Material der Wahl bei atraumatischen, restaurativen Behandlungen, da sie leicht zu handhaben sind. Aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit sind sie allerdings nicht für belastungsintensive Klasse I und II Restorationen geeignet. Ihre Sprödigkeit, Porosität, niedrige Bruchfestigkeit und geringe Verschleißfestigkeit limitieren ihre Einsatzmöglichkeit in diesen Bereichen. Einige ihrer anderen Eigenschaften begrenzen zusätzlich die klinische Indikation: ihre lange Abbindezeit, ihre Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit während der ersten 24 Stunden ihrer Aushärtung und später ihre erhöhte Frakturanfälligkeit unter occlusaler Belastung.

Aufgrund dieser Nachteile wird seit ihrer Einführung versucht, durch Veränderung in der Verfügbarkeit, der Abbindezeit, durch Variation der Bestandteile, durch ein erhöhtes Molekulargewicht der Polyacrylsäure, durch

Integration eines zweiten Füllers wie Metallpulver oder Fasern oder durch Modifikationen des Systems mithilfe von Licht härtenden Harzkomponenten, die Eigenschaften der Glasionomerzemente zu verbessern (Swift 1988; Simmons 1983; McKinney 1988; McLean 1988; Lohbauer 2003; Lohbauer 2011). Trotz dieser Bemühungen sind die geringere Bruchfestigkeit und die höhere occlusale Verschleißrate im Vergleich zu Amalgam und zu modernen Kompositen immer noch ausschlaggebend dafür, dass die Glasionomerzemente nicht in Klasse I und II Kavitäten eingebracht werden (Scholtanus 2007).

Seit März 2007 ist ein neues Produkt namens Gc Equia von Gc Corporation auf dem Markt erhältlich. Dieses Produkt besteht aus einem konventionellen Glasionomerzement, Fuji IX GP Extra, und einer neuen, nanogefüllten, selbsthaftenden und lighthärtenden Oberflächenschutzbeschichtung, einem sog. Coating, namens G-Coat Plus. Die Werbekampagne der Firma Gc Corporation behauptet, dass das Coating die Feuchtigkeitsanfälligkeit der darunter liegenden Glasionomerfüllung während der frühen Abbindephase herabsetzt, Zahn und Restauration vor Verfärbung und Randschlußundichtigkeiten schützt und die angeblich gleichmäßig verteilten Nanopartikel die Abrasionsfestigkeit der darunter liegenden Glasionomerfüllung erhöhen (Gc Europe 2012).

Einige Studien untersuchten das Material bereits auf seine Biegefestigkeit und konnten in der Tat eine Verbesserung belegen (Lohbauer 2011; Bonifacio 2012; Zoergiebel 2012). In der vorliegenden Studie wurde untersucht, ob das Coating die Verschleißbeständigkeit der Materialien beeinflusst. Verschleißfestigkeit ist eine der herausforderndsten Eigenschaften aller direkten, restaurativen Materialien (Sulong 1990; Lambrechts 2006). Verschleiß ist die Folge verschiedener materialspezifischer Parameter in Kombination mit anderen Faktoren wie Kontaktkraft, durch Gleitkontakt entstehende Reibungskräfte und physikalische und chemische Parameter in der Mundhöhle (Pelka 1996).

Um die Bedingungen im stomatognathen System zu simulieren wurden verschiedene künstliche, das Milieus der Mundhöhle imitierende Maschinen entwickelt, zum Beispiel die ACTA-Maschine (De Gee 1986; De Gee 1994). Alle diese In-vitro-Versuchsanordnungen und Maschinen wurden entwickelt, um orale Bedingungen nachzubilden und den Verschleiß und das Verschleißverhalten verschiedener neuer Materialien unter spezifischem oralen Stress vorauszusagen und Ursachen für das Scheitern von Füllungsmaterialien zu ergründen.

Die Durchführung einer klinischen Studie zur Beurteilung neuer Füllungswerkstoffe ist sehr zeitaufwendig und kostenintensiv. Die zahlreichen Faktoren, die bei einer klinischen Studie Einfluss ausüben, so zum Beispiel die verschiedenen individuellen Zähne, Umfang der Restauration, die individuelle Bisskraft und die variierenden Verhaltensweisen des Patienten und auch die unterschiedliche Bewertung der verschiedenen Behandler können zu starken Streuungen der Messwerte führen, wodurch Unterschiede zwischen den Werkstoffen nicht optimal identifiziert, quantifiziert und verglichen werden können. Daher ist es sinnvoll, zunächst auf Laboruntersuchungen zurückzugreifen (Bayne 1994; Kunzelmann 1996 a).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss des von Gc Corporation beworbenen Oberflächenschutzlack G-Coat Plus auf das Verschleißverhalten zu untersuchen und zu klären, ob das Coating selbst Schutz vor Abrasion bietet und ob es möglicherweise einen positiven, protektiven Effekt auf das Verschleißverhalten der darunter liegenden Glasionomerfüllung hat, nachdem es abradiert worden ist. Neben dem Verschleißverhalten wurde auch das mikromorphologische Verschleißmuster untersucht.

Auch von der Firma Dentsply ist 2010 ein neuer Glasionomerzement, Chemfil Rock, in den Markt eingeführt worden. Dieser verspricht, durch Modifikation sowohl der Polyacrylsäure als auch der Füllstofftechnologie eine deutliche

Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ein weiteres Ziel dieser Studie war es, auch Chemfil Rock auf seine Verschleißfestigkeit und die mikromorphologischen Verschleißmuster zu untersuchen. Zusätzlich fand ein neuer, exklusiver, optischer 3-dimensionaler LED-Scanner mit konfokalem Sensor zur optischen Abtastung der Materialoberfläche und Evaluierung des Materialverlustes an der Probenoberfläche Verwendung.

2. Literaturübersicht

2. 1. Glasionomerzemente

2. 1. 1. Geschichte

Seit Jahrzehnten ist die Zahnmedizin auf der Suche nach einem ästhetisch zufriedenstellenden Material, das bei vergleichbarer Verschleißfestigkeit das traditionelle Amalgam als Füllungsmaterial ersetzen könnte. Hierbei wurden zwei Restaurationsmaterialien entwickelt, die beide auf Polymeren basieren: Komposite und Glasionomerzemente. Beide Materialien erfüllen auf ganz unterschiedliche Weise die Anforderungen an ein zuverlässiges Füllungsmaterial.

Die Entwicklung der Zemente für die Verwendung in der Zahnmedizin als Befestigungs-, Unterfütterungs- und Füllungsmaterial begann in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts: Der erste Säure-Base Zement, der Zink-Oxychlorid-Zement, wurde 1855 von Sorel beschrieben (Sorel 1855). Zwanzig Jahre später wurden wirkungsvollere, flüssige Zementformen gefunden: Der Zink-Oxid-Eugenol-Zement von Flagg (1875) und der Zink-Oxid-Phosphosphat-Zement von Pierce (1879). Der Zink-Oxid-Eugenol-Zement wurde besonders wegen seines schmerzstillenden Effektes populär (Smith 1968). Diese Zemente wurden gegen Ende des 19. Jahrhunderts zur Befestigung von Gold- und Porzellankronen und -inlays sowie auch als provisorisches Füllungsmaterial und Kavitätengrundlage verwendet (Smith 1994). 1873 wurde der Silikatzement von Fletcher in England entwickelt, eine Entdeckung, die zum ersten lichtdurchlässigen Zement führte (Wilson 1993).

Im Verlauf der nächsten 50 Jahre etablierten sich diese drei Zementgrundtypen als Befestigungsmaterial von Kronen, Brücken, kieferorthopädischen Bändern, als Kavitätengrundlage und Füllungsmaterialien und bildeten eine Säule der Zahnheilkunde. Obgleich sie während dieses Zeitraumes erheblich technisch

verbessert wurden, blieben sie im Prinzip unverändert (Smith 1994). In den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde man bei den Bemühungen, die Eigenschaften der auf Acryl basierenden Zahnersatzmaterialien zu verbessern, auf die Reduktion der Polymerisationsschrumpfung und die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften durch das Einfügen von Füllkörpern aufmerksam. So entstanden erstmals auf Acrylat basierende Füllungsmaterialien, die Aluminium-Silikat-Glasfüller enthielten (Glenn 1982). Die entscheidenden Durchbrüche bei der Entwicklung der Glasionomere zementen waren der Ersatz der Phosphorsäure durch Polyacrylsäure im Jahre 1965 (Smith 1968) und die folgende Entwicklung des Zinkpolycarboxylatzements 1967 durch Dennis Smith, die zu den ersten nutzbaren Metallpolycarboxylzementen in der Zahnmedizin führten (Smith 1968; McLean 1994 a; Culbertson 2001).

Zink- und andere Metalloxidzemente wiesen zwar gute physikalische Eigenschaften, niedrige Toxizität und eine gute Haftung an der Zahnstruktur auf, waren aber opak und unästhetisch. Daraufhin wurden chemische Formeln entwickelt, die zinkhaltige Glaskeramiken und Silikatzementpulver enthielten (Smith 1969). Aber diese bindeten nicht schnell genug oder nur ungenügend ab, wenn sie mit Polyacrylsäurelösungen angerührt wurden (Smith 1994).

Wilson und Kent gelang es, durch Modifizierung des Aluminium/Silikat-Verhältnisses im Silikatglas mit Polyacrylsäure verwendbare Zemente zu produzieren. Neuartige, reaktivere Gläser mit hohem Fluoridgehalt wurden entwickelt. Die entscheidende Entdeckung, dass Weinsäure bzw. die Salze der Weinsäure die Abbindeigenschaften deutlich verbessern, führte zum ersten nutzbaren Glasionomere zement (Wilson 1972 a; Wilson 1972 b; Wilson 1976 a; Wilson 1988).

2. 1. 2. Chemie und Eigenschaften

Der Pulveranteil der Glasionomerezemente besteht aus Kalzium-Aluminium-Silikat-Glas mit eingesprengten, kalziumflouridreichen, kristallisierten Tröpfchen, die beim Schmelzen der Ausgangskomponenten als Flussmittel dienen. Die Fluoride werden nach dem Legen der Füllung über einen längeren Zeitraum an die Umgebung abgegeben und sollen so einem begrenzten Kariesschutz im Füllungsrandbereich dienen (Hellwig 2007). Die Flüssigkeiten sind Polysäuren in wässriger Lösung (50m%). Die zunächst ausschließlich genutzte Polyacrylsäure besaß eine hohe Viskosität und neigte bei längerer Lagerzeit zum Gelieren. Um diesem Effekt vorzubeugen, werden inzwischen Copolymere (mittleres Molgewicht 8000) mit Acrylsäurederivaten, z. B. Methacryl-, Itakon- oder Maleinsäure, verwendet, deren Seitengruppen dem Prinzip nach als Weichmacher fungieren, die Viskosität der Flüssigkeitskomponente verringern, einem vorzeitigen Gelieren entgegenwirken und die Abbindeggeschwindigkeit herabsetzen (Marxkors 2001). Eine kleine Menge zugesetzter Weinsäure beeinflusst die chemische Reaktion der beteiligten Komponenten, indem sie die Abbindereaktion beschleunigt, ohne die Verarbeitungszeit zu verkürzen (Wilson 1993).

Die Abbindereaktion des ionenfreisetzenden, anorganischen Glases und der wässrigen Lösung von Polysäuren läuft in mehreren Phasen ab: Beim Angriff der Säure durchdringen H^+ -Ionen der Polycarbonsäuren die Oberflächenschicht der Aluminium-Silikat-Glas Partikel und setzen Metallionen (Ca^{2+} , Al^{3+} -Ionen), Fluorid (falls enthalten) und Kieselsäure aus den Partikeln frei und es entsteht zunächst ein Silikathydrogel (Wilson 1993). Die Kettenchelate der Polycarbonsäuren bilden mit den freigesetzten Kationen inter- und intramolekulare Salzbrücken und lassen einen stark vernetzten keramikähnlichen Zement entstehen (Culbertson 2001). Da die Ca^{2+} -Ionen schneller gelöst werden, reagieren diese zuerst mit der Säure und durch

Vernetzung der Polyacrylssäure über Kalziumbrücken entsteht ein Kalziumpolycarboxylatgel (Hellwig 2007). Diese Phase ist empfindlich gegenüber Austrocknung und Feuchtigkeit. Erst im Verlauf von Stunden kommt es anschließend zur Einlagerung von Al^{3+} -Ionen in die Matrix, wodurch ein wasserunlösliches Kalziumaluminiumkarboxylatgel entsteht. Durch Einlagerung von Wasser erfolgt über einen längeren Zeitraum eine weitere Stabilisierung des Zementgefüges. Diese Einlagerung stellt einen kritischen Punkt in der Ausbildung eines stabilen Gels dar. Zuvor schwach gebundenes Wasser wird im Laufe der Reaktion zunehmend fester gebunden und somit immer stärker in die sich bildende Struktur eingefügt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von gebundenem Wasser (Dutta 2007). Auf diese Weise werden die mechanischen Eigenschaften des Zementgefüges verbessert (Wilson 1993).

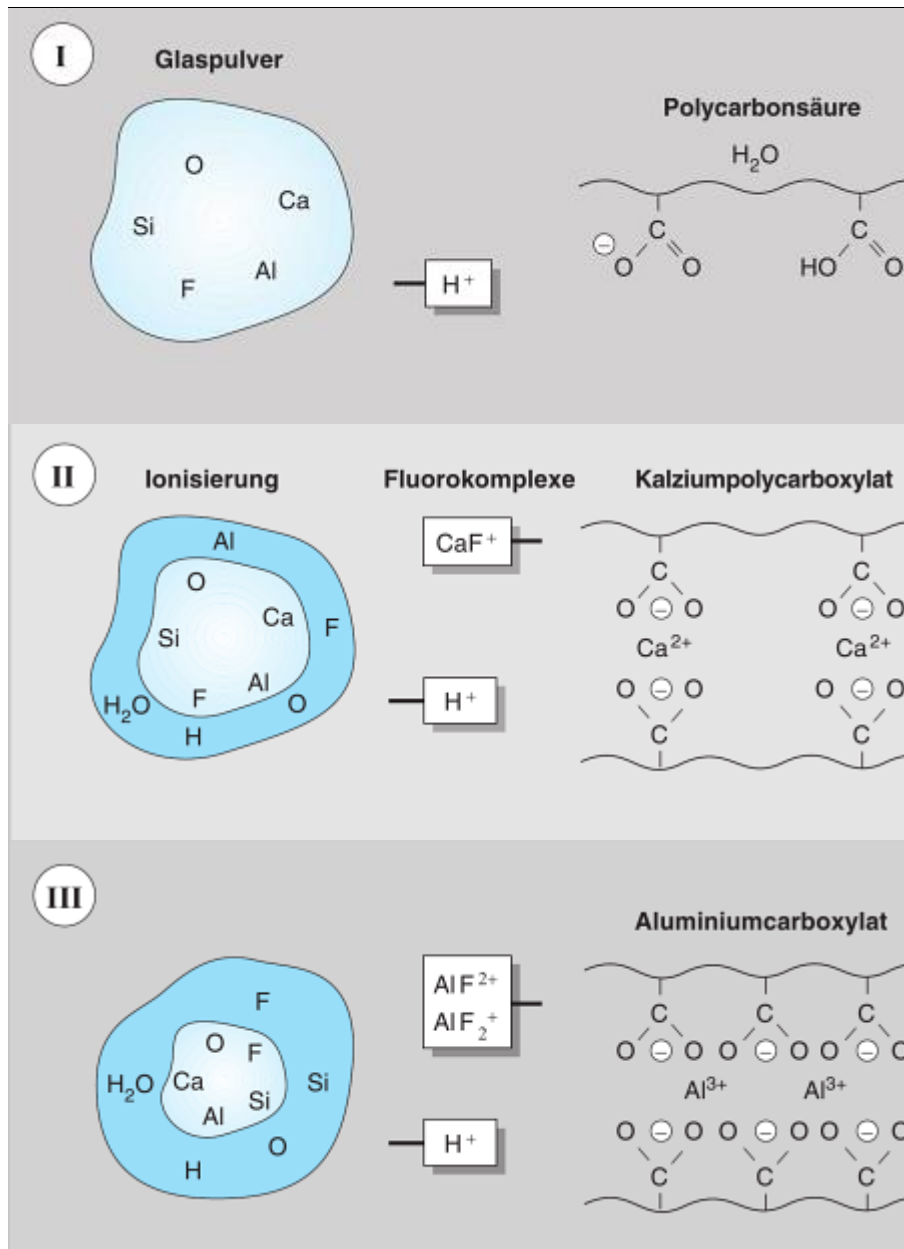


Abb. 1 Aushärtungsreaktion von Glasionomerzement (Hellwig 2007)

Der Zement durchläuft sukzessive folgende Schritte: Abbindephase, Aushärtung und Reifung. Die Geschwindigkeit der Abbindephase und die finale Härte der Glasionomerzemente wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst: die Art des Polymers und des Copolymers, abhängig von deren Molekulargewicht, die Wasserkonzentration und das Pulver/Flüssigkeitsverhältnis (Crisp 1974; Crisp, 1976 a; Crisp 1976 b; Crisp 1976 c; Wilson 1976 b; Crisp 1977; Wilson 1977; Prosser 1986; Wilson 1993). Erwartungsgemäß verändern sich die

mechanischen Eigenschaften (Bruchfestigkeit, Kompressionsstärke, Biegestärke) mit dem Molekulargewicht der Polymerkonzentration (Wilson 1977; Wilson 1993), der An- oder Abwesenheit von Weinsäure, von Kationen-Sequestrieremitteln oder -Chelatbildnern, die die Abbindezeit verkürzen und die Druckfestigkeit des gehärteten Zements erhöhen (Crisp 1976 c; Prosser 1982 a; Prosser 1982 b), der Wahl der Glasspulverkomponenten und der Additiva (Prosser 1986), dem Verhältnis von Polymersäure und Glaspulver und der Partikelgröße der Füller (Prosser 1986).

Die wichtigsten Vorteile der Glasionomerezemente: Sie weisen eine geringe exothermische Reaktion auf und schrumpfen während des Abbindens kaum. Sie haben kein freies Monomer in der erstarrten Matrix, zeigen große dimensionale Stabilität, gute Haftung an der Zahnstruktur, hohe Biokompatibilität und setzen über einen langen Zeitraum Fluor frei (Tobias 1978; Nicholson 1991; Forsten 1993; Momoi 1993; Wilson 1993; Culbertson 2001). Die Fluorfreisetzung wirkt antibakteriell, schützt vor Dekalzifizierung, reduziert Microleakage und verringert das Auftreten von Sekundärkaries (Garcia-Godoy 1987; Forss 1990; Forss 1991; Weerheijm 1993).

Der wesentliche Nachteil der Glasionomerezemente beruht auf ihrer Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit; diese wird verursacht durch den vergleichsweise langsamen Reifeprozess und erfordert das Auftragen eines Lacks unmittelbar nach Einbringung des Zements. Weitere Nachteile sind die Anfälligkeit für Austrocknung, die geringe Verschleißfestigkeit und die im Vergleich zu Amalgam und Kompositen geringere Bruch- und Biegefestigkeit (Smales 1981; McLean 1984; Phillips 1985; Thornton 1986; Welbury 1991). Glasionomerezemente sind daher ungeeignet für Bereiche, in denen hohe Kaukräfte wirken, also für Klasse I und II Restaurationen. Um die Biegefestigkeit der Glasionomerezemente zu erhöhen wurde mit Metallpulvern, -fasern und -flocken experimentiert, was aber zu erhöhtem Verschleiß und

Frakturen führte (Walls 1987; Oilo 1988; Tjan 1988; Chung 1993; Culbertson 2001). Einige Zubereitungen sind ästhetisch unbefriedigend. Des Weiteren sind sie auf Grund ihrer nicht vorhandenen Transluzenz für den sichtbaren, ästhetisch anspruchsvollen Bereich ungeeignet.

2. 1. 3. Klassifizierung

Seit der Einführung der Glasionomerezemente wurden sie kontinuierlich entwickelt und variiert, um durch Modifikation der Komponenten und der klinischen Anwendungen ihre technischen und mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Seit ihrer Einführung sind zahlreiche, modifizierte Materialien entwickelt worden (Nicholson 1998), die sich wie nachfolgend einteilen lassen:

I. Die Verwendung von alternativen Polymeren, wie zum Beispiel die Acryl- oder Maleinsäure, als Polyacrylsäure-Komponente.

II. Die Verwendung von trockenen Polymerpulvern, gemischt mit Glas und aktiviert durch die Zugabe von Wasser (Prosser 1984).

III. Die Entwicklung von Cermet-Zementen (ceramic metal = Cermet), in denen der Füller aus einem Cermet besteht, aufgebaut aus einem Keramik-Metall-Hybrid in dem Fluoro-Amino-Silikat-Gläser mit Silberpartikel statt reinem Glas verschmolzen sind (McLean 1985).

IV. Metallverstärkte Zemente, bei denen Metalle wie Silber-Zinn-Legierungen oder Edelstahl einem ansonsten konventionellem Glasionomerezement hinzugefügt werden, um den abgebundenen Zement zu verstärken (Simmons 1983; Williams 1992).

V. Kunststoffmodifizierte Zemente, bei denen die konventionellen Säure-Base-Komponenten mit Monomeren und Initiatoren, die in der Lage sind, eine photochemische Polymerisation zu durchlaufen, ergänzt werden. Um die nicht

steuerbare und vielfach als zu kurz eingeschätzte Verarbeitungszeit zu verlängern, wurden gegen Ende der 80er Jahre Methacrylatgruppen an die Polyacrylsäuren der konventionellen Glasionomermemente angefügt, wodurch eine initiale Polymerisation und damit eine verlängerte Verarbeitungszeit erzielt wurde (Frankenberger 1999).

2. 2. Oberflächenschutzlack

Wasser spielt während der Abbindephase der Glasionomermemente eine entscheidende Rolle, da es sowohl als Mediator der Abbindereaktion als auch als Vehikel der Hydrogelierung während der Metall-Polyacrylat-Salzformierung dient (Wilson 1972 b; Nicholson 1998). Da der Aushärtungsprozess relativ langsam abläuft, ist es in den ersten 24 Stunden besonders wichtig, den Wassergehalt innerhalb des Systems konstant zu halten (Sidhu 2011). Zu Beginn der Abbindephase, also ca. zehn Minuten nach dem Anrühren, sind Glasionomermemente aufgrund des hohen Wasseranteils besonders feuchtigkeitssensitiv (McLean 1977). Wenn dieser hohe Wasseranteil durch Dehydratation oder durch Kontamination durch Speichel in der Frühphase nach dem Anrühren sinkt, werden die wichtigen, den Zement formenden Silikat- und Aluminiumionen und Silikatgläser ausgewaschen, was wiederum zum Verlust von Transluzenz, Stärke und erhöhter Anfälligkeit für Auflösungserscheinungen führt (Hattab 2001; Billington 2006). Die Oberfläche wird anfällig für Erosion und Abrasion (Gemalmaz 1998). Dehydrierung, aber auch Luftexposition können Krakelierungen und Oberflächenbrüche verursachen. Dadurch wird die Oberfläche anfällig für Verfärbungen. Auch kann starker Stress die neugeformten Ionenbindungen schwächen und zu Adhäsionsverlust führen. Dies wiederum führt zu inadäquater oder unvollständiger Reifung der Glasionomermemente und durch die Schädigung der Oberfläche zur Beeinträchtigung der Materialeigenschaften (Davidson 2006). Der

Wasserverlust kann bis zu zwei Wochen nach der Abbindereaktion Probleme verursachen (Wilson 1979). Daher ist es empfehlenswert, Wasserkontakt und Dehydratation während der vulnerablen Abbindephase strengstens zu vermeiden und die Oberfläche des Glasionomermzements adäquat mit einem Schutzlack, einem sog. Coating, abzudecken. Bereits 1988 erkannte McLean die Notwendigkeit, den Zement ASAP 1 mittels eines Decklackes zu schützen (McLean 1988). Er bemerkte jedoch schnell, dass das Auftragen eines Schutzlackes nichts nützt, wenn die Oberfläche vorher feucht mit rotierenden Instrumenten bearbeitet worden war, da diese dadurch bereits Schaden genommen hatte (McLean 1994 b).

In zahlreichen Studien wurde das Auftragen eines Coatings empfohlen, so von Phillips (Phillips 1985), McLean (McLean 1988), Earl (Earl 1989), Hotta (Hotta 1992), Watson (Watson 1993), Rodrigues (Rodrigues Garcia 1995), Valera (Valera 1997), Nicholson (Nicholson 1998), Ribeiro (Ribeiro 1999), Brito (Brilo 2010), Sidhu (Sidhu 2011), Lohbauer (Lohbauer 2011) und Bonifacio (Bonifacio 2012).

Der Oberflächenschutz soll eine optimale Aushärtung und Reifung des Zements gewährleisten, da dieser bei korrektem und rechtzeitigem Auftragen die Wasserkontamination und Dehydratation verhindert und so die Flüssigkeitsbalance erhält (Serra 1994). Jevnikar (2000) zeigte, dass Coatings den Zement gegen das Eindringen von Wasser durch die Bearbeitungsoberfläche schützen (Jevnikar 2000). Zusätzlich reduziert das sofortige Applizieren lichthärtender, harzhaltiger Coatings die Wasserbewegungen auf der Oberfläche (Earl 1989). Zahlreiche Materialien finden als Coatings Verwendung: Lacke aus Copal, Vaseline, Bondings aus Harz, Kakaobutter und Nagellack (Bonifacio 2012). In einer Studie von Brito (2010) wurde Nagellack zum besten Material bestimmt, allerdings sind bei dessen Verwendung gesundheitsschädliche Effekte nicht auszuschließen. Von den zahlreichen Materialien, die als Coatings erprobt

wurden, haben sich lichthärtende, aus Harz bestehende als die am besten geeigneten Oberflächenprotektoren herausgestellt. Ribeiro (1999) bestätigte, dass lichthärtendes, aus Harz bestehendes Heliobond das beste Ergebnis als Coating erzielt. Die guten Ergebnisse dieses Kunstharzes sind dessen Viskosität und der Beständigkeit gegenüber Zersetzung zu verdanken (Earl 1989; Serra 1994). Da die Chemie dieser Substanzen variiert, sind auch ihre physikalischen Eigenschaften uneinheitlich, wobei meist die unterschiedliche Viskosität für die variablen Ergebnisse verantwortlich ist: Eine niedrige Viskosität führt zu einem kleinerem Kontaktwinkel zwischen Harz und der Oberfläche des Füllungsmaterials, was den besten Schutz gewährleistet. Serra (1994) und Rodrigues Garcia (1995) behaupteten analog, dass mit zunehmender Viskosität des Coatings der Kontaktwinkel zwischen Coating und Glasionomerzement zunimmt und damit die Schutzwirkung sinkt. Daher gilt automatisch, dass niedrige Viskosität zu einem geringeren Kontaktwinkel und damit zu besserem Oberflächenschutz führt (Serra 1994; Rodrigues Garcia 1995). In seiner umfangreichen Studie zur Kinetik des Wasserverlustes während der Aushärtung des Glasionomerzements beobachtete Nicholson 2007 während der Reifung von beschichtetem Glasionomerzement den Wechsel von locker zu fest gebundenem Wasser und stellte fest, dass der Oberflächenschutz in der frühen Phase entscheidend ist (Nicholson 2007). Auch andere Studien belegten, dass der beste Coatingeffekt durch polymerisierende Materialien erzielt wird (Xie 2000; Bapna 2002).

Die American Dental Association betonte bereits 1990 die Bedeutung von Schutzmaßnahmen für die Oberfläche von Glasionomerzementen (American Dental Association 1990).

Seit März 2007 ist ein Produkt mit einem neuartigen Konzept auf dem deutschen Markt erhältlich, namens Gc Equia. Dieses System besteht aus einem konventionellen Glasionomerzement, Fuji IX GP Extra, und einem neuen

Coating-Material, G-Coat Plus, ein selbstadhäsiver, lichthärtender, nanogefüllter Lack aus Harz. Dieser ist niedrig-viskos und die nanogefüllten Partikel sind laut Herstellerangaben gleichmäßig verteilt. Abgesehen von der Aufrechterhaltung der Wasserbalance soll dieses Coating außerdem die Verschleißfestigkeit des darunter liegenden Zements während seiner Reifungsphase erhöhen (Gc Europe 2012).

Der zusätzlich in dieser Studie verwendete Oberflächendecklack Ketac Glaze verspricht laut Herstellerangaben eine Barrierefunktion sowohl gegen Feuchtigkeitskontamination als auch Dehydratation und folglich eine optimierte Reifung. Er fungierte in dieser Studie als Kontrollsubstanz.

2. 3. Tribologie und das tribologische System

2. 3. 1. Definition und Charakterisierung

Nach DIN 50320 ist Tribologie die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in einer Relativbewegung. Die Tribologie behandelt den gesamten Bereich von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und umfasst auch die Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen (DIN50320 1979). Der Terminus Tribologie stammt aus dem Griechischen und beschreibt die Wissenschaft von der Reibung. Die Tribologie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß und schafft durch eine vereinheitlichte Nomenklatur einen gemeinsamen Rahmen für interdisziplinäre, tribologische Fragestellungen innerhalb der Chemie, Physik, Werkstoffkunde, verschiedenen Ingenieursdisziplinen und der Medizin (Zum Gahr 1987; Czichos 1992; Kunzelmann 1996 a).

Verschleißerscheinungen kommen durch das komplexe Zusammenwirken von verschiedenen Faktoren zustande. Diese Faktoren werden unterteilt in ein

tribologisches System, die Beanspruchungsparameter und die Verschleißmechanismen (Kunzelmann 1996 a). Das tribologische System beinhaltet alle an einer tribologischen Beanspruchung involvierten, stofflichen Bestandteile und ihre Eigenheiten mit den sich bei ihnen ergebenden Veränderungen sowie die für die Beanspruchung kennzeichnenden Prozesse und Werte. Mit Systemstruktur werden die stofflichen Komponenten, mit Beanspruchungskollektiv die Beanspruchungsgrößen (Bewegung, Belastung, Temperatur usw.) bezeichnet. Auf das aus Grundkörper, Gegenkörper, fakultativem Zwischenstoff und Umgebungsmedium bestehende tribologische System wirken von außen verschiedene Beanspruchungsparameter ein. Diesen zugerechnet werden die Bewegungsformen (Gleiten, Rollen, Stoßen, Strömen), der Bewegungsablauf (kontinuierlich, oszillierend, intermittierend), Belastungen durch Normal- oder Tangentialkräfte, die Beanspruchungsdauer, die Geschwindigkeit und die Temperatur (Kunzelmann 1996 a; Büttinghaus 2003). Die Tribologie ist somit die genaue Darstellung und Analyse der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten, gemessenen und ausgewerteten Vorgänge (Grünwald 2001).

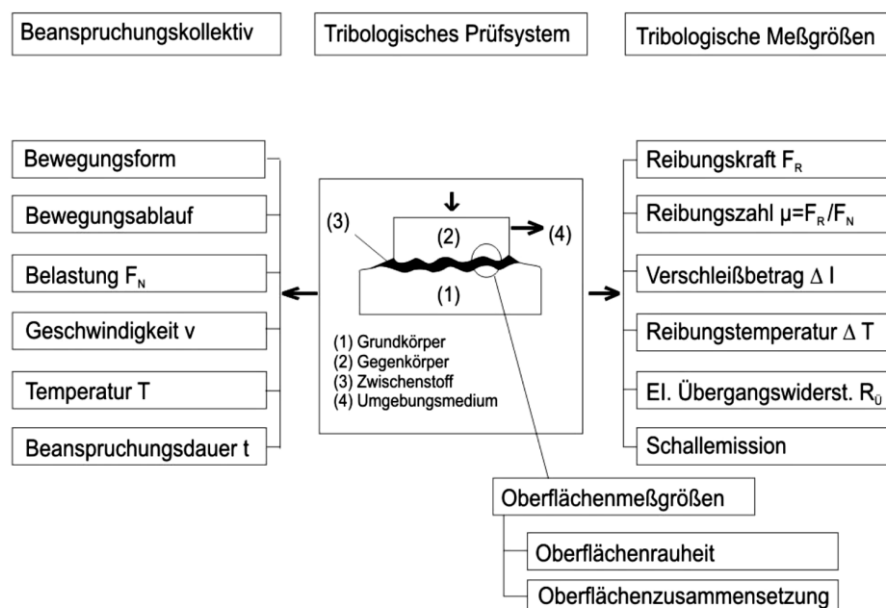


Abb. 2 Darstellung eines tribologischen Systems (DIN 50 320 1979)

Die Beanspruchungsparameter erzeugen energetische und stoffliche Wechselwirkungen innerhalb des tribologischen Systems zwischen Grundkörper und Gegenkörper (Kunzelmann 1996 a). Die von den stofflichen Wechselwirkungen verursachten intermolekularen Veränderungen im tribologischen System bewirken die Verschleißmechanismen „Adhäsion“ und „tribochemische Reaktion“ (Kunzelmann 1996 a; Büttinghaus 2003). Die mechanische Belastung in Kombination mit den Reibungskräften wird energetische Wechselwirkung genannt und erzeugt die Verschleißmechanismen „Abrasion“ und „Oberflächenzerrüttung“ (Kunzelmann 1996 a; Büttinghaus 2003). Die Verschleißmechanismen können isoliert oder in Kombination auftreten, sie können von anderen Mechanismen überlagert werden (Friedrich 1986).

Die Abrasion führt zu einem schneidenden Materialabtrag, der durch Erhabenheiten von Oberflächenrauigkeiten der Tribopartner zustande kommt (Mair 1992). Sie ist die häufigste Verschleißform (Grünwald 2001) und tritt auf, wenn die Oberfläche eines Grundkörpers durch harte Bestandteile des tribologischen Systems derart geschädigt wird, dass Material abgetragen wird (Kunzelmann 1996 a). Als harte Bestandteile können die erhabenen, rauen Oberflächenunebenheiten der tribologischen Partner, eingebettete, harte Partikel oder lose Partikel zwischen Grund- und Gegenkörper wirken (Kunzelmann 1996 a, Mair 1992). Befinden sich die harten, abrasiven Partikel lose und frei beweglich zwischen Grund- und Gegenkörper, spricht man von „Drei-Körper-Verschleiß“. Handelt es sich um feste, eingebettete Bestandteile der korrespondierenden Oberflächen führt dies zum „Zwei-Körper-Verschleiß“ (Kunzelmann 1996 a, Grünwald 2001).

Der abrasive Substanzverlust kommt durch folgende Grundmechanismen zustande: „Mikropflügen“ (microplugging), „Mikrospanen“ (microcutting), „Mikroermüdung“ (microfatigue) und „Mikrobrechen“ (microcracking) (Zum

Gahr 1987), wobei die Übergänge zwischen den einzelnen Mechanismen fließend sind. Das Mikropflügen führt zunächst nur zu einer wallartigen Verformung der Materialoberfläche ohne Substanzverlust, was jedoch bei kontinuierlicher Wiederholung durch Mikroermüdung in der Entstehung von Verschleißpartikeln endet (Kunzelmann 1996 a).

Beim Mikrospanen kommt es beim ersten Durchlaufen zu Materialabtrag, das Volumen des Materialdefektes entspricht der Schnittspur. Mikroaussplitterungen durch Rissbildung und Risswachstum an der Materialoberfläche beschreiben das Bild des Mikrobrechens, insbesondere bei spröden Werkstoffen und hoher Belastung (Kunzelmann 1996 a).

Die Härte der sich berührenden Oberflächen, die Form der Abrasionspartikel, die einwirkenden Kräfte und die Gleitstrecke sind proportional zum Abrasionsverschleiß (Grünwald 2001).

Repetitives Einwirken von Normal- und Tangentialkräften auf die Oberfläche führen zu Verschleiß in Form von Oberflächenzerrüttung. Die Oberflächenzerrüttung wiederum führt durch plastische und elastische Deformation, Rissbildung und Risswachstum zur Materialermüdung (Büttinghaus 2003).

Zur Adhäsion kommt es, wenn zwei makroskopisch glatte Flächen, die jedoch mikroskopisch Rauigkeiten darstellen, in Kontakt geraten und aneinander entlang gleiten. Es entwickeln sich im Bereich dieser Rauigkeiten aufgrund der geringen Kontaktfläche hohe lokale Druckbelastungen. Diese hohen Drücke initiieren neben plastischen und elastischen Verformungen auch Grenzflächen-Haftverbindungen. Diese können sich im weiteren Verlauf der Bewegung wieder lösen oder aber es kommt durch Abscherung der Rauigkeiten an den Materialoberflächen zu einem Materialtransfer zwischen Agonist und Antagonist. Das Volumen des transferierten Materials ist proportional der

Kontaktfläche und der Gleitstrecke (Kunzelmann 1996 a; Grünwald 2001; Büttinghaus 2003).

Zwischen den beteiligten Partnern eines tribologischen Systems kann es auch zu chemischen Reaktionen kommen (Kunzelmann 1996 a). Die tribochemische Reaktion resultiert aus der wiederholten Entfernung und Neubildung reaktiver Oberflächen, sie führt zur Bildung von Oxidfilmen auf Metalloberflächen. Die säureempfindlichen Oberflächen der Glasionomermemente lassen tribochemische Prozesse erwarten (Kunzelmann 1996 a).

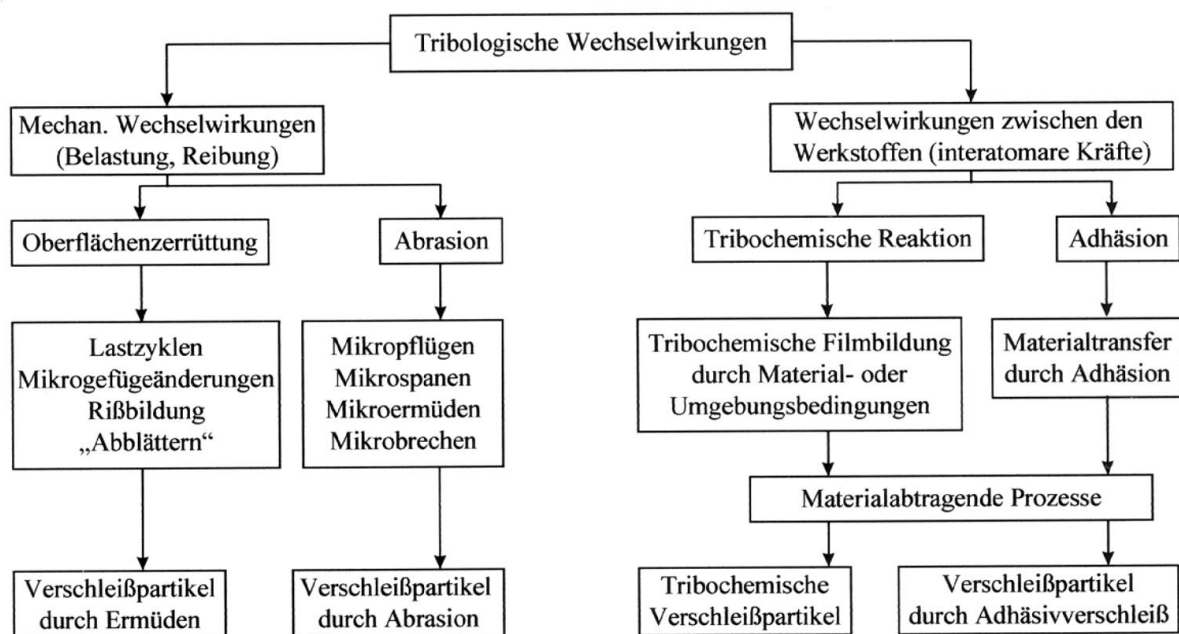


Abb. 3 Tribologische Wechselwirkungen und Verschleißmechanismen (Friedrich 1986)

2. 3. 2. Tribologie in der Zahnmedizin

Zwei tribologische Prüfsysteme, die unterschiedliche Beanspruchungsparameter nutzen, finden zur Prüfung des Materialverschleißes Anwendung (Mair 1996):

Das Zwei-Körper-System, bestehend aus Grund- und Gegenkörper, dem Agonist und Antagonisten, spiegelt bezogen auf das stomatognathen System das Verschleißverhalten am Kontaktbereich, der sog. Occlusal Contact Area (OCA), zwischen Zahn und seinem Antagonisten wieder. Das Drei-Körper-System zeigt Erscheinungen, wie sie im kontaktfreien Bereich, der sog. Contact Free Area (CFA), durch Demastikation auftreten (Lambrechts 1987; Grünwald 2001). Durch die Demastikation wird der Nahrungsbrei aus den okklusalen Kontakzonen gepresst, wodurch starke Scherbelastungen auf der Okklusalfäche der Zähne auftreten (De Gee 1994; Grünwald 2001). Die Intensität der Scherkräfte wird vom interokklusalen Bereich zwischen Höcker und Fissurenrelief und von der Viskosität des Nahrungsbreis beeinflusst. Die auftretenden Drücke und Kräfte sind umso höher, je geringer der interokklusale Raum und je größer das Bolusvolumen ist (Grünwald 2001). Dieses tribologische Prüfsystem besteht aus Agonist (Grundkörper), Antagonist (Gegenkörper) und abrasivem Zwischenmedium.

Während beim Zwei-Körper-Verschleiß die abrasiven Bestandteile fest im Gegenkörper integriert sind, sind die Partikel beim Drei-Körper-Verschleiß frei beweglich zwischen Gegenkörper und Grundkörper (Kunzelmann 1996 b).

Drei weitere Bereiche eines Zahnes, die Verschleißerscheinungen ausgesetzt sind, wurden bereits 1996 von Wilder definiert (siehe Abb. 4): Der Bereich der Approximalkontakte eines Zahnes, die sog. Proximal Contact Area (PCA), der Bereich, bei dem es durch funktionelle Kaubewegungen, sog. Mahlbewegungen, zur Berührung und Interaktion zwischen den Zahnreihen kommt, die sog. Functional Contact Area (FCA) und alle Bereiche, die mit einer Zahnbürste in

Berührung kommen können, die sog. Toothbrush Abrasion Wear (TBA) (Bayne 1995; Wilder 1996; Grünwald 2001).

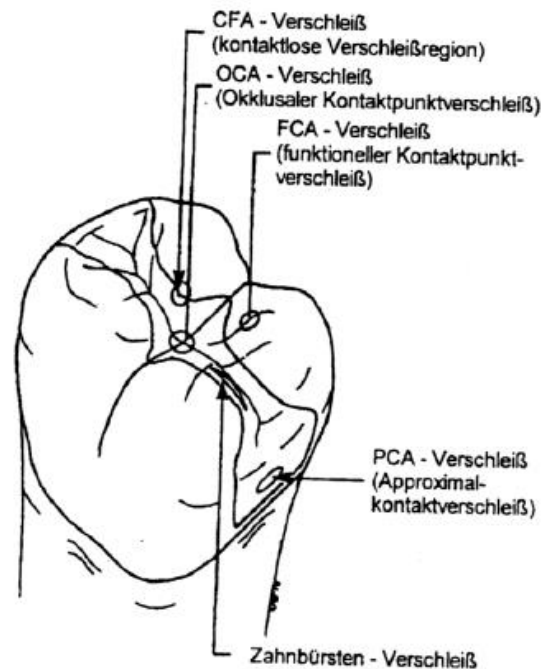


Abb. 4 Verschleißregionen eines Zahnes (Wilder 1996)

Die Termini der tribologischen Prozesse in der Zahnmedizin werden nicht nur über die Lokalisation an den verschiedenen Zahnflächen (PCA, FCA) definiert, sondern auch über die Entstehungsart des Materialabtrages (Büttinghaus 2003). Die unterschiedliche fachliche Herkunft von Tribologen, klinisch tätigen Zahnmedizinern und zahnmedizinischen Materialforschern kann zu unterschiedlichen Begriffsdefinitionen führen (Mair 1996).

In der Zahnmedizin werden verschiedene Verschleißmuster nach Form und Herkunft definiert (Hickel 1989 b): Abrasion, Attrition, Demastikation, Erosion und Stauchungsfraktur (siehe Tab. 1).

Abrasion	Abrieb durch Partikel
Abrosion	Iatrogener, beabsichtigter Substanzverlust durch abrasive Subventionen mit niedrigem pH-Wert. Ziel ist es, Verfärbungen der Zähne mechanisch zu entfernen und gleichzeitig verbliebene Verfärbungen chemisch durch Oxidation mit der zugesetzten Säure zu bleichen. Abrosion ist ein in den deutschen Sprachgebrauch übernommenes Akronym aus „abrasion“ und „erosion“.
Attrition	Physiologischer Zahnhartsubstanzverlust der durch alleinigen, direkten Kontakt der Antagonisten unter physiologischen Bedingungen (Schlucken, Sprechen, kurzzeitige Kontaktreibung beim Kauen) zustande kommt, oder die Abnutzung durch alleinigen, unphysiologischen Zahnkontakt bei Parafunktionen (z. B. Bruxismus).
Demastikation	Abrieb durch Nahrung infolge Zerkleinerung abrasiver Nahrungsbestandteile.
Erosion	Großflächiger Substanzverlust durch Säureeinwirkung ohne Kavitation (z. B. palatinal bei Reflux oder Bulimie, labial bei beruflicher Säureexposition durch Säuredämpfe oder Pipettieren, generalisiert bei exzessivem Genuß säurehaltiger Nahrungsmittel wie Zitrusfrüchten oder Getränken mit niedrigem pH-Wert). Diese Säuren sind keine Abbauprodukte von Bakterien. Dies gilt nur für die Zahnhartsubstanz, entspricht jedoch werkstoffkundlich der Korrosion (Mair, 1996).
Stauchungsfraktur	Zervikal lokalisierte Substanzverluste, die auf Zerrüttung durch Parafunktionen zurückgeführt werden (engl.: abfraction).

Tab. 1 Definition der Substanzverluste in der Zahnmedizin (Hickel 1989 b)

Der Substanzverlust von Zähnen wird in zwei Formen unterteilt: Die Attrition, welche durch direkten Zahnkontakt beim Sprechen oder Schlucken physiologisch oder auf Grund von unphysiologischen Parafunktionen entsteht, und die Abrasion, die durch den Abrieb von Partikeln erzeugt wird. Der Abrieb durch Partikel kommt durch die Demastikation der Nahrung oder durch exogene Ursachen wie Sand oder Staub bei beruflicher Exposition zustande (Kunzelmann 1996 a).

Auch Füllungsmaterialien können mit diesen Begriffen definiert werden, wobei bei diesen Werkstoffen mit „Ermüdung“ (fatigue) eine weitere Form des Materialverlustes bezeichnet wird. Damit wird ein plötzlicher Verlust großer Anteile von Füllungsmaterialien („bulk fracture“), sog. Grübchenbildung auf der Füllungsoberfläche („surface pitting“) oder das Absplittern größerer Füllungsanteile in Randbereichen („chipping“), bezeichnet (Kunzelmann 1996 a).

2. 4. ACTA-Maschine: Geschichte und Entwicklung

In der Vergangenheit gab es zahlreiche Bestrebungen, eine In-Vitro-Versuchsanordnung zu konstruieren, mit der das klinische Verschleißverhalten von Werkstoffen unter Umgehung der Nachteile klinischer Studien (Zeitaufwand, Kosten, individuelle Behandlungsparameter) schnell und präzise vorhergesagt werden kann. Eine Vielzahl an Arbeitsgruppen beschäftigte sich bereits mit dieser Aufgabe, unter anderem Fan und Powers (1979), Ehrnford (1980), Bailey und Rice (1981) (Fan 1979; Ehrnford 1980; Bailey 1981; Büttinghaus 2003). Der Leiter der Arbeitsgruppe Materialwissenschaften in der Zahnheilkunde an der Zahnklinik in Amsterdam, A. J. De Gee, war jedoch der Auffassung, dass zahlreiche Versuchsparameter wie Anpresskraft, Slip, Zwischenmedium und Bewegungsgeschwindigkeit bei den bis dato entwickelten

Versuchsanordnungen nicht genügend berücksichtigt worden waren und folglich die in vitro produzierten Daten nicht ausreichend mit den klinischen Ergebnissen korrelierten. Er unterstrich die Problematik der Reproduzierbarkeit von Verschleiß, die er bei anderen Arbeitsgruppen kritisierte (Dickson 1979; DeLong 1983; Lambrechts 1984; De Gee 1986).

Aus diesen Gründen entwickelte De Gee 1986 eine Maschine, ein tribologisches System in vitro, das es erlaubt, Verschleißwerte und -muster mit klinisch evaluierten Daten zu vergleichen (De Gee 1986). Sie wurde akronymisch nach ihrem Entstehungsort „Akademisch Centrum Tandheelkunde Amsterdam“, benannt (Grünwald 2001).

Die ACTA-Maschine bestand aus zwei getrennt steuerbaren Elektromotoren, die jeweils über eine Achse das Probenrad und Antagonistenrad rotierten. Dieses Bauprinzip wurde in allen Nachbauten beibehalten. Auf Grund De Gees Annahme, dass sie früher nicht ausreichend berücksichtigt worden waren, legte er die folgenden Versuchsparameter als Konstanten fest: Probenherstellung, 30 % Slip (Geschwindigkeitsdifferenz beider Räder), 85.000 Gesamtzyklen und 15 N Federkraft, mit der beide Räder aneinander gepresst werden, als Ausdruck einer durchschnittlichen physiologischen Belastung (DeLong 1983; Grünwald 2001; Büttinghaus 2003).

De Gee variierte lediglich die Zusammensetzung des abrasiven Zwischenmediums, des einzigen Versuchsparameters, mit dem die klinischen Verschleißdaten korrelieren. Er verwendet gemahlene Hirsesamen in Wasser, PMMA-Perlen in Wasser, eine Suspension aus beiden und reines Wasser (De Gee 1986). Die höchsten Verschleißwerte werden bei der Hirse-Wasser Mischung erzielt, bei geringer Addition von PMMA-Perlen zur Hirsesuspension verringert sich der Verschleiß. Eine Suspension aus 80 Gew.-% Hirsesamen und 20 Gew.-% PMMA-Perlen liefert jedoch Verschleißwerte, die mit klinischen Resultaten korrelieren (Grünwald 2001; Büttinghaus 2003).

Um die klinische Relevanz beurteilen zu können, verwendete De Gee die gleichen Kompositmaterialien wie Lambrechts (1985) und Lutz (1984) in ihrer klinischen Studie (Lutz 1984; Lambrechts 1985). Pallav (1988) gebrauchte die ACTA-Maschine erstmals für eine In-Vitro-Untersuchung des Verschleißverhaltens von verschiedenen Kompositen (Pallav 1988). Als Referenzmaterial verwendet er Amalgam und bovines Schmelz. Er weist auf die Vorteile hin, innerhalb kürzester Zeit eine Vorhersage über den langfristigen Verschleiß von Füllungswerkstoffen treffen zu können, deren Ergebnis dem klinischen Verhalten von Kompositen entspricht und kommt zu dem Resultat, dass Amalgam und Rinderschmelz deutlich bessere, also niedrigere Verschleißwerte als die Komposite liefern. Pallav konnte mit diesem Ergebnis zeigen, dass bestimmte Füllungsmaterialien, obwohl für den posterioren Einsatz zulässig, nicht den Anforderungen entsprechen (Pallav 1988).

Während Pallav die Versuchsparameter Zwischenmedium (aus 36 Gew.-% Hirsesamen, 9 Gew.-% PMMA-Perlen und 55 Gew.-% Wasser) und Rotationsfrequenz (1,3 Hertz) verändert, behält er die übrigen Variablen von De Gees Versuchsanordnung bei (De Gee 1986). Die gemessenen Verschleißwerte verglich Pallav mit den klinisch evaluierten Daten anderer Studien (Horsted 1984; Lutz 1984; Lambrechts 1985; Leinfelder 1985; Lutz 1985) und begründete geringe Differenzen mit Unterschieden bei Herstellungsart, Chargennummern, Defektort und -größe, Liegedauer und Ergebnisbewertung.

1989 führte Pallav eine weitere Studie durch, um den Einfluss einer gesteigerten Anzahl von Mikro- zu Makrofüllkörpern in der Matrix zu bestimmen. Er kommt zu dem Resultat, dass die Verschleißfestigkeit bei schrittweiser Erhöhung des Mikrofüllkörpergehalts bis zu einem bestimmten Level konstant ansteigt. Als abrasives Medium wurde wieder eine Mischung aus PMMA-Perlen und Hirsesamen verwendet, der Slip wurde bei 30 %, die Anpresskraft bei 15 N belassen und die Zyklenzahl auf 100.000 erhöht (Pallav 1989).

De Gee (1990) untersuchte den Einfluss einer siebenminütigen Exposition gegenüber Hitze (125° C) auf die Verschleißfestigkeit von Kompositen. Er beobachtete eine 20 bis 60 %ige Verbesserung der Verschleißfestigkeit und begründete dies nicht mit einem Fortdauern der Polymerisation, sondern mit einer Stressentlastung: Der durch Schrumpfung bei der Polymerisation verursachte Stress, der sich anfänglich um die Füllerpartikel konzentriert, wird durch die Hitzebehandlung homogener verteilt. Die Verbesserung wurde auch im Laufe der Zeit bei Materialien erreicht, die der Hitze nicht ausgesetzt waren. Diese langfristige Verbesserung beruht auf dem gleichen Mechanismus, verläuft aber schrittweise und langsamer (De Gee 1990).

Neben der Erhöhung der Zykluszahl auf 200.000 modifizierte De Gee seine ursprüngliche Versuchsanordnung von 1986 dahingehend, dass die Probenradoberflächen mit SiC-Papier bearbeitet wurden, um eine perfekte zylindrische Oberfläche zu erhalten (De Gee 1990).

Der hohe Fettgehalt (3 bis 4 Gew.-%) der Hirsesamen kann dazu führen, dass sich das Fett herauslöst, sich nach 200.000 Zyklen wie ein Wachsfilm auf die Probenoberfläche legt und zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Um diesen Effekt zu vermeiden, entschied sich Pallav (1993) für ein neues Zwischenmedium: 120 g weißer Reis (Fettanteil 1 Gew.-%) und 30 g Hülsen von Hirsesamen; dadurch konnte er die Entstehung der Wachsschicht und einen erforderlichen Wechsel des dritten Mediums während der 200.000 Zyklen vermeiden (Pallav 1993; Büttinghaus 2003).

Darüber hinaus ermittelte Pallav in dieser Versuchsreihe den Einfluss des Gleitverhaltens des Antagonistenrads auf das Verschleißverhalten von Komposit und Amalgam, in dem er die Geschwindigkeitsdifferenz, den Slip, zwischen Proben- und Antagonistenrad stufenweise von 0 auf 90 % erhöhte, um den Radabstand zu verringern. Wenn man die Distanz der Räder von 10 auf 3 µm herabsetzt, steigt der Verschleiß signifikant mit der Abnahme des

Mantelflächenabstandes um den Faktor zwei bis drei und ist ausschließlich erosiver Natur. Bei Verringerung des Abstands auf 1 µm entsteht direkter Kontakt zwischen Antagonistenrad und herausragende Füllpartikel der Kompositproben. Dies verlangsamt den erosiven Verschleiß. Letztendlich überwiegt dieses direkte Kontaktphänomen und führt zu einer abnehmenden Verschleißrate.

Aus dieser Studie ging hervor, dass geringfügige Veränderungen der Dicke des Zwischenmediums zu beträchtlichen Veränderungen in der Verschleißrate der Komposite führen können, was die Widersprüche zu den klinischen Ergebnissen teilweise erklären könnte (Pallav 1993)

De Gee erstellte 1994 eine Zusammenfassung der bisher gewonnenen Ergebnisse der Forschungsgruppe um ihn und Pallav, insbesondere über Versuchsparameter und Verschleißmuster in der ACTA-Maschine (De Gee 1994). Einen durchschnittlichen Korrelationskoeffizienten von 0,9 zu den klinisch erhobenen Ergebnissen wertete De Gee als Beweis für die klinische Relevanz der Versuche mit der ACTA-Maschine (Büttinghaus 2003).

Schnabel (1995) untersuchte die Bedeutung des abrasiven Zwischenmediums auf die Verschleißwerte von Kompositmaterialien (Schnabel 1995). Sie fertigte sechs verschiedene Suspensionen an: Drei bestanden aus verschieden lange gemahlene(n) (eine, drei und sieben Sekunden) Hirsesamen in Wasser; bei weiteren drei Suspensionen wurden ungemahlene mit gemahlene(n) Hirsesamen (null, drei und sieben Sekunden) gemischt. Sie kam zu dem Ergebnis, dass der Verschleiß der Materialien über die Zeit bei den ungemahlene(n) Hirsesamen zwar abnahm, aber bei einem Anstieg der Partikelgröße im abrasiven Medium der Materialverlust zunahm (Schnabel 1995).

Mit dieser Erkenntnis untersuchte Bauer (1995) das Verschleißverhalten von acht Hybrid- und zwei Mikrofüllerkompositen sowie von drei neuartigen,

experimentellen Ormoceren und einem Amalgam in der ACTA-Maschine. Sie verwendete hierfür ein Zwischenmedium aus 150 g gemahlener Hirse und 220 ml destilliertem Wasser, das nach 200.000 Zyklen gewechselt wurde. Die Materialien wurden nach 24 Stunden und nach sechs Monaten Wasserlagerung in einer Hirsesuspension abradiert und der Verschleiß profilometrisch ermittelt. Die Untersuchung zeigt die meist bessere Verschleißfestigkeit der Hybridkomposite im Vergleich zu den Mikrofüllerkompositen gegen Nahrungsabrieb. Die Unterschiede bei den getesteten Ormocere demonstrieren eindrucksvoll den Einfluss des Füllergehaltes, der Füllkörpervorbehandlung und insbesondere der Matrix auf die Abriebfestigkeit (Bauer 1995).

In einer weiteren Versuchsreihe untersuchte Bauer 1996 vier Silikophosphatzemente, zwei Glasionomerzemente und zwei Kompomere hinsichtlich ihres Verschleißes durch Nahrungsbestandteile in der ACTA-Maschine (Bauer 1996 a). Die Materialien wurden nach 24 Stunden Wasserlagerung in einer Hirsesuspension abradiert. Diese Studie führte zur Schlussfolgerung, dass aufgrund der großen Datenstreuung und ihrer zahlreichen negativen Eigenschaften Silikophosphatzemente klinisch nicht verwendet werden sollten. Aufgrund der unzureichenden Verschleißfestigkeit bei der Zwei-Körper-Abrasion im okklusionstragenden Seitenzahnbereich sind Glasionomerzemente und Kompomere nur für Langzeitprovisorien geeignet (Bauer 1996 a).

1996 wurde von Pelka der Zwei- und Drei-Körper-Verschleiß von konventionellen Glasionomerzementen, kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen und Kompositen verglichen. Der Zweikörperverschleiß fand im Kausimulator statt, der Drei-Körper-Verschleiß in der ACTA-Maschine. Als Referenzmaterial diente Amalgam. Diese zwei verschiedenen Methoden zur Verschleißprüfung führen zu ähnlichen Ergebnissen mit kleinen Unterschieden in der Rangfolge. Amalgam zeigte in beiden Versuchsanordnungen den

geringsten Verschleiß. Nach Ansicht des Autors sollte immer ein Standardmaterial als Kontrollgruppe verwendet werden, wie z.B. Amalgam (Pelka 1996).

Pelka (1998) bestimmte den Verschleiß natürlicher Zahnhartsubstanzen im direkten Antagonistenkontakt bei stark abrasiven Bedingungen. Dazu modifizierte er die Hirsekochsalsuspension, indem er 100 g Al_2O_3 -Pulver addierte. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Abrasionsfestigkeit der heutigen Komposite derjenigen von Schmelz und Dentin in diesem Versuchsaufbau überlegen ist (Pelka 1998; Büttinghaus 2003)

Bis heute gilt die ACTA-Maschine als international anerkannte Standardmethode, Materialien und Füllungswerkstoffe auf Verschleißfestigkeit zu prüfen (Bauer 1995; Krämer 1997). Aufgrund der hohen Korrelation mit klinischen Daten erlaubt die ACTA-Maschine innerhalb kürzester Zeit eine Vorhersage über die Verschleißfestigkeit von neuen Materialien (Finger 1987; Peutzfeld 1992; Grünwald 2001).

3. Problemstellung

Seit Jahrzehnten sind Forschung und Industrie um die Optimierung von Füllungswerkstoffen in der Zahnheilkunde bemüht. Kontinuierlich werden neue Produkte auf den Markt geworfen, die sowohl bei der Verarbeitung als auch bei den Materialeigenschaften selbst Verbesserung versprechen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Verschleißverhalten von zwei neu auf dem Markt erhältlichen Glasionomern im Vergleich zu Materialien, die sich bereits auf dem Markt bewährt haben, zu untersuchen und dadurch die Frage zu beantworten, ob die Neuerungen und Modifikationen zu Verbesserungen führen.

In dieser Studie wurde untersucht, ob der seit einiger Zeit erhältliche Glasionomerzement Chemfil Rock der Firma Dentsply die Behauptungen des Herstellers erfüllt und die Modifikationen von Füllstofftechnologie und Polyacrylsäure zu einer deutlichen Verbesserung der Verschleißfestigkeit führt.

Außerdem wurde der Einfluss des von der Firma Gc Corporation angepriesenen Oberflächenschutzlacks auf das Verschleißverhalten untersucht im Hinblick darauf, ob das Coating selbst Schutz vor Abrasion bietet und ob es möglicherweise einen positiven, protektiven Effekt auf das Verschleißverhalten der darunter liegenden Glasionomerfüllung hat, nachdem es abradert worden ist. Es wurde zudem mit einem anderen Oberflächenschutzlack, Ketac Glaze der Firma 3M Espe, verglichen.

Folgende Fragestellungen wurden untersucht:

1.) Verbessert die veränderte Struktur des neuen Glasionomerzement Chemfil Rock die Qualität und die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den bewährten, hochviskosen, konventionellen Glasionomern?

2.) Wie beeinflussen Oberflächencoatings den Verschleiß? Verbessern sich die mechanischen Eigenschaften durch das Auftragen der Coatings?

3.) Welchen Einfluss hat die verlängerte Lagerungszeit auf das Coating und den darunterliegenden Zement? Wirken sich eine verlängerte Lagerungszeit positiv auf die abrasiven Eigenschaften der Glasionomorzemente aus?

Zur optischen Abtastung der Materialoberfläche und Evaluierung des Materialverlustes wurde erstmals ein exklusiver, 3-dimensionaler LED-Scanner mit konfokalem Sensor verwendet. Das mikromorphologische Verschleißmuster wurde anschließend im Rasterelektronenmikroskop bewertet.

4. Material und Methode

4. 1. Material

In dieser Versuchsreihe wurden vier kommerzielle Glasionomerzemente und ein kommerzielles Komposit als Referenz verwendet. Bei den kommerziellen Glasionomerzementen handelte es sich um Ketac Molar Aplicap von 3M Espe, Ionofil Molar von Voco, Gc Equia von Gc Corporation und Chemfil Rock von Dentsply. Chemfil Rock ist ein hochvisköser Zement und besteht aus Polyacrylsäure mit Anteilen von Itaconsäure als Comonomer und zinkmodifiziertem Flur-Aluminium-Silikat-Füllkörper (Dentsply 2010). Gc Equia, ein neues, restauratives Konzept, besteht aus dem Glasionomerzement Fuji IX GP Extra und dem Oberflächencoating G-Coat Plus. In der vorliegenden Dissertation wird dieser Glasionomerzement als Gc Equia und Ketac Molar Aplicap als Ketac Molar bezeichnet.

Ketac Molar Aplicap von 3M Espe und Gc Equia von Gc Corporation wurden in ihrer Anwendung variiert:

Beide wurden sowohl nach Herstellerangaben verwendet als auch in ihrer Anwendung modifiziert: Auf einen Anteil der Materialproben wurde das Oberflächencoating G-Coat Plus, ein nanogefüllter, selbsthaftender und lichthärtender Schutzlack, auf einen anderen Anteil der Probenoberflächen wurde Ketac Glaze von 3M Espe appliziert, ebenfalls ein Schutzlack für Glasionomerfüllungen. Der andere Teil der Materialproben wurde nicht mit einem Oberflächenschutzlack versehen. Der Schutzlack G-Coat Plus, ein Adhäsivmonomer, gewährleistet laut Herstellerangaben eine gleichmäßige Verteilung von Füllkörpern. Er besteht aus Urethan, Methacrylat, Methylmethacrylat, Camphorchinon, Silikondioxid und Monomer aus Phosphorsäureester (Gc Europe 2012). Ketac Glaze diente in dieser Studie der Verlaufskontrolle der Coatingmaterialien. Ketac Glaze ist ebenfalls ein

Schutzlack, der eine Flüssigkeitskontamination in der ersten Abbindephase und eine mögliche Dehydratisierung in der zweiten Abbindephase verhindern soll.

Zur Verlaufskontrolle der restaurativen Materialien wurde ein kommerzielles Komposit miteinbezogen: Tetric EvoCeram von Ivoclarvivadent, ein lichthärtendes Nanohybridkomposit.

Ionofil Molar	Voco	1024119	A 3
Ketac Molar Aplicap	3 M Espe	411004	A 3
Tetric EvoCeram	Ivoclarvivadent	N23646	A 3
Chemfil Rock	Dentsply	1005004003	A 2
Gc Equia	Gc Corporation	1002199	A 3

Tab. 2 Liste der verwendeten Materialien

4. 1. 1. Herstellung der Probenräder

Da Glasionomerezemente durch eine Säure-Base-Reaktion selbst härten, konnten die Materialien direkt in das Probenrad appliziert werden. Das Probenrad besteht aus rostfreiem Edelstahl und weist einen Durchmesser von 48 mm und eine Höhe von 10 mm auf. Die Zylindermantelfläche enthält 20 Kammern, in die die Materialien eingebracht werden. Jede Kammer ist 10 mm hoch und 5,5 mm breit, die einzelnen Kammern sind durch 1,0 mm dicke Edelstahlwände voneinander getrennt. Diese Edelstahlwände reichen nicht bis zur Kammeroberfläche, sondern enden auf halber Höhe der Kammer, damit die Ergebnisse nicht beeinflusst werden. Um eine Material- bzw. Probenverwechslung auszuschließen, sind alle Kammern durchgehend von eins bis 20 nummeriert.

In der Mitte des Rades ist eine Bohrung angebracht, mit der das Rad in der ACTA-Maschine an der rechten Achse montiert wird. Eine zusätzliche Bohrung am Rand sichert die Fixierung des Rades.

Das Probenrad wurde für die Applikation der Materialien mit einer Flügelschraube zwischen zwei Messingrädern (Durchmesser: 51 mm) eingespannt, damit eine gleichmäßige und exakte Höhe der späteren Proben gewährleistet war. Unter diesen Standardbedingungen wurden sämtliche Probenräder angefertigt.



Abb. 5 ACTA-Probenrad zwischen Messingrädern

Die Zemente wurden entsprechend dem klinischen Vorgehen kapselweise in die Stahlkammern mit zahnärztlichen Instrumenten (Kugelstopfer, Zementspatel) dicht komprimiert eingebracht. Die Zementkapseln wurden nach Aktivierung mittels Aktivator (Dauer: zwei Sekunden) in einem Hochfrequenzmischer (Rotomix, Espe) nach Herstellerangaben (Ketac Molar und Chemfil Rock jeweils 15 Sekunden, Ionofil und Gc Equia jeweils zehn Sekunden) angerührt und anschließend in die Stahlkammern appliziert. Mit einer Kunststoffmatrize (Frasaco-Streifen) wurde das Material geglättet und eine halbwegs konvexe Oberfläche erzielt.

Der Komposit Tetric EvoCeram wurde in Zwei-Schicht-Inkrementtechnik direkt

in das Rad mit einem Kugelstopfer eingebracht. Die erste Schicht endete auf Höhe der Fachmitte und wurde für 40 Sekunden mit einer LED-Polymerisationslampe (Bluephase, Ivoclarvivadent, Seriennummer 16297243) high-power-polymerisiert. High-Power-Polymerisation gewährleistet eine konstant hohe Lichtintensität. Standardmäßig wird die LED-Polymerisationslampe wöchentlich auf eine konstante Lichtleistung geprüft. Die Leistung hat sich während dieser Versuche nicht geändert. Anschließend wurde die Radkammer bis zum Rand aufgefüllt, um Zwischenräume zu vermeiden das Material mit einem Kugelstopfer verdichtet und, um Überschüsse zu verhindern und eine glatte Oberfläche zu erzielen, auf einem Frasaco-Streifen glatt gewalzt. Anschließend wurden die Überschüsse entfernt und der Komposit ebenfalls für 40 Sekunden lichtgehärtet. Die Materialien wurden der Reihe nach in die Räder eingebracht. Um eine Austrocknung und somit Schädigung der Proben während der Anfertigung des Probenrades zu vermeiden wurden jeweils nach Aushärtung der einzelnen Probenfächer die Kammern mit einer dünnen Schicht G-Coat Plus bedeckt, 20 Sekunden mit einer LED-Polymerisationslampe (Bluephase, Ivoclarvivadent, Seriennummer 16297243) lichtgehärtet und anschließend das Rad in ein feuchtes Tuch gewickelt.

Die Materialbelegung der Räder variierte in den Versuchsreihen (siehe Tab. 3a, 3b).

Fach	Rad									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	IM	GeGC	Ge	TEC	TEC	TEC	TEC	TEC	GeGC	KmGc
2	IM	GeGC	Ge	TEC	IM	IM	IM	IM	Ge	Km
3	IM	GeGC	Ge	TEC	KmGC	KmGC	KmGC	KmGC	GeGC	KmGc
4	IM	GeGC	Ge	TEC	Km	Km	Km	Km	Ge	Km
5	IM	GeGC	Ge	TEC	ChR	ChR	ChR	ChR	GeGC	KmGc
6	IM	GeGC	Ge	TEC	GeGC	GeGC	GeGC	GeGC	Ge	Km
7	IM	GeGC	Ge	TEC	Ge	Ge	Ge	Ge	GeGC	KmGc
8	IM	GeGC	Ge	TEC	TEC	TEC	TEC	TEC	Ge	Km
9	IM	GeGC	Ge	TEC	IM	IM	IM	IM	GeGC	KmGc
10	IM	GeGC	Ge	TEC	KmGC	KmGC	KmGC	KmGC	Ge	Km
11	Km	KmGC	ChR	TEC	Km	Km	Km	Km	GeGC	KmGc
12	Km	KmGC	ChR	TEC	ChR	ChR	ChR	ChR	Ge	KmGc
13	Km	KmGC	ChR	TEC	GeGC	GeGC	GeGC	GeGC	GeGC	Km
14	Km	KmGC	ChR	TEC	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	KmGc
15	Km	KmGC	ChR	TEC	TEC	TEC	TEC	TEC	GeGC	Km
16	Km	KmGC	ChR	TEC	IM	IM	IM	IM	Ge	KmGc
17	Km	KmGC	ChR	TEC	KmGC	KmGC	KmGC	KmGC	GeGC	Km
18	Km	KmGC	ChR	TEC	Km	Km	Km	Km	Ge	KmGc
19	Km	KmGC	ChR	TEC	ChR	ChR	ChR	ChR	GeGC	Km
20	Km	KmGC	ChR	TEC	GeGC	GeGC	GeGC	GeGC	Ge	KmGc

Tab. 3a Materialbelegung der Räder: Ketac Molar = Km; Ketac Molar + G-Coat Plus = KmGC; Ketac Molar + Ketac Glaze = KmKG; Gc Equia = Ge; Gc Equia + G-Coat Plus = GeGC; Gc Equia + Ketac Glaze = GeKG; Ionofil Molar = IM; Chemfil Rock = ChR; Tetric EvoCeram = TEC

Fach	Rad					
	11	12	13	14	15	16
1	KmGC	Km	Km	Km	KmKG	GeGC
2	KmKG	KmGC	KmGC	KmGC	Ge	GeKG
3	Km	KmKG	KmKG	KmKG	GeGC	Km
4	GeGC	GeKG	GeKG	Ge	GeKG	KmGC
5	GeKG	GeGC	GeGC	GeGC	Km	KmKG
6	KmGC	Ge	Ge	GeKG	KmGC	Ge
7	KmKG	Km	Km	Km	KmKG	GeGC
8	Km	KmGC	KmGC	KmGC	Ge	GeKG
9	GeGC	KmKG	KmKG	KmKG	GeGC	Km
10	GeKG	Ge	Ge	Ge	GeKG	KmGC
11	KmGC	GeKG	GeKG	GeGC	Km	KmKG
12	KmKG	GeGC	GeGC	GeKG	KmGC	Ge
13	Km	Ge	Ge	Km	KmKG	GeGC
14	GeGC	Km	Km	KmGC	Ge	GeKG
15	GeKG	KmGC	KmGC	KmKG	GeGC	Km
16	KmGC	KmKG	KmKG	Ge	GeKG	KmGC
17	KmKG	Ge	Ge	GeGC	Km	KmKG
18	Km	GeKG	GeKG	GeKG	KmGC	Ge
19	GeGC	GeGC	GeGC	Km	KmKG	GeGC
20	GeKG	Ge	Ge	KmGC	Ge	GeKG

Tab.3b Materialbelegung der Räder: Ketac Molar = Km; Ketac Molar + G-Coat Plus = KmGC; Ketac Molar + Ketac Glaze = KmKG; Gc Equia = Ge; Gc Equia + G-Coat Plus = GeGC; Gc Equia + Ketac Glaze = GeKG; Ionofil Molar = IM; Chemfil Rock = ChR; Tetric EvoCeram = TEC

Das fertige Rad wurde im Anschluss in einem mit Ringerlösung (NaCl-Konzentration 0,9 %) getränktem Tuch bei 37° C für 24 Stunden gelagert. Die Temperatur und der NaCl-Gehalt imitierten die natürlichen Verhältnisse in der Mundhöhle. Die zweite Phase der Aushärtung der Glasionomerezemente (Entstehung eines vernetzten und stabilen Aluminium-Polycarboxylatkomplexes) dauert 24 Stunden, daher die Notwendigkeit einer entsprechend langen Lagerung.

Vor der Durchführung der Versuche in der ACTA-Maschine mussten die Oberflächen der Räder geglättet werden, um grobe Niveauunterschiede zu vermeiden. Das Beschleifen der Räder, auch als „Grinding“ bezeichnet, erfolgte in der ACTA-Maschine durch vier diamantierte Schleifkörper (Ernst Winter & Sohn GmbH) unterschiedlicher Körnung absteigender Größe, umgeben von einem mit Wasser gefülltem Kunststoffbehälter, der das abgetragene Schleifpulver aufnimmt.



Abb. 6 Vier diamantierte Schleifkörper für das Grinding

Nummer	Lot Nummer	Körnungsdruchmesser	Vorgehen
4	1A1-20-15-2- 6/D126/K- plus/C100	126 µm	Grobe Bearbeitung
3	1A1-20-15-2- 6/D91/K- plus/C100	91 µm	Ausgleich der Unebenheiten
2	1A1-20-15-2- 6/D64/K- plus/C100	64 µm	Glättung der Oberflächen
1	1A1-20-15-2- 6/D25/K- plus/C100	25 µm	Politur

Tab. 4 Körnung und Angaben zu den Schleifkörpern

Das Probenrad wird in der ACTA-Maschine auf der rechten Achse mittels Schraubenmutter fixiert, das Schleifrad auf der linken Achse. Die Räder rotieren gleichsinnig bei einem konstanten Anpressdruck von 15 N, so dass nach Kontaktherstellung zunächst die groben Unebenheiten tupfend abgetragen werden und anschließend die gesamte Oberfläche zirkulär beschliffen wird. Dies gewährleistet eine gleichmäßige Referenzebene, die für einen standardisierten Versuch unabdingbar ist. Die Rotationsgeschwindigkeit beim Grinding beträgt am Probenrad 60 U/min, an den diamantierten Schleifkörpern 207 U/min.

Nach dem Grinding wird auf die Proben, bei denen die Wirkung des G-Coat Plus oder des Ketac Glaze getestet werden soll, das jeweilige Coating mit einem

Einweg-Mikrotip erneut appliziert, da es durch das Schleifen abgetragen worden ist.

Von Ketac Molar und Gc Equia wurden Proben sowohl mit einer Schicht G-Coat Plus als auch ohne hergestellt. Gleiches gilt für Ketac Glaze. Beide Coatings wurde mit einem Einweg-Mikrotip aufgetragen und sofort mit einer LED-Polymerisationslampe (Bluephase, Ivoclarvivadent, Seriennummer 16297243) 20 Sekunden lichtgehärtet.

Bei den Rädern 14-16 variierte die Probenherstellung im Anschluss an die 24-Stunden-Lagerung: Die Räder wurden rund geschliffen, anschließend das entsprechende Coating auf die geglätteten Materialoberflächen aufgetragen und erneut für vier Wochen im Wärmeschrank bei 37 °C feucht gelagert. Mit der vierwöchigen Lagerung sollte geprüft werden, ob eine verlängerte Lagerungszeit zu einer zusätzlichen Reifung des Materials und so zu einer Verbesserung der Abrasionseigenschaften führt. Auf diese Weise wurde die Hypothese untersucht, ob das Oberflächencoating als eine Barriere fungiert, die für den notwendigen Reifungsprozess bedeutenden Ionen abhält und sich durch eine verlängerte Lagerungszeit das Ionendefizit ausgleichen lässt.

4. 2. Methode

4. 2. 1. Die ACTA-Maschine

Die Versuche wurden an einem Nachfolger der von A. J. De Gee 1986 entwickelten ACTA-Verschleißprüfmaschine durchgeführt. Hierbei handelte es sich um den zweiten Nachbau der Firma Willytec in München, bei dem Bauprinzip und Funktionsweise der Maschine dem Original entsprechen. Im Unterschied zur Originalmaschine wird der Anpressdruck von 15 N durch eine Gewichtskraft eingestellt, nicht durch eine Federkraft. Der Vorteil bei Verwendung eines Gewichtes ist das Ausbleiben von Ermüdungserscheinungen.



Abb.7 Bild der ACTA-Maschine

Die Maschine ist mit zwei Elektromotoren ausgestattet, die über eine Zahnriemen-Mechanik die Achsen und somit die daran befestigten Räder unterschiedlichen Durchmessers steuern, die in einem abrasiven Medium aneinander entlanggleiten. Ein Rad ist das Antagonistenrad, das eine wabenförmige Struktur aufweist, die der Aufnahme und dem Transport des Abrasivmediums zwischen den Rädern dient. Hierbei handelt es sich um das von De Gee verwendete Originalrad (De Gee 1986). Es hat einen Durchmesser von 20 mm, eine Höhe von 6 mm und besteht aus Edelstahl.



Abb. 8 Bild des Antagonistenrads

Das andere Rad enthält die 20 Proben, hat einen Durchmesser von 52 mm und eine Höhe von 10 mm. Die Höhe des Probenrads ist also um 4 mm größer als die des Antagonistenrads. Die Achsen der Maschine laufen parallel und die Mantelflächen berühren sich vollständig. Durch die unterschiedlichen Höhen ergeben sich nach Abschluss der Versuchsdurchführung auf dem Probenrad zwei unbeschiffene Streifen seitlich der Abrasionsspur, die bei der anschließenden Vermessung im dreidimensionalen Laserscan als Referenzebene dienen. Die Räder bzw. die Achsen rotieren gegensinnig, das Antagonistenrad dreht sich mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 127 U/min, das Probenrad mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 60 U/min. Dies entspricht einer Frequenz von 1 Hertz und simuliert die physiologische Kaufrequenz (De Gee 1994). Die verschiedenen Raddurchmesser und die verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten führen an den Oberflächen zu einer Geschwindigkeitsdifferenz von 15 %. Diese Oberflächengeschwindigkeitsdifferenz wird als „Slip-Wert“ bezeichnet. Die linke Achse und somit das Antagonistenrad sind beweglich gelagert und in horizontaler Richtung verschiebbar. Das Antagonistenrad wird über eine Gewichtskraft von 15 N an das Probenrad gepresst, um die physiologischen Kaukräfte und Gleitbewegungen während des Kauens darzustellen (Kunzelmann 2003).

4. 2. 2. Die Hirsesusension - das abrasive Medium

Als abrasives Medium in der ACTA-Maschine dient eine Hirsesusension aus 150 g gemahlener Hirse und 220 ml destilliertem Wasser. Dies wird in einem Kunststoffbehälter, in dem die beiden Räder laufen, eingebracht. Ein Rührer, an der Achse unterhalb des Probenrads befestigt, verhindert das Absetzen des Hirsepulvers am Boden des Kunststoffgefäßes und sorgt für eine konstante Homogenität des Mediums (De Gee 1986). Abgewogen werden acht Portionen Hirse zu 75 g; jede Portion wird in einer elektrischen Drehmessermühle

(Mellert, Hermann Mellert GmbH & Co) separat exakt für fünf Sekunden gemahlen. Im Anschluss werden zwei Portionen im ACTA-Gefäß vermennt und mit 220 ml destilliertem Wasser verrührt. Zur Standardisierung des abrasiven Mediums wird für die gesamte Versuchsreihe die gleiche Ernte verwendet, da der Verschleiß von der Ausgangskornverteilung der Hirsepartikel beeinflusst wird (Schnabel 1995). Es muss bei jedem Versuchsdurchlauf stets die gleiche Hirsecharge verwendet werden, da es sonst zu Streuungen kommt und die Ergebnisse nicht vergleichbar sind (Kunzelmann 1996 a). Da die Ausgangskornverteilung den Verschleiß beeinflusst, ist die Standardisierung der Hirsesamensuspension entscheidend für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse (Schnabel 1995; Kunzelmann 1996 a) Die Hirsesuspension imitiert die Nahrung, die Hirsesamen entsprechen der harten Faserteilchen in der Nahrung (De Gee 1994). Dadurch entsteht ein Verschleißmuster, das die Versuche mit klinischen Studien vergleichbar macht (De Gee 1986).

Die harten abrasiven Faserteilchen des Hirsemantels wirken nur, bis sie vollständig mit Feuchtigkeit durchtränkt sind und dadurch weich werden. Pflanzensteine, sogenannte Phytolithe, die beim Austrocknen von Pflanzen entstehen und sich während des Versuchs lösen, sind entscheidend für die abrasive Eigenschaft des Hirsemediums. Diese Phytolite bestehen aus Mineralresten aus dem Boden, in dem sie gewachsen sind (Osterkamp 1997). Der Verschleiß steht im direkten Zusammenhang mit der verwendeten Hirsecharge (De Gee 1986).

Obwohl Hirsesamen einen niedrigen Fettgehalt von 3-4 Gew.-% aufweisen, ist es möglich, dass sich der Fettanteil in späteren Stadien aus der Hirse löst und sich als wachsartige Schicht auf die Radaußenflächen ablegt und somit den Abrasionsvorgang beeinflusst (Pallav 1993). Aus diesem Grund, und auch, um bakterielle Aktivität zu reduzieren und somit einen Anstieg der Säurelöslichkeit

der Materialien zu verhindern, wird die Hirsesuspension bereits nach 50.000 Zyklen erneuert.

4. 2. 3. Versuchsablauf

Im Anschluss an die Lagerung des Rads für 24 Stunden und nachdem durch das Grinding die Oberflächen plan geschliffen worden waren, wurde der Versuch gestartet. Das Probenrad wurde an der rechten Achse mit einem vierflügeligen Rad aus Aluminium, einem sogenannten Quirl, befestigt, das zur konstanten und gleichmäßigen Vermengung des Hirsemediums diente und ein Absetzen der Hirse am Gefäßboden verhinderte. Das wabenförmige Antagonistenrad wurde an der linken Achse mittels einer Schraubmutter befestigt und durch drei Beilagscheiben so positioniert, dass das Probenrad nur mittig beschliffen wird und seitlich die Referenzebenen erhalten bleiben. Das abrasive Medium bestand aus 150 g gemahlene Hirsekörnern und 220 ml destilliertem Wasser. Zwei Portionen zu 75 g wurden auf einer Waage abgewogen, darauf jeweils mit einer Drehmessermühle (Mellert, Hermann Mellert GmbH & Co) für fünf Sekunden gemahlen und anschließend mit 220 ml destilliertem Wasser vermengt.

Der Versuchsablauf zwischen den Radgruppen variierte (siehe Tab.4).

Rad	Lagerungszeit	Zyklusanzahl insgesamt	Wechsel Zwischenmedium	Laserscanner
1-10	24 Stunden	200.000	nach 50-, 100-, 150- und 200.000 Zyklen	nach 200.000 Zyklen
11-13	24 Stunden	200.000	nach 10-, 30-, 50-, 150- und 200.000 Zyklen	nach 10-, 30, 50 -, 150- und 200.000 Zyklen
14-16	4 Wochen	200.000	nach 50-, 100-, 150- und 200.000 Zyklen	nach 200.000 Zyklen

Tab. 5 Variation des Versuchsablaufs

Jedes Rad durchlief 200.000 Zyklen. Bei den Rädern eins bis zehn und 14 bis 16 wurde alle 50.000 Zyklen das Hirsemedium gewechselt, bei den Rädern 11 bis 13 zusätzlich nach 10.000 und 30.000 Zyklen.

Die Räder eins bis zehn wurden nach 200.000 Zyklen abgeschraubt, gereinigt und für den Laserscanner vorbereitet. Die Versuchsdurchführung bei den Rädern elf bis 13 variierte. Sie wurden jeweils nach 10.000, 30.000, 50.000, 100.000, 150.000 und 200.000 der Maschine entnommen, gereinigt, LED-gescannt und nach Erneuerung des Hirsemediums erneut an der Maschine angebracht, um wieder eine gewisse Zyklusanzahl zu durchlaufen. Nach Abschluss des Versuchsdurchlaufes, wurden die einzelnen Kammern mit einer diamantierten Trennscheibe (Firma Komet, Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Deutschland, Lotnr. 705998) einen Millimeter tief voneinander separiert, um die verschiedenen Materialien in den Kammern im LED-Scanner visuell zu differenzieren. Die Trennlinien wurden vom LED-Scanner erfasst.

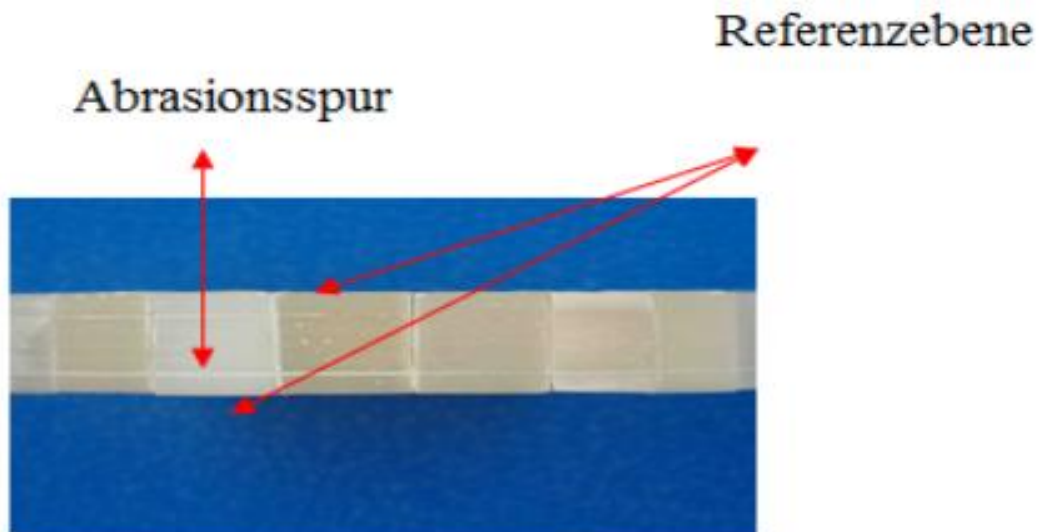


Abb. 9 Probenrad nach Verschleißsimulation

4. 2. 4. Vermessung der Verschleißspur mittels 3D-konfokalen LED-Scanner

Der präzisen Vermessung von verschiedenen Materialien diene der Oberflächenscanner KF-30 der Firma Syndicad (München, Deutschland).



Abb. 10 Oberflächen Scanner KF-30

Dieser besitzt eine hohe Messdichte in XY-Richtung (5-20 μm), eine vertikale Auflösung von 0,12 μm und eine Genauigkeit von 1,5 μm in XY-Richtung. In XY-Richtung liegt der Standardmessbereich bei 30 mm x 20 mm (Syndicad 2012). Über ein Kamerasystem wird das Messfeld ausgewählt (sog. Teach-in). Der Oberflächenscanner KF-30 der Firma Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG (Ortenburg, Germany) besitzt einen konfokalen-chromatischen Sensor, optoNCDT 240, der die chromatische Aberration nutzt. Je nach Abstand zur Linse befindet sich somit nur eine Wellenlänge im Fokus und nur diese Information wird zur Messung verwendet.

Ein semipermeabler Spiegel fokussiert polychromatisches Licht über mehrere Linsen auf die zu messende Oberfläche. Durch entsprechende Anordnung der Linsen wird mittels der chromatischen Aberration das Licht in seine monochromatischen Wellenlängen zerlegt und jeder Wellenlänge ein bestimmter Abstandspunkt zum Messobjekt zugeordnet (Micro-Epsilon 2012 a).

Durch Sammellinsen werden die Farbspektren linear gebündelt und eine genaue Fokuslinie erzeugt. Die Reflexion durch die Radoberfläche wirft die Lichtwellen zurück auf den semipermeablen Spiegel, der sie auf eine Lochblende lenkt. Die am besten fokussierten Lichtwellen mit der höchsten Intensität gelangen durch die Lochblende, hinter der ein Spektrometer die Farbinformation auswertet. Ein optisches Gitter im Spektrometer bewirkt eine variierende Ablenkung der Lichtwellen auf eine CCD-Zeile. Auf dieser CCD-Zeile entspricht jede Position einem bestimmten Abstand des Ziels zum Sensor (Micro-Epsilon 2012 b).

Über die Tiefenschärfe erhält man 30.000 aufgelöste Punkte (Messbereich). Da jede fokussierte Reflexion zu einem Peak unterschiedlicher Höhe führt, vorausgesetzt, das reflektierte Licht ist höher als das Grundrauschen, kann unabhängig von der von einem Objekt reflektierten Lichtquantität eine Abstandsinformation gemessen werden. Das konfokale Messprinzip ermöglicht zuverlässige Messungen von reflektierenden Materialien, auf das Auftragen eines Puders oder Sublimats kann verzichtet werden.

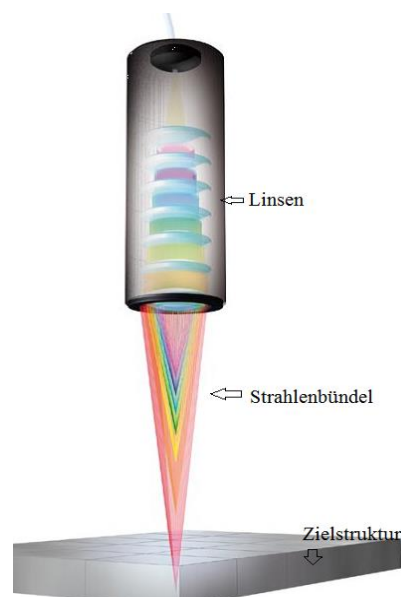


Abb. 11 Prinzipskizze des Oberflächen-scanner KF-30 (Micro-Epsilon 2012 a)

Die Probenräder werden in eine bestimmte, für diese Vermessung extra entwickelte Halterung eingeschraubt, die Mantelfläche wird parallel zum Boden positioniert. Während der Lichtpunkt auf der Mantelfläche der Probenräder in X-Richtung bewegt wird, werden die Räder in der Halterung rotiert und die Einzelprobe der Mantelfläche in Y-Richtung ergänzt. Der LED-Scanner generiert folgendes Bild:

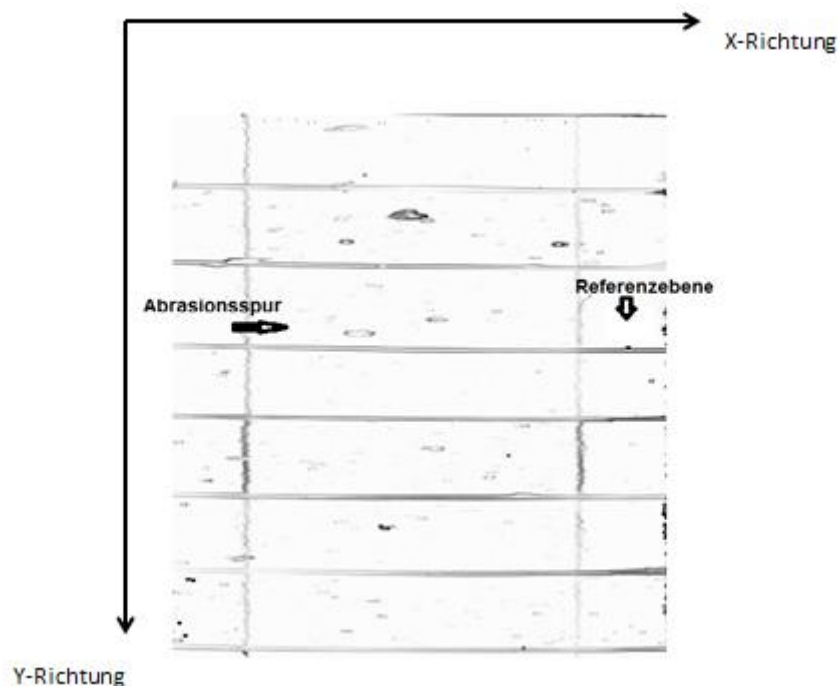


Abb. 12 Vom LED-Scanner generiertes Bild

4. 2. 5. Auswertung mittels Match 3D und Statistik

Die durch die LED-Scannung gewonnenen Daten wurden mit dem Softwareprogramm Match 3D (Gloger, Weinheim, Deutschland) aufbereitet. Das graphische Abbild der Spur ließ zum einen den Randsaum ohne Materialabtrag erkennen, zum anderen waren auch die Sägeschlitzte zur Probentrennung ersichtlich. Mit Hilfe des Programmes Match 3D konnte durch

Auswahl jedes Probenabschnittes und Markierung der Referenzpunkte lateral auf dem Randsaum der relative, mittlere, vertikale Höhenverlust errechnet werden (Büttinghaus 2003). Die durch Match 3D erzielten Ergebnisse der abgetragenen Oberfläche werden von einer Ebene abgezogen, die durch Interpolation zwischen den beiden benachbarten, nicht abgetragenen Oberflächen der Glasionomierzementprobe gewonnen wird. Alle Differenzen werden zusammengerechnet und durch die Anzahl der Pixel der abgetragenen Oberfläche geteilt, das Ergebnis ergibt die mittleren Verschleißwerte.

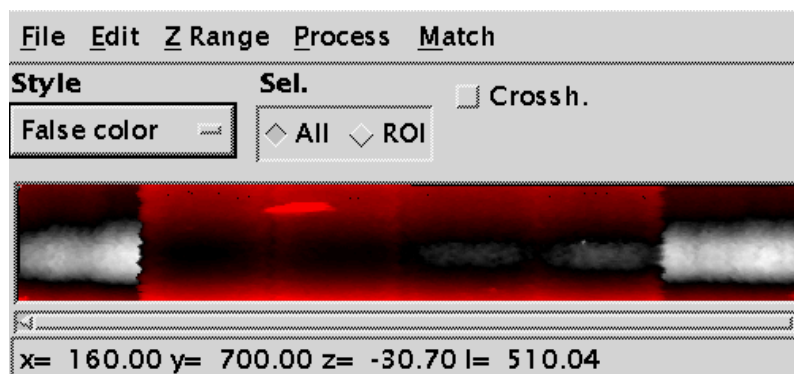


Abb.13 Verschleißberechnung mit dem Programm Match 3D

Die Abrasionsfläche pro Probe ist nicht gleichmäßig tief, sondern von oben nach unten ansteigend, da das Probenrad, bedingt durch den Quirl, von unten mit dem abrasiven Medium umströmt wird (Grünwald 2003). Idealerweise würden die Räder parallel zueinander liegen. Leider werden die Räder tragenden Achsen durch die Maschinenkonstruktion durchgebogen, so dass die Kraft der sich berührenden Räder oben höher ist als unten. Dies ist eine weitere Ursache für die ungleichmäßige Abrasionsfläche auf der Probe.

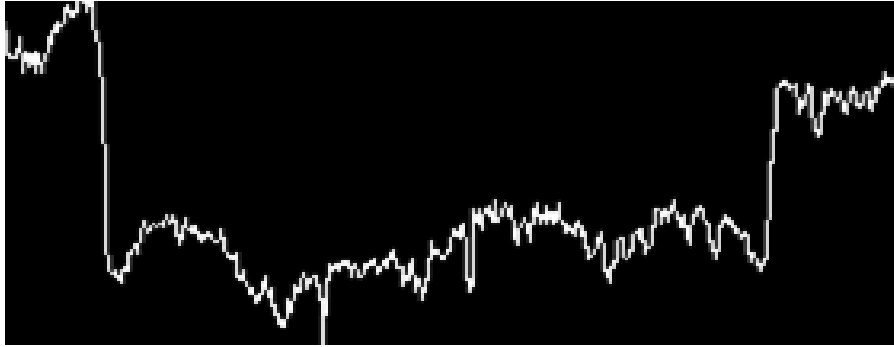


Abb. 14 Höhendifferenz in der Verschleißspur

Die statistische Analyse der Rohdaten erfolgte mit dem Programm R. Es wurden Mittelwerte und Standardabweichungen verglichen, eine Varianzanalyse, einfaktorielle, zweifaktorielle ANOVA, ein t-Test mit Bonferroni-Korrektur, angewendet als Post-hoc Test, wurden durchgeführt, um Materialunterschiede zu zeigen.

4. 2. 6. REM-Untersuchung

Im Anschluss an die praktischen Versuche wurde eine Auswahl von Prüfkörpern unter dem Rasterelektronenmikroskop morphologisch analysiert. Innerhalb einer Materialgruppe wurden zufällig ein bis zwei Proben bestimmt. Die Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop, dem REM Supra 55 VP (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Deutschland), angefertigt. Die Proben wurden jeweils auf den Probenhalter aus Metall geklebt, um anschließend im Sputtercoater (Sputter Coater SC7620, Polaron) unter Vakuum und einem Arbeitsdruck von 0,3 atm bei 40 mA Strom 60 s lang mit Gold besputtert zu werden. So erhielten die Proben die für das REM notwendige elektrisch leitende Oberfläche. Die Oberflächen der Proben wurden mit 500-facher bis 50.000-facher Vergrößerungen abgetastet und durch Fotografien dokumentiert.

Die Elektronenbeschleunigungsspannung betrug standardisiert 15 kV. Die Proben waren auf dem Materialträger mit drei Freiheitsgraden beweglich gelagert. Die Oberflächen der Materialien wurden auf auffällige Strukturen und Defektmuster hin untersucht. Zusätzlich wurde versucht, die Stufe, die durch die zwischen den Referenzebenen liegenden Abrasionsspur entsteht, darzustellen. Für die bessere Darstellung wurden die Proben teilweise auch plasmageätzt. Dies wurde von der Firma APC (65760 Eschborn) durchgeführt. Plasmaverätzung bezeichnet einen Prozess zur Entfernung von organischen Schichten und Verunreinigungen, um das anorganische Material bzw. die Komponenten der Glasionomorzemente besser beurteilen zu können. Bei diesem Verfahren wird das Material ausschließlich in einer chemischen Reaktion mit sogenannten Radikalen abgetragen, die in einem Plasma entstehen.

4. 2. 7. Höhenvermessung der Stufe mit Perthometer

4. 2. 7. 1. Probenherstellung

Für diesen Versuchsablauf wurde ausschließlich der Glasionomorzement von Gc Equia verwendet. Das Material wurde zur Versuchsdurchführung in ein kleines rundes Förmchen aus Metall eingebracht. Der Zement wurde auch hier kapselweise entsprechend dem klinischen Vorgehen mit zahnärztlichen Instrumenten möglichst blasenfrei in das Metallförmchen eingebracht (Kugelstopfer, Zementspatel). Die Zementkapseln wurden, nach Aktivierung mittels Aktivator (zwei Sekunden), in einem Hochfrequenzmischer (Rotomix, Espe) nach Herstellerangaben zehn Sekunden angerührt und anschließend in das Förmchen appliziert. Mit einer Kunststoffmatrize (Frasaco-Streifen) wurde das Material geglättet und, nachdem es ausgehärtet war, mittels Schleifpapier feiner Körnung bearbeitet, um eine homogene und glatte Oberfläche zu erzielen. Anschließend wurde die Hälfte der Oberfläche mit einem Frasacostreifen bedeckt, während die andere Hälfte mit G-Coat Plus bestrichen und das Coating

für 20 Sekunden gehärtet wurde. Durch die Trennung mittels Streifen erhielt man eine glatte Linie und eine geringe Stufe, die der Coating-Dicke entsprach und die durch die Mitte der Probenoberfläche ging. Anschließend wurde die Materialdicke des Coatings im Perthometer vermessen, dann für 24 Stunden bei 37° C in einer 0,9 %igen NaCl-Lösung gelagert und anschließend erneut im Perthometer vermessen.



Abb. 15 Materialprobe für die Vermessung

4. 2. 7. 2. Technisches Prinzip

Zur Vermessung diente das computergesteuerte Perthometer S3P mit der Abtastapparatur FRW-750 (Feinprüf Perthen GmbH, D-Göttingen). Das Perthometer S3P ist ein Oberflächenmessgerät. Der Messplatz umfasste neben dem S3P die Komponenten: Vorschubgerät mit Tastsystem und Messständer mit Kreuztisch. Gemessen wurde nach dem Prinzip des Tastschnittverfahrens: Ein Oberflächentaster mit Diamantspitze tastete die zu prüfende Oberfläche entlang einer Taststrecke geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit ab. Das Probenförmchen wurde in einer Haltevorrichtung aus Silikon eingebracht. Ein in vertikaler Richtung vollkommen uneingeschränktes Freitastsystem (FRW-750) lag der Probenoberfläche an und wurde mittels eines Vorschubsystems (Vorschubgerät PRK) abgefahren. Alle gewonnenen Daten wurden digital auf

einen angeschlossenen PC übertragen. Dieser PC wurde mit dem dreidimensionalen Abtastprogramm Dentmes (Version 2.03, Erlangen) ausgestattet, das sowohl zur Steuerung des Perthometers, als auch zur Speicherung der Daten diente. Als Taster wurde eine Diamantmessspitze verwendet, die eine vertikale Auflösung von $<1 \mu\text{m}$ und einen Spitzenradius von $5 \mu\text{m}$ besaß. Der Messpunktabstand in querverlaufender Richtung betrug $25 \mu\text{m}$.

4. 2. 7. 3. Datenerhebung

Nachdem die Materialprobe in der Silikonhaltevorrichtung eingebracht worden war, wurden die Einstellungen des Steuerungsgerätes überprüft. Die Oberfläche der Probe wurde von der Diamantmessspitze abgetastet, die Hälfte der Probe mit Coating diente als Referenzebene. Ihre Ebene bildete die Nulllinie. Anschließend lief der Taster über die Oberfläche, beginnend auf der Seite des Coatings, über die Stufe auf die unbedeckte Seite. Das gesamte Procedere wurde nach 24 Stunden Lagerung in einer NaCl-Lösung wiederholt. Ziel war es hier, die Höhe der Stufe zu bestimmen und mögliche Veränderungen der Stufe nach 24 Stunden durch Wassereinlagerung festzustellen.

5. Ergebnisse

5. 1. Verschleiß der Proben in der ACTA-Maschine

5. 1. 1. Ergebnisse bei Variation der Materialbelegung

5. 1. 1. 1. Belegung mit zwei Materialien nicht alternierend

Die Abbildung 16 zeigt in einer Boxplotgraphik den Höhenverlust aller in dieser Studie verwendeten Glasionomerezemente unter Einbezug des Referenzmaterials Tetric EvoCeram. Je zwei Materialien wurden nicht alternierend in jeweils einem Rad untergebracht. Es konnten signifikante Unterschiede (zweifaktorielle univariate Varianzanalyse und Post-hoc-Test) des Verschleißverhaltens der einzelnen Materialien gezeigt werden, jedoch machte es keinen Unterschied, wenn man die Unterbringung der Materialien in den Rädern variierte.

Der Glasionomerezement Chemfil Rock zeigte die höchsten Verschleißwerte bei einem mittleren Höhenverlust von ca. 167,04 μm , die Standardabweichung lag bei 9,37 μm . Wesentlich bessere, das heißt weitaus niedrigere Verschleißwerte zeigten die Materialien Ketac Molar von 3M Espe mit G-Coat Plus (46,08 $\mu\text{m} \pm 5,98 \mu\text{m}$), unmittelbar gefolgt von Gc Equia mit G-Coat Plus (49,99 $\mu\text{m} \pm 7,33 \mu\text{m}$) und Gc Equia ohne Coating (49,33 $\mu\text{m} \pm 3,32 \mu\text{m}$). Die höchste Verschleißfestigkeit bei dieser Materialunterbringung zeigte Ketac Molar (22,78 $\mu\text{m} \pm 6,77 \mu\text{m}$), dicht gefolgt von Ionofil Molar (27,08 $\mu\text{m} \pm 2,69 \mu\text{m}$). Das Referenzmaterial Tetric Evo Ceram erreichte ähnlich niedrige Verschleißwerte wie Ionofil Molar und Ketac Molar (28,32 $\mu\text{m} \pm 2,33 \mu\text{m}$). Das Auftragen des Coatings G-Coat Plus verbesserte das Verschleißverhalten keineswegs.

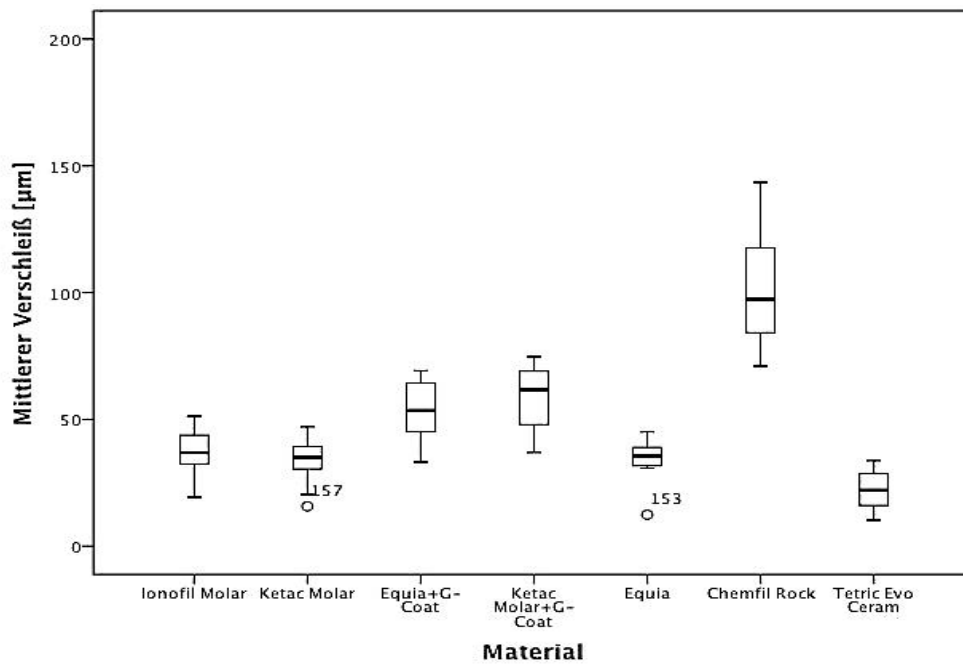


Abb. 16 Glasionomerezemente nach Verschleißprüfung in ACTA-Maschine bei Variation der Materialbelegung: nicht alternierende Belegung mit jeweils zwei Materialien pro Rad

Die Variationskoeffizienten $v = \frac{s}{x} \times 100$ der einzelnen Materialien sind in Tabelle 6 aufgelistet:

Material	Variationskoeffizient	V in %
Ketac Molar	0,297	29,7
Ketac Molar mit G-Coat Plus	0,130	13,0
Ionofil Molar	0,099	9,9
Gc Equia	0,067	6,7
Gc Equia mit G-Coat Plus	0,147	14,7
Chemfil Rock	0,0561	5,61
Tetric Evo Ceram	0,082	8,2

Tab. 6 Variationskoeffizienten

5. 1. 1. 2. Belegung mit allen Materialien alternierend

Die Abbildung 17 zeigt in einer Boxplotgraphik den Höhenverlust aller in dieser Studie verwendeten Glasionomerezemente unter Einbezug des Referenzmaterials Tetric EvoCeram. Alle Materialien wurden hier alternierend in jeweils einem Rad untergebracht. Durch Variationen der Materialbelegungen in den einzelnen Rädern konnten Unterschiede im Verschleiß zwischen den einzelnen Materialien gezeigt werden.

Die höchsten Verschleißwerte zeigte der Glasionomerezement Chemfil Rock ($100,62 \mu\text{m} \pm 23,12 \mu\text{m}$). Ihm folgten mit einem mittleren Verschleiß die Materialien Gc Equia mit G-Coat Plus ($53,44 \mu\text{m} \pm 12,42 \mu\text{m}$) und Ketac Molar mit G-Coat Plus belegt ($55,94 \mu\text{m} \pm 12,62 \mu\text{m}$). Eine weitaus höhere Verschleißfestigkeit zeigten erneut die Materialien Ionofil Molar ($37,47 \mu\text{m} \pm 8,56 \mu\text{m}$), Ketac Molar ($33,74 \mu\text{m} \pm 8,88 \mu\text{m}$) und Gc Equia ($33,79 \mu\text{m} \pm 9,80 \mu\text{m}$); die beiden letzten hier ohne Coating, wobei Ketac Molar die Führung behielt. Das Auftragen des Coatings G-Coat Plus bot auch hier keinen Schutz vor Abrasion. Der Komposit Tetric EvoCeram, der auch hier als Referenzmaterial diente, schnitt am besten ab, hatte also den geringsten mittleren Höhenverlust ($21,99 \mu\text{m} \pm 7,43 \mu\text{m}$).

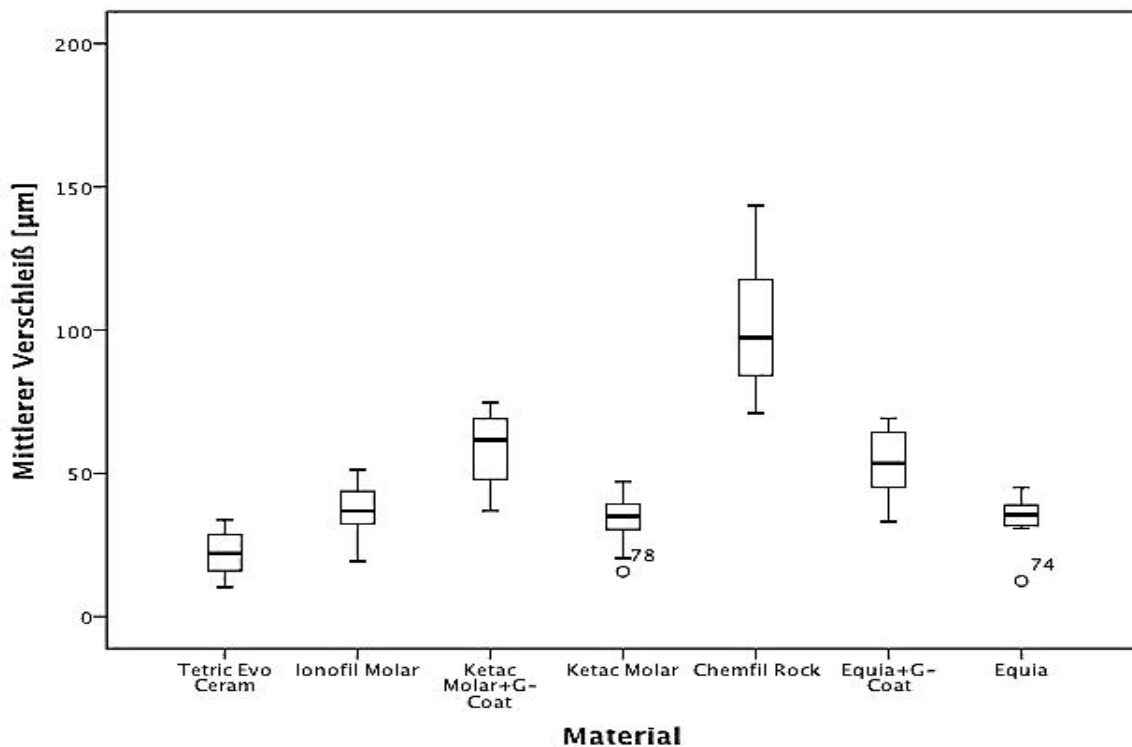


Abb. 17 Glasionomerezemente nach Verschleißprüfung in ACTA-Maschine bei Variation der Materialbelegung: alternierende Belegung mit jeweils allen Materialien pro Rad

Die Variationskoeffizienten $V = \frac{s}{x} \times 100$ sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Material	Variationskoeffizient	V in %
Ketac Molar	0,263	26,3
Ketac Molar mit G-Coat Plus	0,212	21,2
Ionofil Molar	0,228	22,8
Gc Equia	0,289	28,9
Gc Equia mit G-Coat Plus	0,232	23,2
Chemfil Rock	0,229	22,9
Tetric Evo Ceram	0,337	33,7

Tab.7 Variationskoeffizienten

In einen t-Test wurde ein Gruppenvergleich der Räder eins bis vier (nicht alternierende Materialbelegung) und der Räder fünf bis acht (alternierende Materialbelegung) durchgeführt. Beide Gruppen unterscheiden sich nicht signifikant ($p = 0,582$). Beim Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Materialien in den Rädern eins bis vier und den Materialien in den Rädern fünf bis acht findet sich eine deutliche Zunahme der mittleren Verschleißwerte und Standardabweichungen. Es ist festzustellen, dass - gemessen an dem Mittelwertsanstieg - die Streuung deutlich zugenommen hat: Bei den Rädern eins bis vier liegt die Streuung, abgesehen vom Variationskoeffizienten bei Ketac Molar, zwischen 5 und 14%, während die Streuung bei den Rädern fünf bis acht wesentlich höhere Werte, zwischen 20 und 30 %, zeigt. Diese höheren Werte lassen den Einfluss des Hirsemediums erkennen.

5. 1. 1. 3. Belegung mit und ohne Coating

Bei dieser Versuchsreihe wurden ausschließlich die Materialien Gc Equia (Rad Nr. 9) und Ketac Molar (Rad Nr. 10) verwendet, abwechselnd mit und ohne G-Coat Plus-Belegung. Abbildung 18 zeigt den mittleren Höhenverlust in einer Boxplotgraphik. Es konnten entscheidende Unterschiede im Verschleißverhalten gezeigt werden. Zur Analyse der Materialien wurden eine Varianzanalyse (ANOVA) und ein t-Test durchgeführt. Die mit Coatings belegten Materialien unterschieden sich nicht signifikant ($p = 0,843$), die Materialien ohne Coatings signifikant ($p < 0,001$). Wie die vorherigen Versuchsreihen gezeigt hatten, wies auch hier Ketac Molar das beste Verschleißverhalten auf ($25,936 \mu\text{m} \pm 4,224 \mu\text{m}$), dicht gefolgt von Gc Equia ($35,439 \mu\text{m} \pm 2,832 \mu\text{m}$). Der Verschleiß der mit G-Coat Plus bedeckten Materialien war wesentlich höher, wobei beide Materialien vergleichbare Verschleißwerte zeigten (Ketac Molar mit G-Coat

Plus $55,791 \mu\text{m} \pm 9,018 \mu\text{m}$; Gc Equia mit G-Coat Plus $56,618 \mu\text{m} \pm 9,4255 \mu\text{m}$).

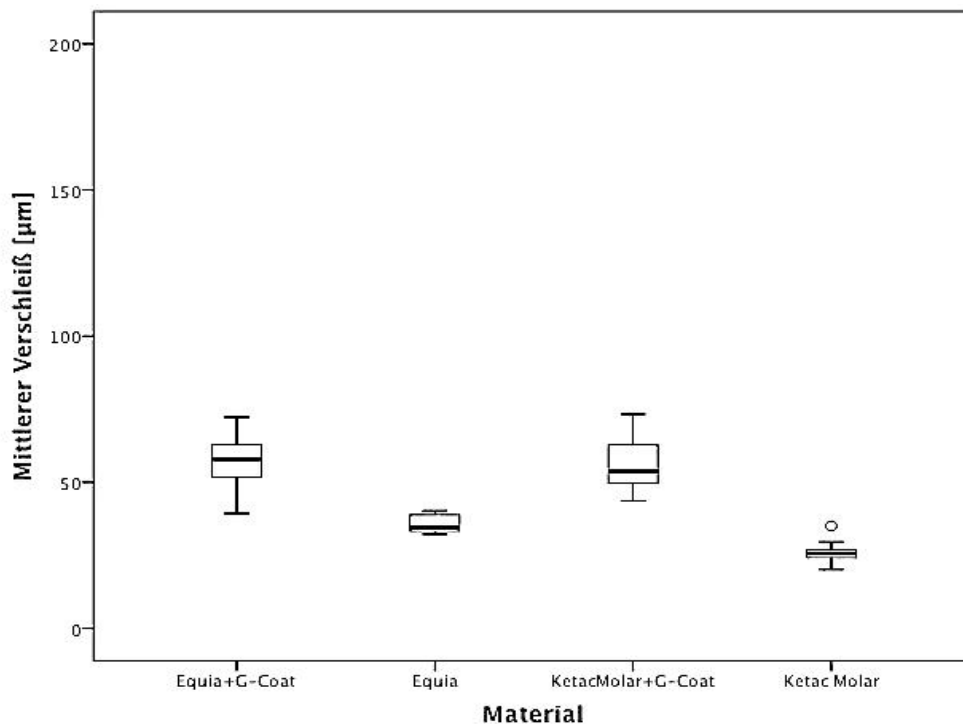


Abb. 18 Gc Equia und Ketac Molar jeweils mit und ohne G-Coat Plus nach Verschleißprüfung in der ACTA-Maschine

5. 1. 2. Ergebnisse bei mehrmaliger Messung bei steigender Zykluszahl

Abbildung 19 zeigt in einer Boxplotgraphik die Mittelwerte der ACTA-Versuchsdurchführung, bei der die Räder nach 10.000, 30.000, 50.000, 100.000, 150.000 und 200.000 Zyklen vermessen, also der Verlauf der Verschleißentstehung beobachtet wurde. Verwendet wurden die Materialien Gc Equia und Ketac Molar. Auch hier wurden Coatings teilweise auf die Materialien appliziert, wobei neben dem Coating G-Coat Plus auch das Coating Ketac Glaze von 3M Espe Verwendung fand. Beide Materialien schnitten ohne Coatings wesentlich besser ab als mit. Gc Equia ($66,333 \mu\text{m} \pm 9,450 \mu\text{m}$ nach 200.000 Zyklen) behielt die Führung, unmittelbar gefolgt von Ketac Molar ($66,491 \mu\text{m} \pm 11,747 \mu\text{m}$ nach 200.000 Zyklen). Die Materialien in

Kombination mit Ketac Glaze zeigten eine geringfügig höhere Verschleißfestigkeit (Ketac Molar mit Glaze $76,751 \mu\text{m} \pm 10,747 \mu\text{m}$; Gc Equia mit Glaze $81,913 \mu\text{m} \pm 16,271 \mu\text{m}$, jeweils nach 200.000 Zyklen) als in Kombination mit G-Coat Plus (Ketac Molar mit G-Coat Plus $95,895 \mu\text{m} \pm 26,566 \mu\text{m}$; Gc Equia mit G-Coat Plus $103,139 \mu\text{m} \pm 17,478 \mu\text{m}$, jeweils nach 200.000 Zyklen). Der Verschleiß von Gc Equia mit G-Coat Plus war am höchsten. Nach einer Varianzanalyse (ANOVA) unterschieden sich die Materialien höchst signifikant $p < 2,613 \cdot 10^{-5}$. Die Materialien Ketac Molar und Ketac Molar mit G-Coat Plus unterschieden sich hoch signifikant ($p < 0,002$), ebenso Equia und Ketac Molar mit G-Coat Plus ($p < 0,003$), Equia mit G-Coat Plus und Ketac Molar ($p < 0,002$) und Equia und Equia mit G-Coat Plus ($p < 0,002$); (post hoc Test: Tukey mit Bonferroni-Korrektur).

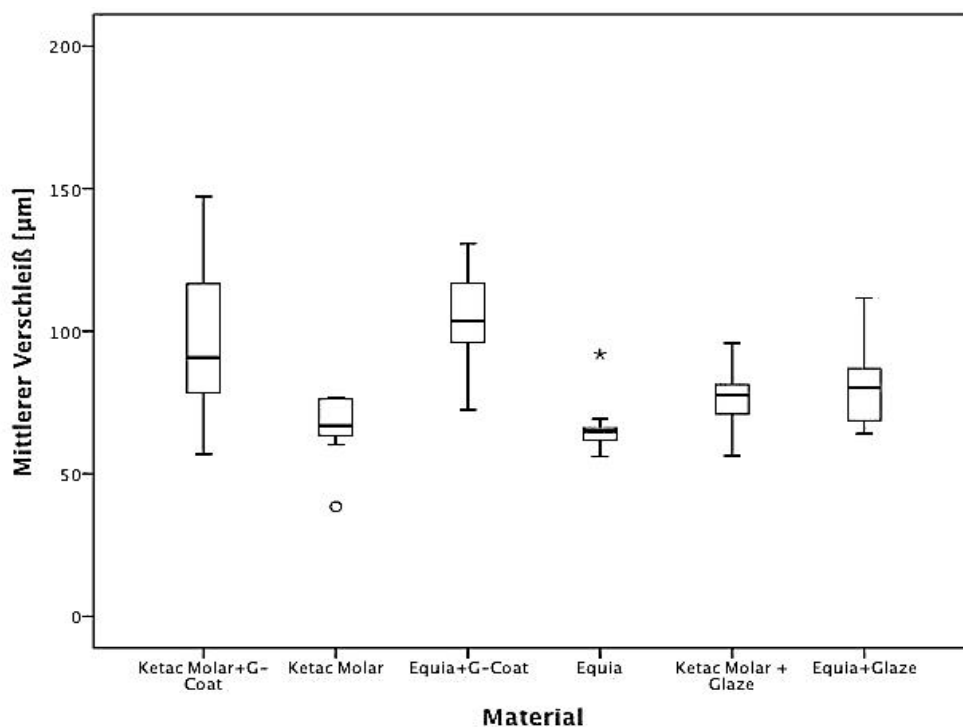


Abb. 19 Ketac Molar und Gc Equia abwechselnd mit G-Coat Plus, Ketac Glaze und kein Coating nach 200 000 Zyklen Verschleißprüfung in der ACTA-Maschine

Die Abbildung 20 gibt den Verschleiß der einzelnen Materialien nach 30.000, 50.000, 100.000, 150.000 und 200.000 Zyklen wieder. Die Steigung der Geraden entspricht dem Verschleiß pro Zeit $\frac{\Delta w}{\Delta t}$. Die Steigung der Geraden der Materialien ohne Coating, also Ketac Molar und Gc Equia, liegt bei 2,9. Mit dem Coating Ketac Glaze von 3M Espe liegt die Steigung der Geraden bei beiden Materialien bei 8,9; bei den Materialien mit G-Coat Plus liegt die Steigung bei 12,1. Sie unterscheiden sich signifikant. Der Verschleiß nimmt linear zu. Die Geraden verlaufen annähernd parallel und der größte Anteil des Verschleißes findet in den ersten 10.000 Zyklen statt. Das wird als „Running-In“ bezeichnet. Während sich die Materialien während der Running-In-Phase in den ersten 10.000 Zyklen deutlich unterscheiden, bleibt die Verschleißrate (entspricht der Steigung der Geraden) nach der Running-In-Phase - im Steady-State - für jedes Testmaterial konstant. Jedoch unterscheiden sich die Materialien voneinander im Steady-State signifikant.

Wenn man eine lineare Gleichung, $y=ax+b$, auf den Verschleiß pro Zeit überträgt, dann entspricht a der konstanten Verschleißrate im Steady-State und b dem Running-In-Anteil. In dieser Studie beträgt die Differenz zwischen den verschiedenen Running-In-Verschleißwerten, zwischen den gecoateten und ungecoateten Materialgruppen, ca. 25 μm . Dieses Ergebnis entspricht der Dicke der Coatingschicht.

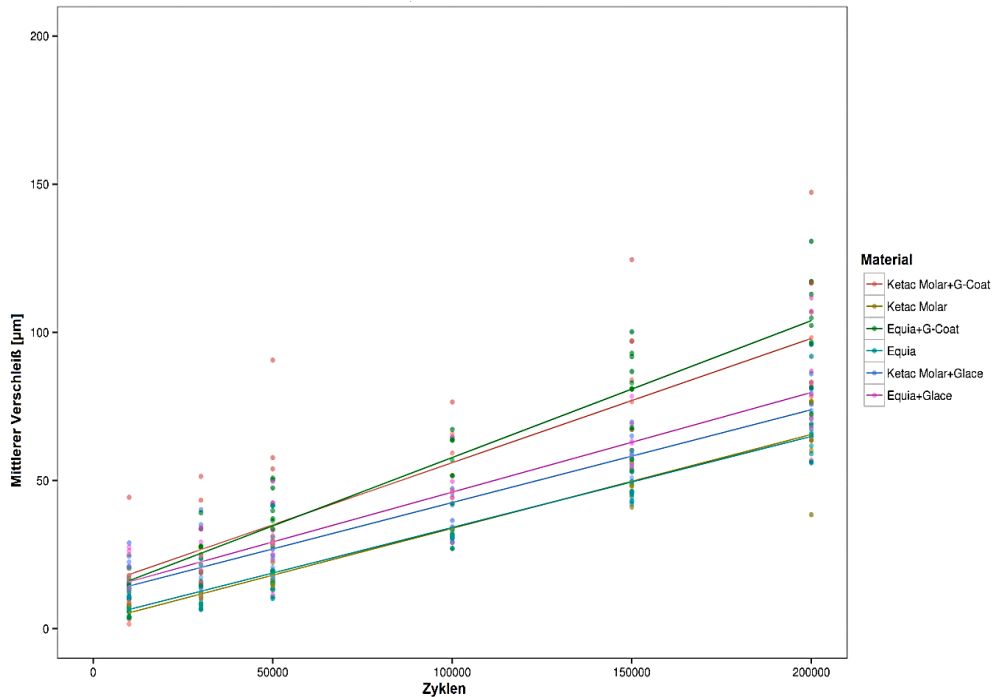


Abb. 20 Ketac Molar und Gc Equia abwechselnd mit G-Coat Plus, Ketac Glaze und ohne Coating nach Verschleißprüfung in der ACTA-Maschine

5. 1. 3. Ergebnisse nach verlängerter Lagerung

Die Abbildung 21 zeigt in einer Boxplotgraphik den mittleren Verschleiß der Materialien Ketac Molar und Gc Equia jeweils mit und ohne den Coatings Ketac Glaze und G-Coat Plus. Die Materialien wurden bei dieser Versuchsdurchführung nach Herstellung der Probenräder für 28 Tage im Wärmeschrank bei feuchter Umgebung gelagert, um den Einfluss der Lagerung auf das Verschleißverhalten zu beurteilen. Die höchsten Verschleißwerte erreichten die Materialien Gc Equia mit G-Coat Plus ($119,411 \mu\text{m} \pm 37,954 \mu\text{m}$) und Ketac Molar mit G-Coat Plus ($101,830 \mu\text{m} \pm 14,779 \mu\text{m}$). Auch die Materialien mit dem Coating Ketac Glaze zeigten einen sehr hohen Materialverlust. Der mittlere Höhenverlust des Materials Equia ohne Coating ($91,588 \mu\text{m} \pm 32,645 \mu\text{m}$) war auch hier ausgesprochen hoch, das Material

Ketac Molar ohne Coating schnitt bei dieser Versuchsdurchführung mit der höchsten Verschleißfestigkeit am besten ab ($65,585 \mu\text{m} \pm 19,502 \mu\text{m}$).

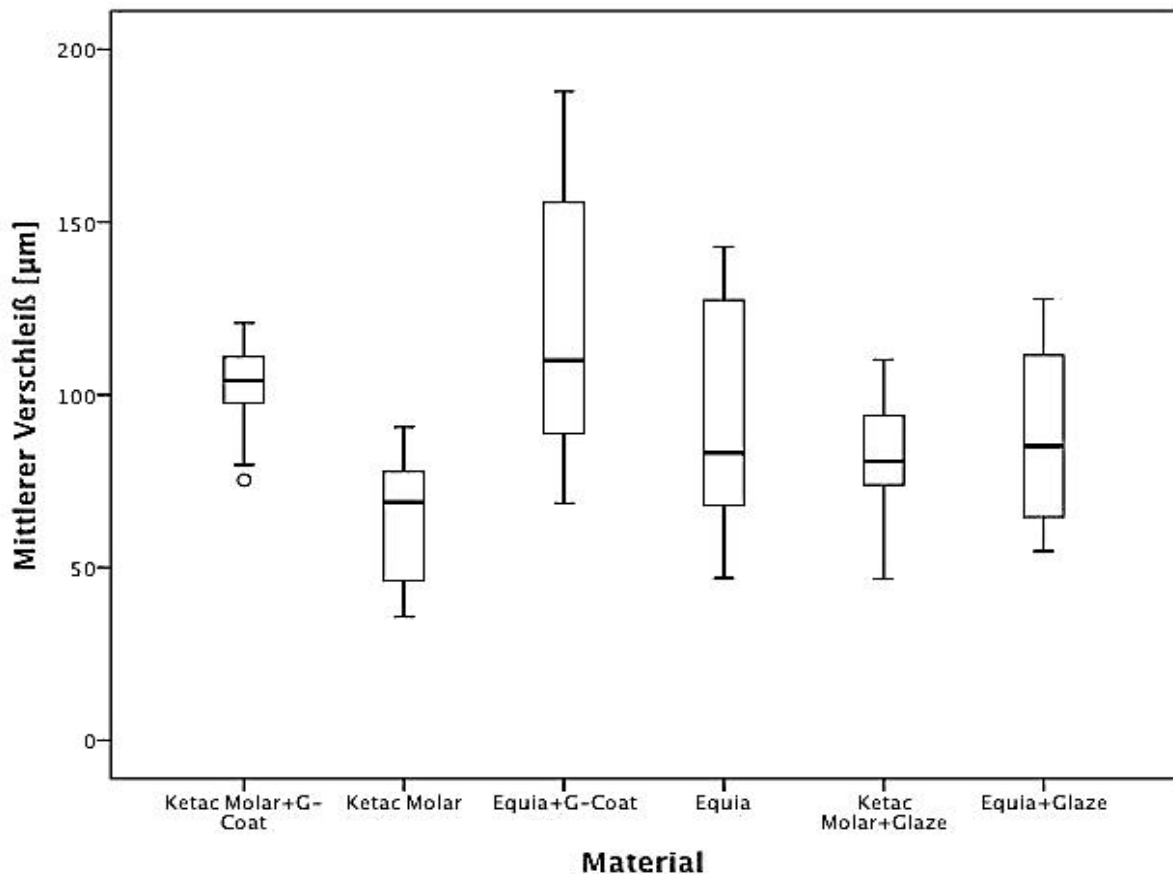


Abb. 21 Ketac Molar und Gc Equia abwechselnd mit G-Coat Plus, Ketac Glaze und kein Coating nach 28-tägiger Lagerung und nach 200 000 Zyklen Verschleißprüfung in der ACTA-Maschine

Um einen Vergleich zwischen den Rädern, die für 24 Stunden (Räder 11-13), und den Rädern, die für 28 Tage gelagert worden waren, darzustellen, wurde eine zweifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) statistisch durchgeführt und ein Post-hoc-Test nach Tukey (siehe Graphik 22). Die Materialien ($p < 0,006$) unterschieden sich hoch signifikant, die Coatings ($p < 2,726 \cdot 10^{-9}$) höchst signifikant und auch die beiden unterschiedlichen Lagerungszeiten ($p < 0,017$)

unterschieden sich signifikant. Anschließend wurde ein t-Test durchgeführt: Nur die Materialien Gc Equia und Ketac, beide ohne Coating, unterschieden sich signifikant. Ein Oneway-Vergleich der Coatings für jedes Material ergab bei Equia keinen Unterschied zwischen den Coatings Ketac Glaze und G-Coat Plus, bei Ketac Molar ergab sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Coatings ($p < 0,003$). Eine verlängerte Lagerungszeit verbesserte weder die Materialeigenschaften noch den Abrasionsschutz beider Coatings. Die Verschleißwerte nach 28-tägiger Lagerung sind im Vergleich zu den 24-Stunden lang gelagerten Materialien erhöht.

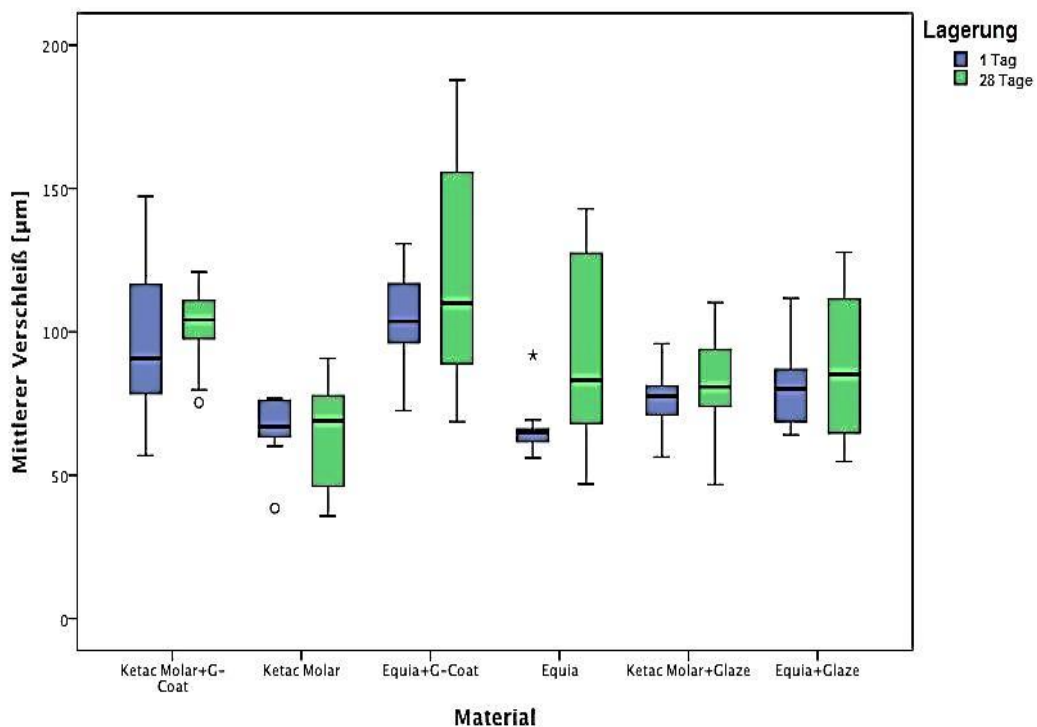
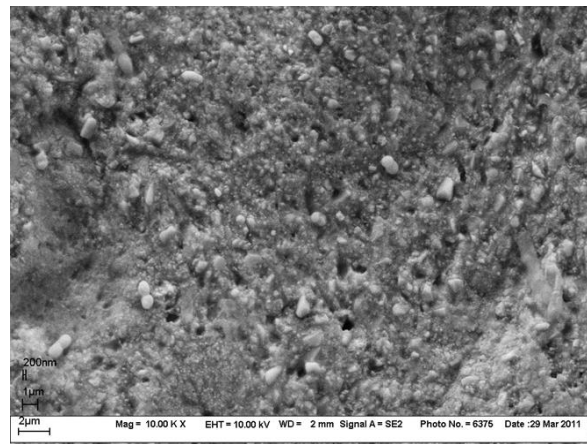
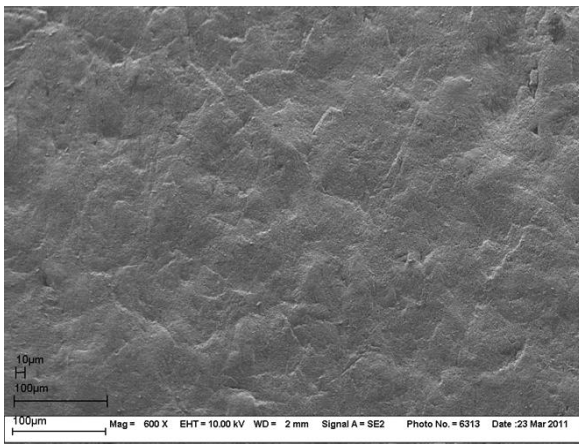


Abb. 22 Ketac Molar und Gc Equia abwechselnd mit G-Coat Plus, Ketac Glaze und kein Coating im Vergleich nach 1-tägiger und 28-tägiger Lagerung nach 200.000 Zyklen Verschleißprüfung in der ACTA-Maschine

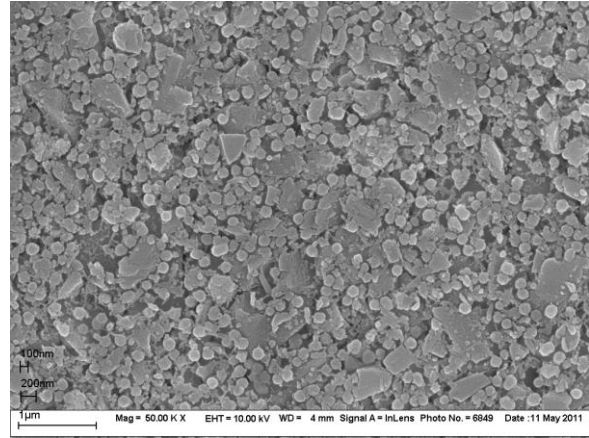
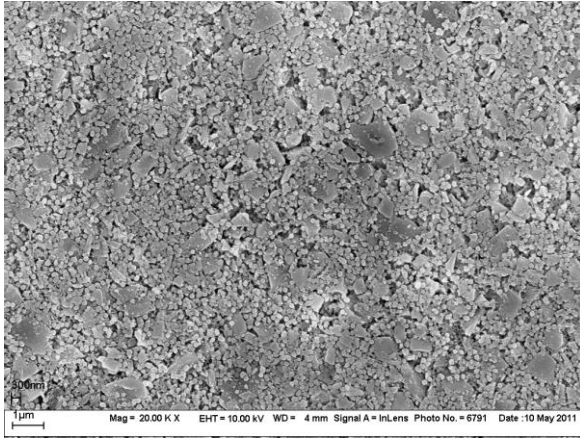
5. 2. REM-Untersuchung

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der REM-Untersuchung, Veränderungen und Auffälligkeiten in den Bereichen der Abrasionsspur (A) und die Beschaffenheiten (B) der Materialien nach Plasmaätzung. Zudem werden die Übergänge zwischen Abrasionsspur und Referenzebene (C) dargestellt und analysiert sowie bei einigen Materialien, wie Ketac Molar und Gc Equia, die Höhenunterschiede (D), das heißt die entstandene Stufe zwischen Spur und Referenzebene, abgebildet.

I. Tetric EvoCeram:

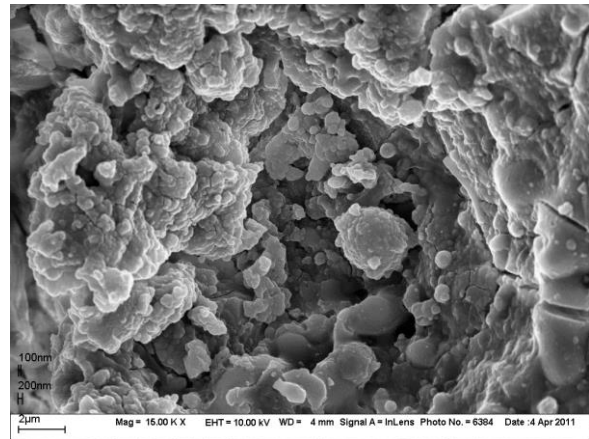
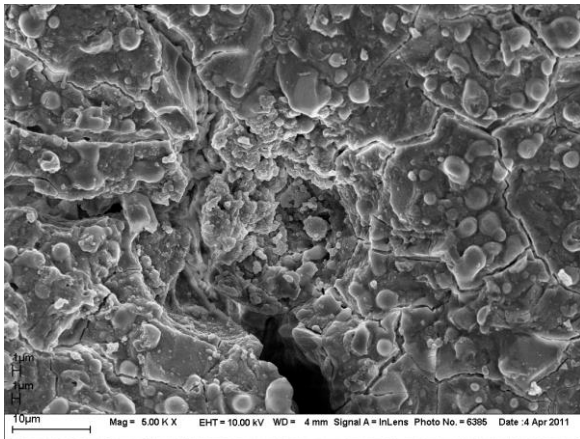


A. Glatte Oberfläche, dicht komprimiert, Matrix verriegelt, vereinzelt kleine Löcher, keine Füllkörper herausgebrochen.

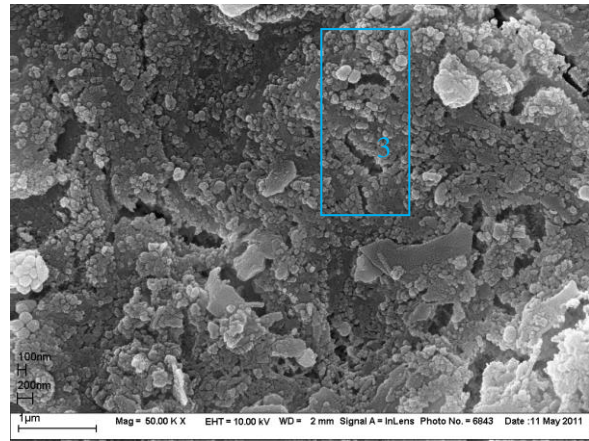
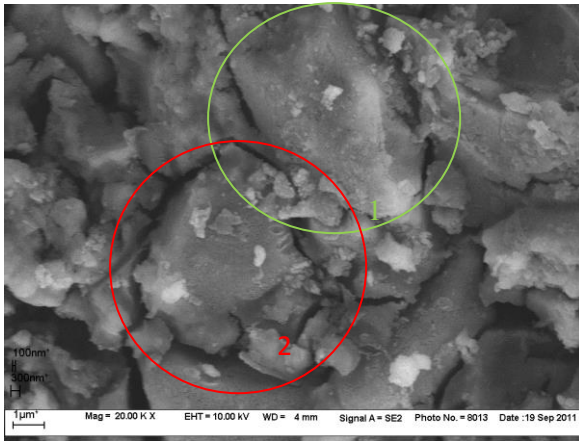


B. Matrix dicht, viele kleine poröse Füllkörper, keine Krater, keine Löcher, keine herausgebrochenen Füllkörper, Konglomerat von feinen Füllkörpern, vereinzelt grobe Füllkörper, keine Risse.

II. Ionofil Molar:

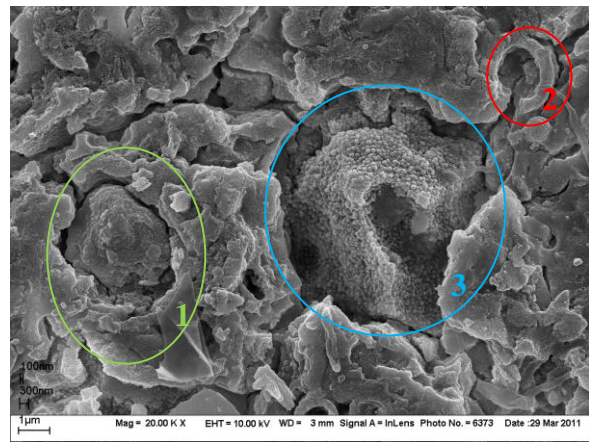
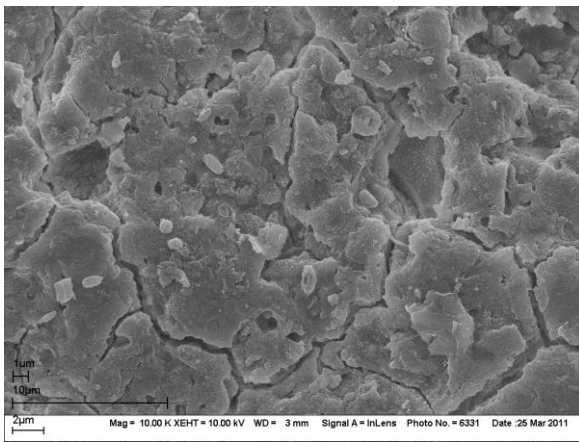


A. Krakelierungen (Vakuumartefakt), Krater, in denen vereinzelt lose Füllkörper liegen, Zement umgibt Glasfüllkörper sehr dicht, herausragende Füllkörper, hügelige Oberfläche, Matrix ist porös, in einzelnen Abschnitten sind Füllkörper aus der Matrix herausgebrochen, tiefe Oberflächendefekte.

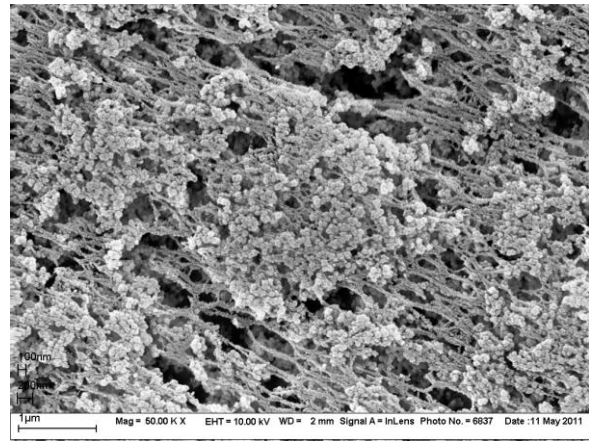
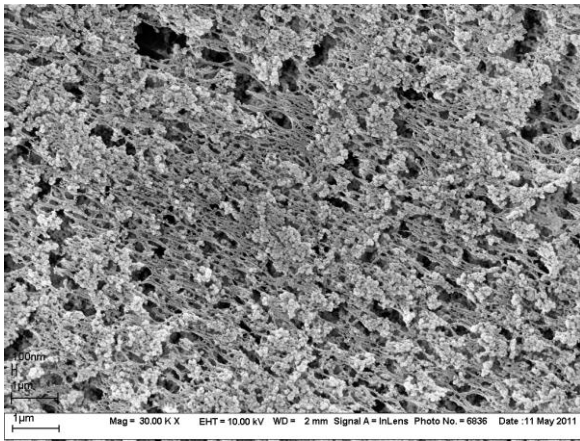


B. Oberfläche ist zerklüftet, Füllkörper aus Glas (1), sind verklumpt und als grobe Brocken aus der Matrix herausgelöst. Risse am Übergang von Füllkörper und Matrix als Hinweis auf Materialermüdung (2). Risse im Tribofilm oder (wahrscheinlicher) in der Matrix als Hinweis auf Fatigue (3).

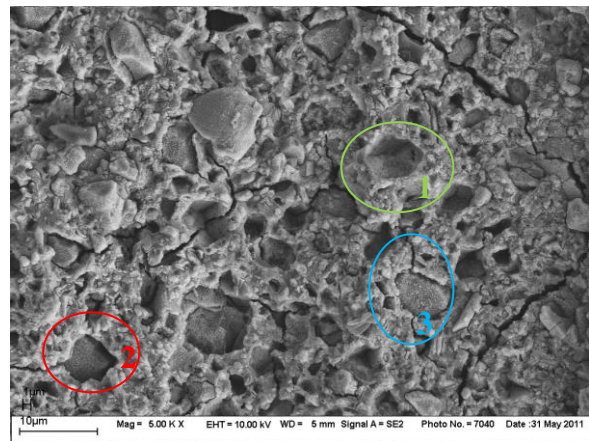
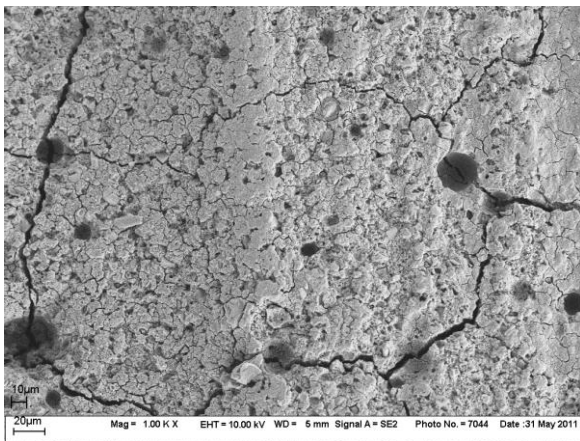
III. Ketac Molar mit G-Coat Plus:



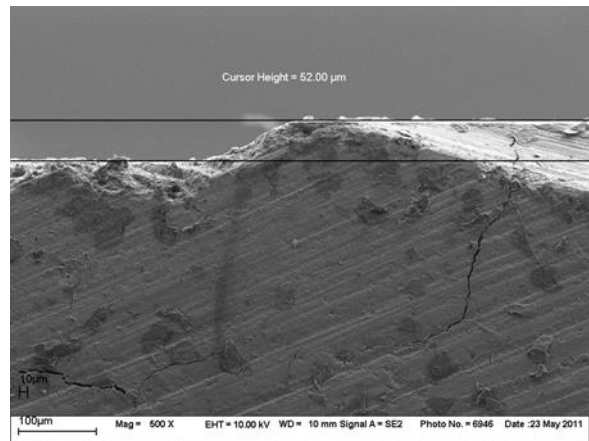
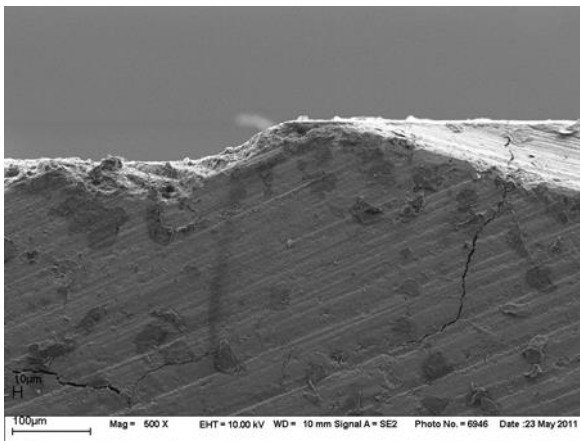
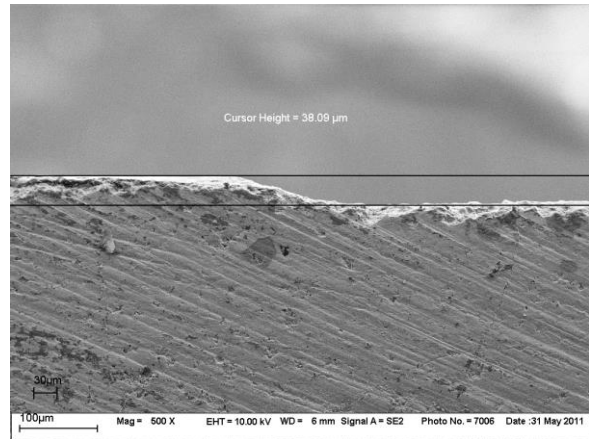
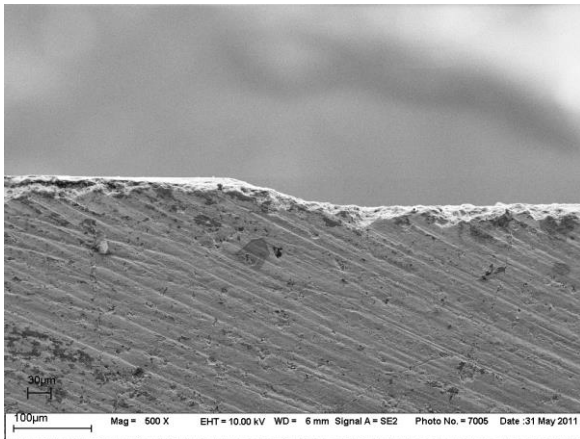
A. Oberfläche ist sehr dicht, vereinzelt kleine Löcher, Zement ist scherbenartig krakeliert, Füllmaterial ist herausgebrochen, darunter sind Konglomerate von kleinen Silikat-Glasfüllkörpern zu sehen. Risse am Füllkörper-Matrix-Übergang (1), mögliche Füllkörperverluste (2). Interessante Oberflächenveränderung, Füllkörperansammlung oder möglicher Vakuumartefakt (3). Kein Hinweis auf restliches Coatingmaterial.



B. Fein verdichtete, korallenartige Matrix, gleichmäßig, kleine Löcher, keine tiefen Krater, nur flache, gleichmäßige Vertiefungen, Konglomerate von himbeerförmig angeordneten Füllkörpern, sehr auffälliges Netzwerkgerüst.

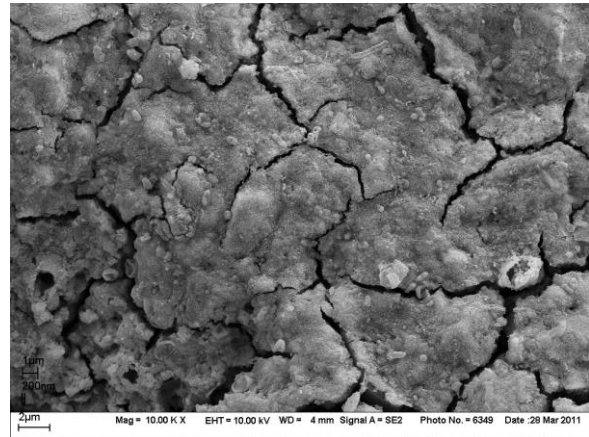
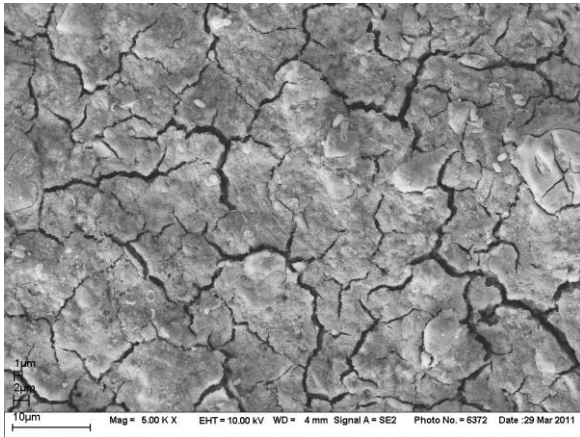


C. Übergang ist hart, relativ gerade, die auf beiden Seiten zu sehenden Sprünge im Zement sind Artefakte, auf beiden Seiten Risse, Krakelierungen auf der Abrasionsseite stärker ausgeprägt. Im Bereich der Spur Füllkörper wesentlich stärker herausgebrochen als im Bereich der Referenzebene. Füller verloren, Abdruck der Füllkörperform als Negativ in der Matrix (1). Deckel aus Matrix über dem Füllkörper verloren, ausgehend vom Füllkörper Riss nach links innerhalb der Matrix, Spalt zwischen Füllkörper und Matrix, Hinweis auf einen schlechten Matrix-Füllkörperverbund (2). Analog 2, Riss vertikal in der Matrix (3).

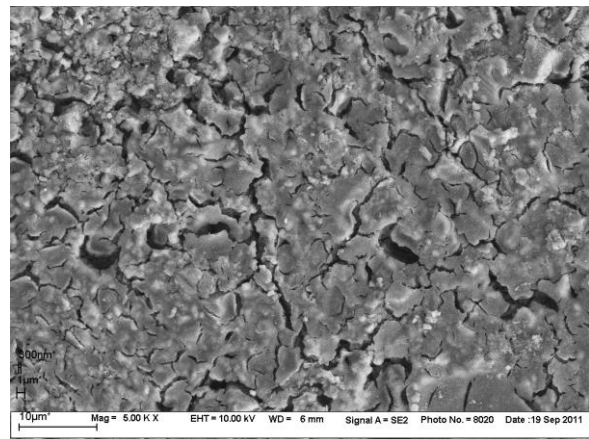
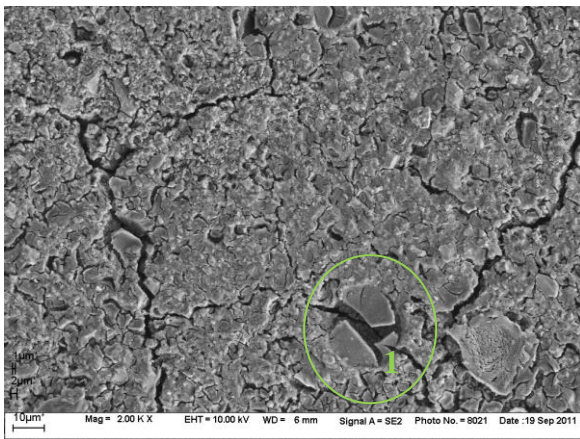


D. Der Höhenunterschied beträgt an der oberen Kante 38,09 µm, an der unteren Kante 52,0 µm. Der Grund für die nach unten zunehmende Abrasion ist die durch das Flügelrad unten stärker anströmende Hirs suspension. Dadurch verläuft der Übergang zwischen Referenzebene und Abrasionsspur schräg ansteigend und nicht senkrecht abfallend. Dies gilt als visueller Beweis und Validierung für die Plausibilität der Verschleißmessung.

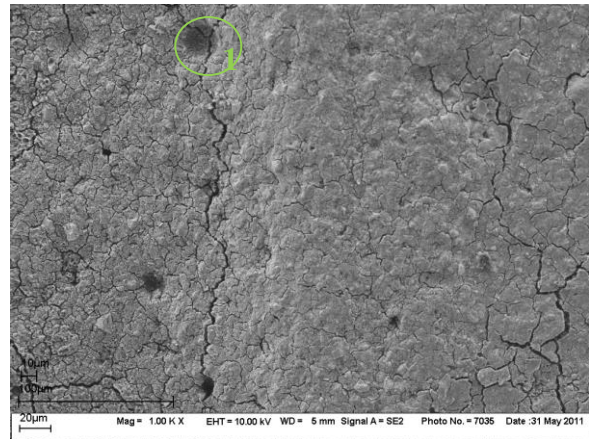
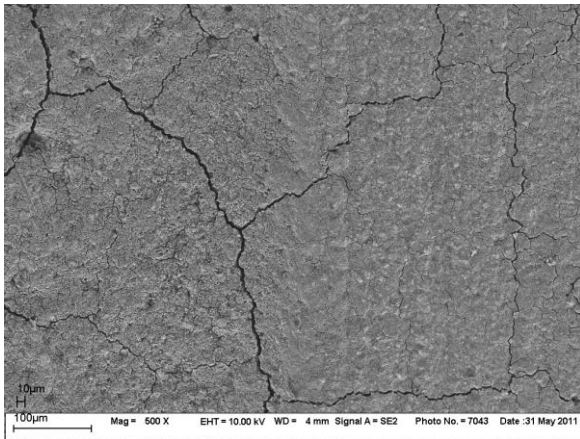
IV. Ketac Molar ohne G-Coat Plus:



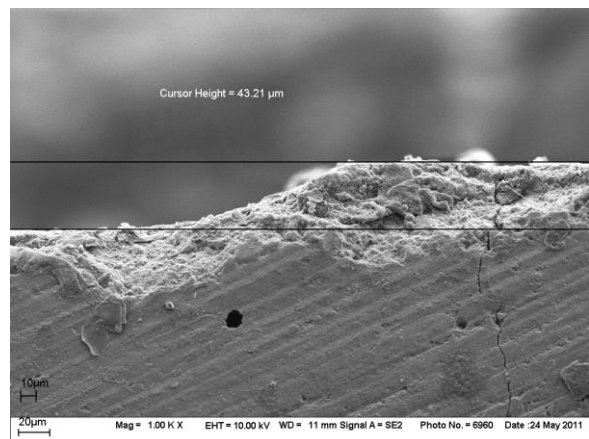
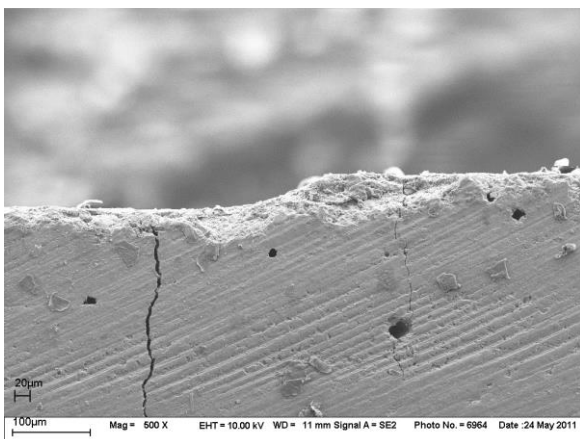
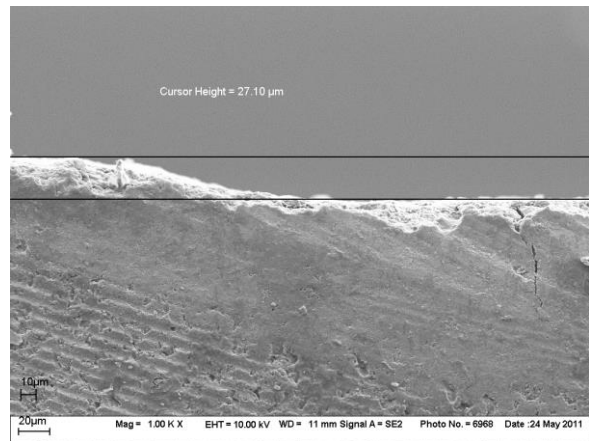
A. Dicht komprimierte Oberfläche, krakeliert, Matrix stark verdichtet, keine Löcher, Füllkörper sind nicht herausgebrochen, ragen auch nicht heraus, sind gut in die Matrix integriert, keine Löcher, keine Krater.



B. Insgesamt regelmäßiger Gesamtaspekt. Zerrütteter Zement, zerbröckelt, zahlreiche herausgelöste Füllkörper, Füllkörperfraktur (1), zum Teil plane, dichte, komprimierte Matrix. Füllkörper-Matrix-Verbund stabil, kein Matrixverlust.

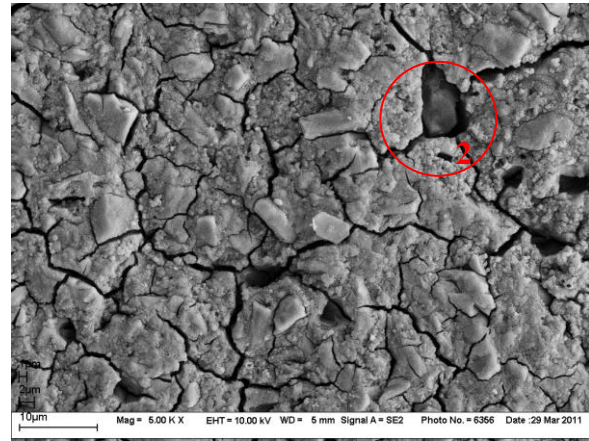
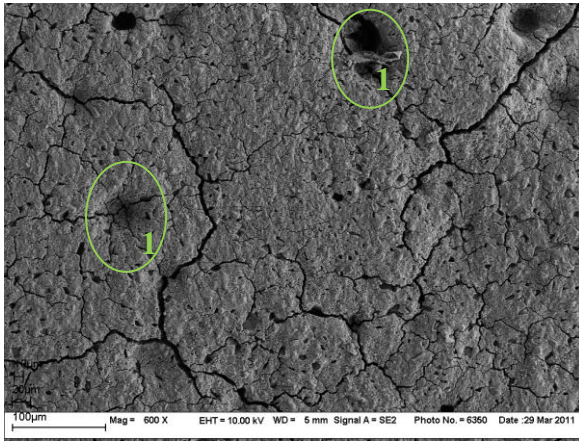


C. Abrasion streifenförmig, Zement krakeliert, Übergang hart. Unregelmäßig tiefe Krater und Löcher, in den Löchern kein abrasives Medium vorhanden (1), Füllkörper sind herausgebrochen.

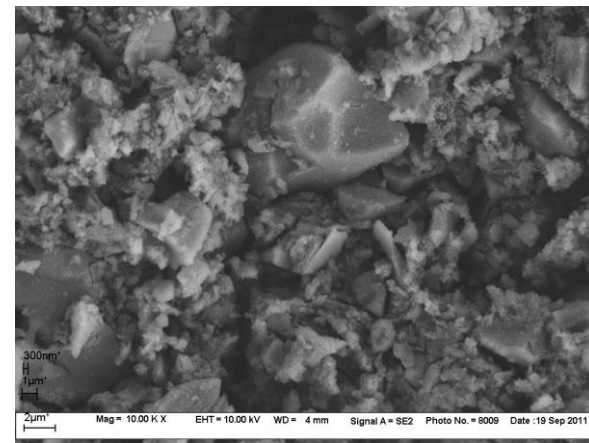
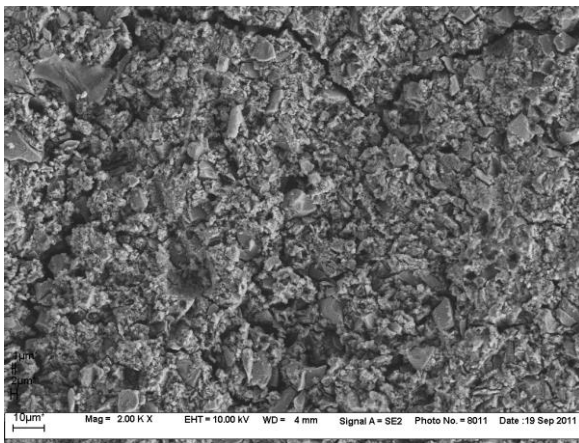


D. Der Höhenunterschied beträgt an der oberen Kante 27,10 μm , an der unteren Kante 43,21 μm . Ursache siehe 3D.

V. Chemfil Rock:

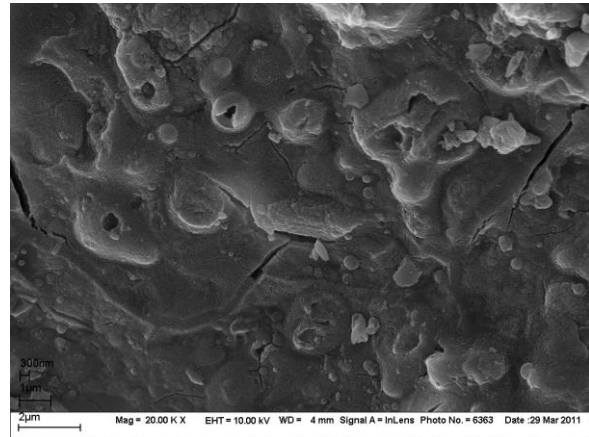
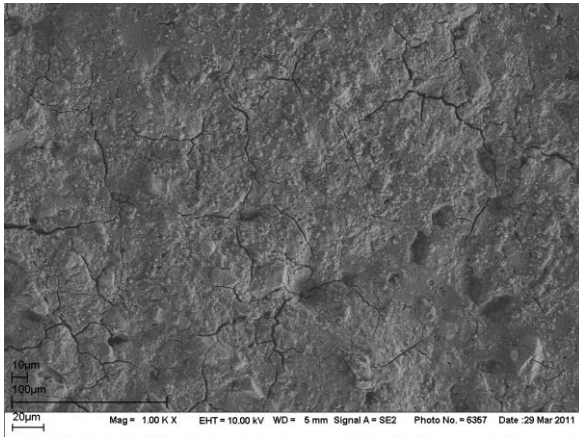


A. Grobe Krakelierungen, große, kraterförmige Löcher (1). Deutlich zahlreichere, kleinere Löcher als bei Ketac Molar ohne G-Coat. Tiefer Matrixverschleiß. Matrix-Füllkörper-Verbund ist stark in Mitleidenschaft gezogen, Verbund ist mangelhaft, Füllkörperverlust (2), Risswachstum.

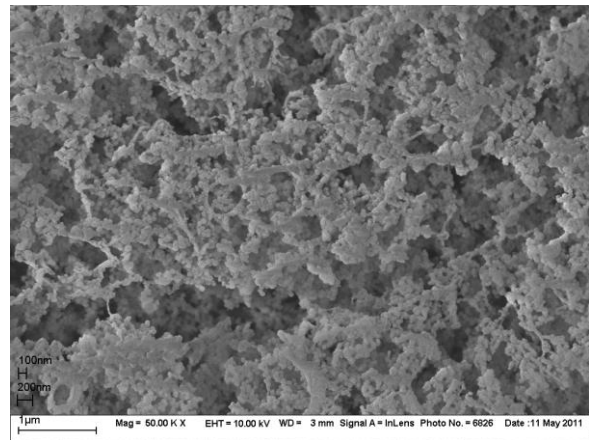
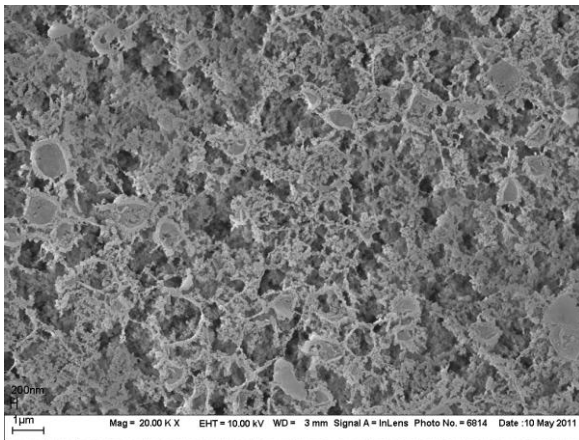


B. Unregelmäßiger, scherbenförmiger Gesamtaspekt, kraterförmige Löcher. Matrix-Füllkörper-Verbund ist mangelhaft. Matrixverlust, herausgelöste Füllkörper, Zement zerrüttet.

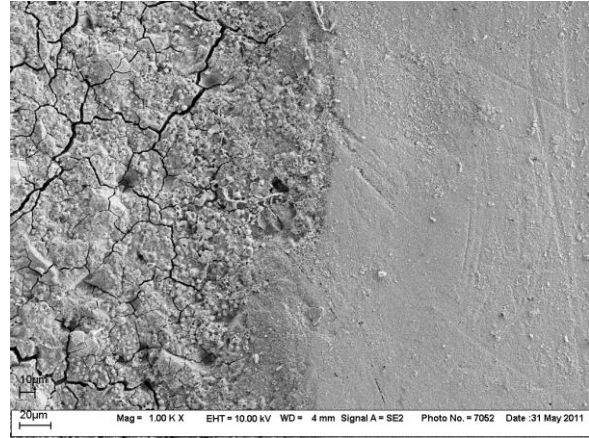
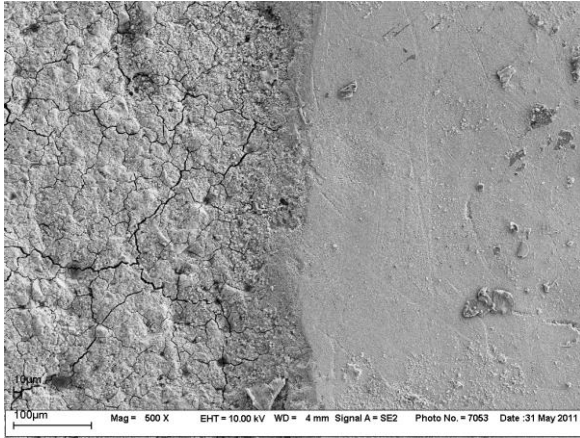
VI. Gc Equia mit G-Coat Plus:



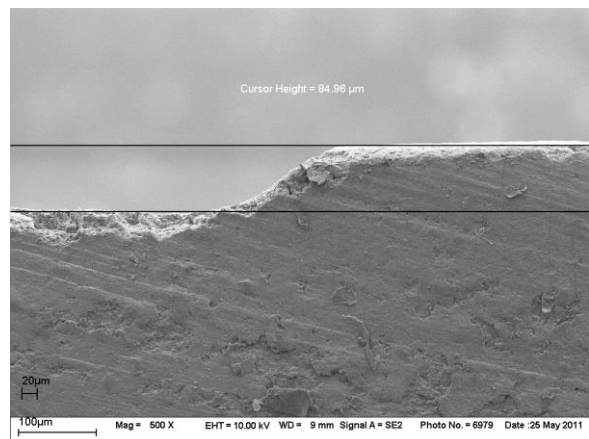
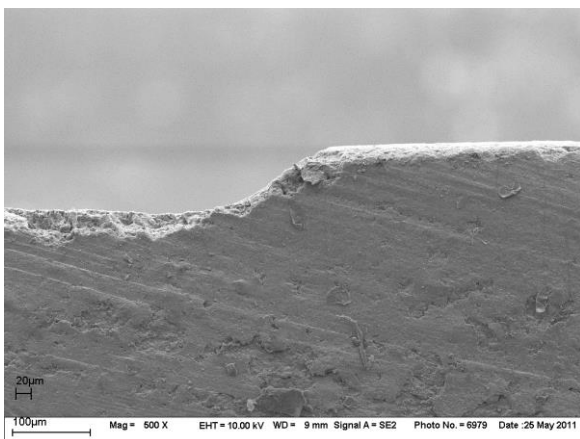
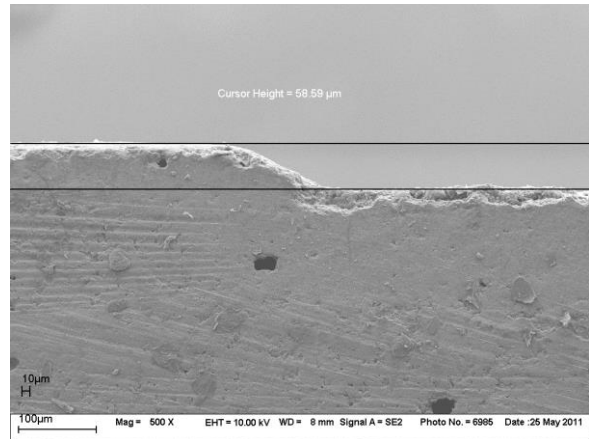
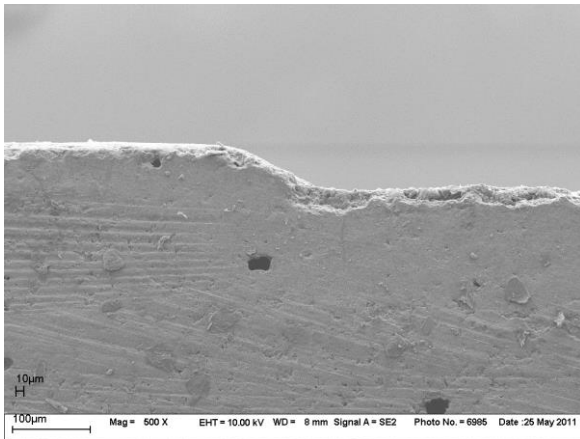
A. Zahlreiche kleine bis mittelgroße Löcher. Materialverlust, Krakelierungen. Matrix-Füllkörper-Verbund ist unregelmäßig, Füllkörper ragen stark aus der Matrix heraus.



B. Relativ dichter Matrix-Füllkörper-Verbund, Füllkörper sind traubenförmig angeordnet. Regelmäßige Oberfläche, die Struktur ist erhalten geblieben, vereinzelt tiefe Löcher. Baumartige Verästelungen der Füllkörper, dazwischen kleine Zementinseln.

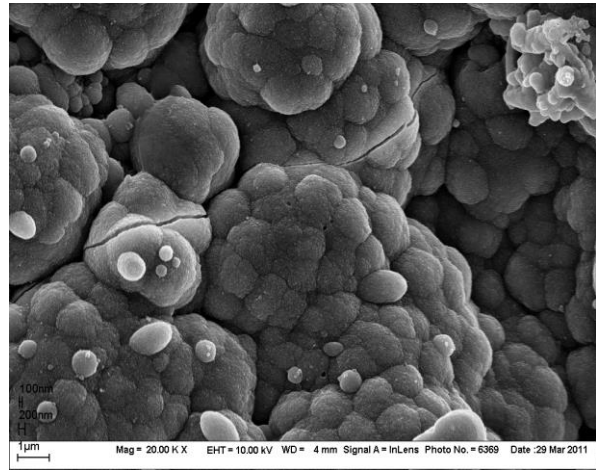
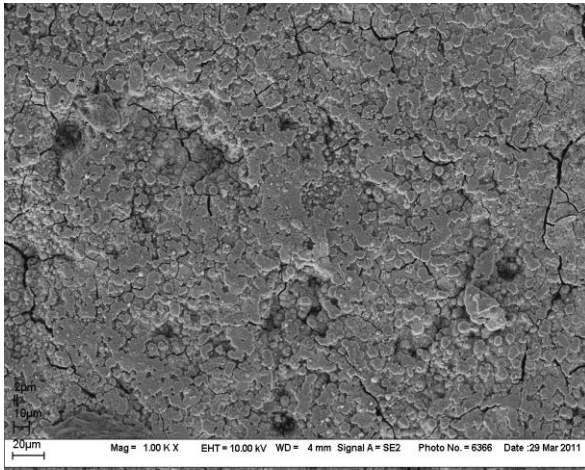


C. Referenzebene ist sehr plan, harter Übergang zur Abrasionsspur. Versieglungsfähigkeit des Coatings deutlich sichtbar. In der Abrasionsebene ist Füllungsmaterial herausgebrochen, klein bis mittelgroße Löcher. Oberfläche der Abrasionsspur ist stark krakeliert.

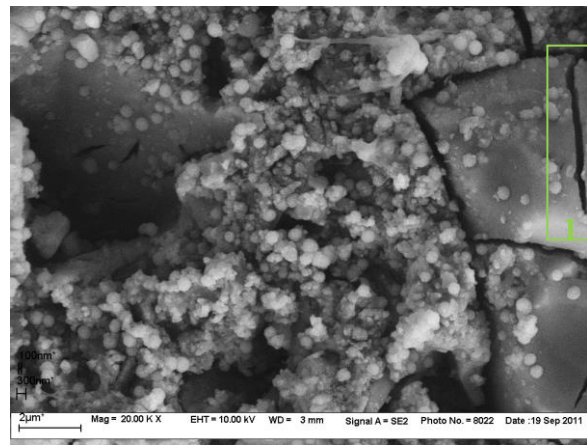
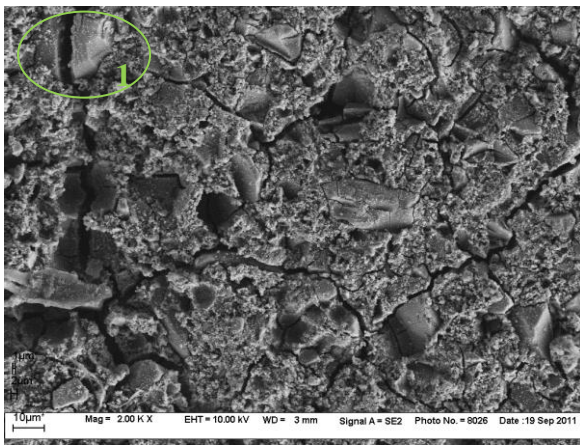


D. Der Höhenunterschied beträgt an der oberen Kante 58,59 µm, an der unteren Kante 84,95 µm.

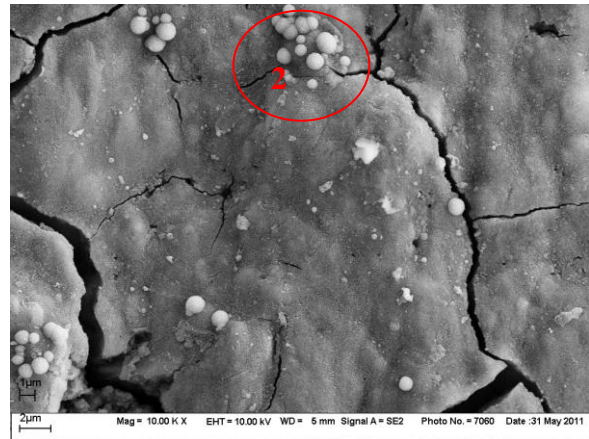
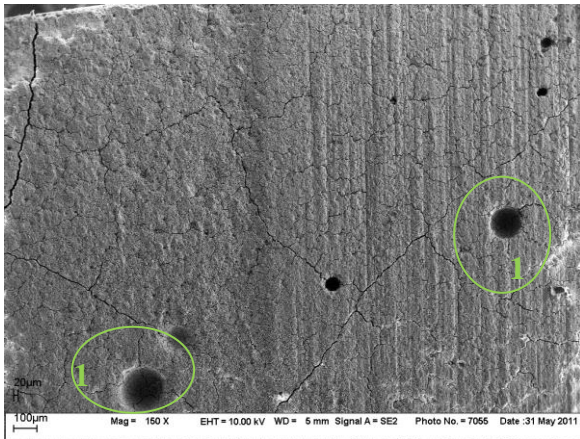
VII. Gc Equia ohne G-Coat Plus:



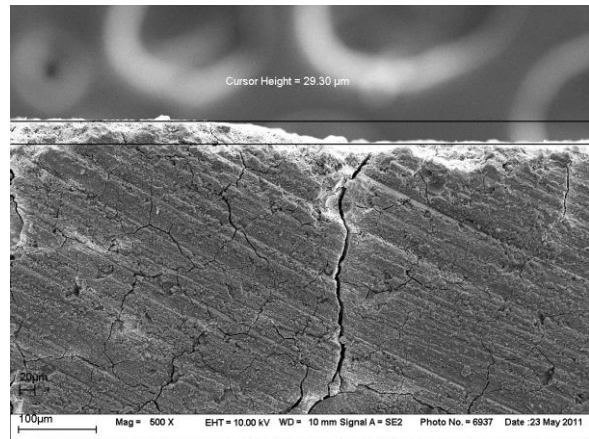
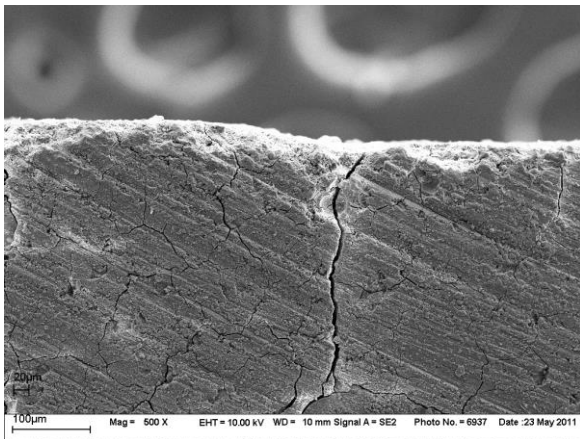
A. Oberfläche der Abrasionsspur ist unregelmäßig, blumenkohlartig gewellt. Vereinzelt Löcher, herausgebrochene Füllkörper liegen auf der Matrix. Matrix-Füllkörper-Verbund sehr dicht.

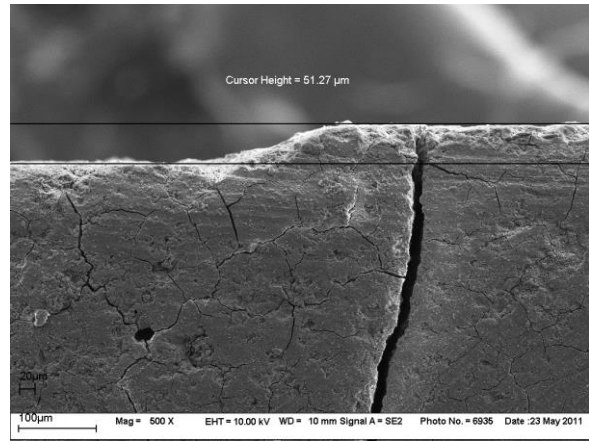
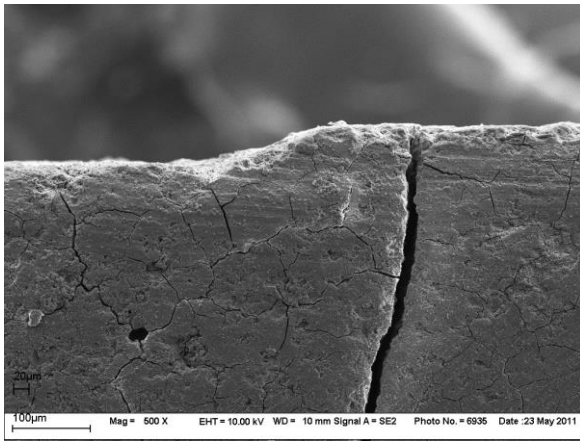


B. Oberfläche sehr unregelmäßig. Kraterförmige Löcher. Matrix-Füllkörper-Verbund sehr dicht. Zahlreiche Füllkörper liegen dicht zusammen auf scherbenartig zerrüttetem Zement. Bruch verursacht durch zu großen Füller (1). Offensichtlich eine Zusammensetzung von kleinen und großen Füllern. Möglicherweise bestehen die kleinen Füllkörper aus SiO_2 , was die Rheologie verändert.



C. Abrasion streifenförmig, Zement ist krakeliert, der Übergang weich. Kleine bis mittelgroße Löcher in der Referenz- und Abrasionsebene. Plane, leicht gewellte Oberfläche mit vereinzelt darauf liegenden Füllkörpern. Mischbedingte große Blasen (1), steigern die Spannungskonzentration. Dies wiederum führt zu erhöhtem Risswachstum und fördert das Frakturrisiko, Füllkörper eventuell aus SiO_2 (2).





D. Der Höhenunterschied beträgt an der oberen Kante 29,3 µm, an der unteren Kante 51,27 µm.

5. 3. Perthometer

Nach Vermessung der Stufe ergab sich am Tag der Probenherstellung eine Stufenhöhe von 25 μm . Gemessen wurde die Höhendifferenz zwischen gecoateter (rot) und nicht gecoateter (blau) Fläche.

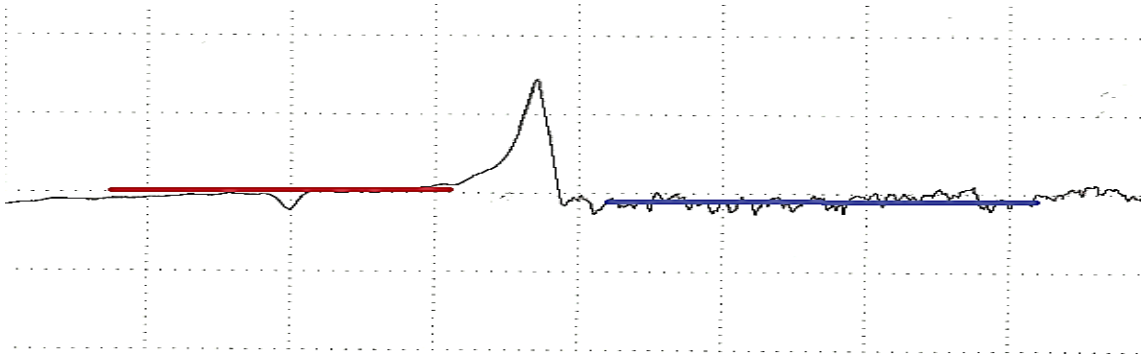


Abb. 23 Vermessung der Stufe nach Probenherstellung; rechts kein Coating.

Nach 24 Stunden feuchter Lagerung wurde erneut die Stufe vermessen. Zum einem sollte die Dicke des Coatings G-Coat Plus dargestellt werden, zum anderen sollte eine mögliche Wassereinlagerung beim Aushärten der Materialien in den ACTA-Rädern im Wärmeschrank ausgeschlossen werden. Die Stufe veränderte sich nach 24 Stunden Lagerung in feuchter Umgebung nicht, sie bleibt bei 25 μm .

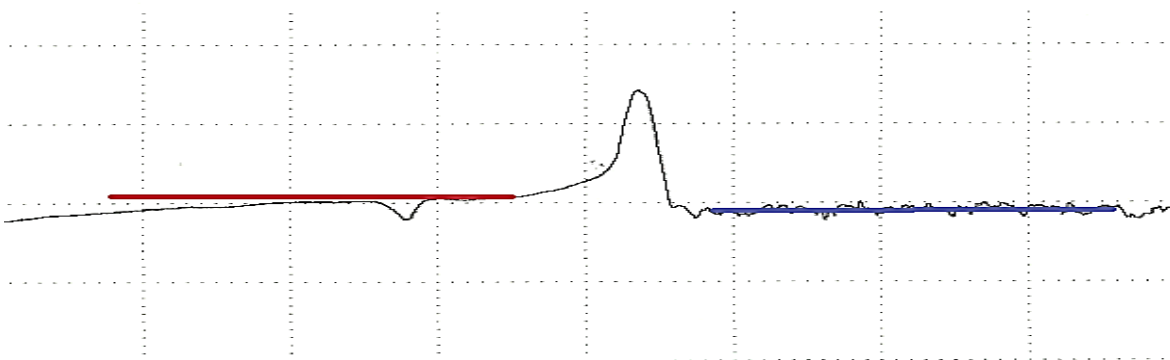


Abb. 24 Vermessung der Stufe nach 24 Stunden; rechts kein Coating

6. Diskussion

6. 1. Bewertung der Materialverarbeitung

Das Herstellen von standardisierten Materialproben und das Gewährleisten von standardisierten Versuchsbedingungen war für die Versuchsdurchführung sowie für die Bewertung der Ergebnisse unabdingbar. Obwohl das Einbringen von Glasionerzementen in die Materialkammern der ACTA-Räder technisch nicht sehr aufwendig ist, gibt es doch einige Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Glasionerzementen. So kann es zu Problemen beim Anrühren der Materialien kommen (vorschnelle Härtung, Einschluss von Luft, inhomogene Vermischung), außerdem ist die erste Abbindephase feuchtigkeitsanfällig, während die zweite Abbindephase durch Dehydratation gefährdet ist (Abesi 2011). Da das Anrühren von Glasionerzementen in den dafür vorgesehenen Anrührgeräten deren Eigenschaften im Vergleich zu manuell angerührten Zementen verbessert, wurden alle Glasionerzemente in dieser Versuchsdurchführung ausschließlich im Hochfrequenzmischer (Rotomix, 3M Espe, Seefeld, Germany) angefertigt. Durch die Kombination einer rotierenden und einer zentrifugalen Kraft wurde gewährleistet, dass Porositäten und Lufteinschlüsse reduziert wurden und das Material homogener vermischt wurde (Dowling 2009).

Bei der Verarbeitung von Glasionerzementen sollte der starke Einfluss von Wasser beachtet werden. Um eine Dehydrierung zu vermeiden und die Entstehung von Krakelierungen hinauszuzögern, wurde, sobald die erste Kammer aufgefüllt war, das Coating G-Coat Plus aufgetragen und ausgehärtet. Anschließend wurde versucht, die fertigen Materialproben durch Lagerung der bereits aufgefüllten Kammern auf einem feuchten Tuch hydriert zu halten. Das Coating sollte den Wasserverlust oder die Wasseraufnahme der Glasionerzementmatrix, wie in einigen Studien bereits nachgewiesen, verhindern (Earl 1989; Percq 2008). Natürlich stellte sich hier die Frage, ob durch ein mögliches Water-Up-Take die Materialeigenschaften des Coatings verändert

oder sogar verschlechtert wurden.

Von Vorteil war natürlich auch, dass die Glasionomerezemente direkt in die Kammern eingebracht werden konnten, da sie generell sowohl an harten, metallischen Flächen als auch an menschlichen Geweben haften und keine Retentionen benötigen (Mount 1994; Xie 2000).

Um den Verschleiß von Glasionomerezementen optimal beurteilen zu können, muss man die Beschaffenheit dieser höchst empfindlichen und brüchigen Materialien bedenken.

Glasionomerezemente bestehen aus zwei verschiedenen Komponenten: eine Matrix, in die Glaspartikel eingebettet sind. Zahlreiche Eigenschaften dieser beiden Komponenten beeinflussen die Verschleißfestigkeit: Form, Größe, Anzahl, Orientierung und Volumenanteil der Glaspartikel sowie Adhäsion und Verbindung der Glaskörper mit der Matrix und auch die Matrix selbst mit ihren Poren und Lufteinschlüssen (Kunzelmann 2003). Während des Abbindens wird zwischen den Polycarboxylsäuren und den Aluminium/Calcium-Silikat-Glaspartikeln ein Verbund hergestellt. Die meisten Glaspartikel bilden Salzbrücken, während der Rest als matrixstärkende Füller fungiert. Diese Füller und die nicht reagierende Matrix sind wohl die Bereiche mit der niedrigsten Verschleißfestigkeit (Xie 2000). Diese Bereiche werden durch das abrasive Medium beim Drei-Körper-Verschleiß zuerst entfernt, bis die integrierten Füllerpartikel aus dem Verbund herausgerissen werden und schließlich die zurückbleibende Matrix keinen Widerstand gegen den Verschleiß mehr leistet. Daraus lässt sich folgender Schluss ziehen: Die Glaspartikel verbessern den Verschleiß nur, wenn sie gleichmäßig in der Matrix verteilt sind und nicht konglomerieren, wenn der Glas-Matrix-Verbund sehr stark ist und die Matrix selbst eine hohe Festigkeit und Härte aufweist (Kunzelmann 2003). Auch kann die Verbindung der zwei so ungleichen Komponenten, harte Glaspartikel und weicher Zement, das Ausbreiten von Rissen und Löchern schnell fortschreiten

lassen.

Aufbau und Eigenschaften der Materialoberflächen sind bei der Untersuchung der Abnutzung von dentalen Füllungsmaterialien äußerst wichtig, da die gegenseitige Beeinflussung zweier Materialien, die sich gegeneinander bewegen, vor allem auf die Oberfläche beschränkt ist.

Das einfache Bestreichen mittels Mikrotip läßt beim Auftragen des Coatings nach dem Grinding keine einheitliche Schichtstärke zu. Ob die ungleiche Coatingschichtdicke die Verschleißwerte beeinflusst, lässt sich nicht beurteilen. Das Aushärten der Coatings erfordert eine konstante Lichtintensität über eine Belichtungszeit von 20 Sekunden, der Abstand der Lichtquelle zur Materialoberfläche muss konstant bleiben (Büttinghaus 2003). Der Abstand der Lichtquelle zur Oberfläche des Coatingmaterials ließ sich nicht exakt vereinheitlichen, es wurde versucht, die Distanz zwischen Licht und Oberfläche so gering wie möglich zu halten.

6. 2. Bewertung der ACTA-Maschine

Von den zahlreichen Versuchen an der ACTA-Maschine der ersten und zweiten Generation, die in der Vergangenheit in den tribologischen Laboren der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie München durchgeführt worden waren, konnten bewährte Parameter sowie technisches Prinzip und Versuchsdurchführung übernommen werden; Vorversuche waren daher nicht erforderlich.

Die Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Außenflächen der Probenräder und des Antagonistenrads, der „Slip“, der variierbar eingestellt werden kann, entscheidet wesentlich über die Dicke des Mediums. Je größer der Slip, desto kleiner ist der Radabstand und desto geringer wird die Dicke des Flüssigkeitsfilms und desto höher ist der daraus resultierende Verschleiß (De

Gee 1994). Pallav (1993) untersuchte den Einfluss des Gleitvorganges des Antagonistenrades auf den Drei-Körper-Verschleiß der Materialproben durch Variation des Slip-Wertes von 0 bis 90 % (Pallav 1993).

Mit Zunahme des Slip-Wertes steigt die Erosion, da deren Aktivität an den Kontaktpunkten mit abnehmender Filmdicke zunimmt. Bis zu einem Slip-Wert von ca. 45 % bleiben die Räder durch sogenannte hydrodynamische Separation getrennt, der Verschleiß ist somit überwiegend erosiver Natur. Bei einem Slip-Wert von über 45 % wird das abrasive Medium nicht mehr zwischen die Räder gedrängt, sie berühren sich und die Filmdicke steigt nicht mehr weiter an.

Bei einem Slip-Wert von 0 sind die Radgeschwindigkeiten gleich groß und der Flüssigkeitsfilm erreicht seine maximale Dicke. Je dicker der Flüssigkeitsfilm, desto geringer ist der Verschleiß (De Gee 1994). Wenn das Antagonistenrad nicht rotiert, was bei einem Slip-Wert von 100 % der Fall ist, nimmt die Dicke des Flüssigkeitsfilms wegen des steigenden Abscherungsstress ab.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde bei dieser Arbeit in der gesamten Versuchsdurchführung in Übereinstimmung mit den Empfehlungen aus der Literatur eine Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Räder von 15 % gewählt, da so eine optimale Benetzung der Probenoberflächen mit Medium gewährleistet wurde, ohne dass sich die Mantelflächen berühren.

Lehman (1993) nennt 800 N als maximale, lokal begrenzte Kraft, die die Kaumuskulatur erreichen kann. Nach Körber (1995) sind die funktionellen Kräfte bei okklusalem Kontakt mit 15-20 N wesentlich kleiner als die maximalen Kaukräfte, die in der Nähe der paradontalen Schmerzgrenze auftreten (Körber 1995). Die Zahnreihen haben im Verlauf von 24 Stunden nur drei Minuten Kontakt und befinden sich ansonsten in der „Ruheschwebelage“ in einem Abstand von 1 mm (Lehmann 1993). Die Anpresskraft, die die Mantelflächen der beiden Räder aneinander presst und die den physiologischen

Kaukräften entspricht, wurde auf 15 N festgelegt, entsprechend den meisten der in den vergangenen Jahren publizierten Versuchsaufbauten (DeLong 1983). Auf diese Weise wurden die mittlere, klinisch relevante Kaubelastung und damit möglichst realistische, das heißt physiologische Verhältnisse, simuliert (Grünwald 2001).

Ein weiterer, bedeutender und wesentlicher Versuchsparameter ist das Zwischenmedium. In dieser Versuchsreihe wurde als abrasives Medium eine Suspension aus gemahlener Hirse und destilliertem Wasser verwendet. De Gee und Pallav untersuchten 1986 und 1989 den Einfluss verschiedener Medien auf den okklusalen Verschleiß (De Gee 1986; Pallav 1989). Sie verwendeten gemahlene Hirsesamen oder PMMA-Perlen oder eine Mischung beider Komponenten und kamen zu dem Ergebnis, dass lediglich die Verwendung eines Gemisches im Verhältnis 80 Gew.-% gemahlene Hirsesamen und 20 Gew.-% PMMA-Perlen zu einem Verschleiß führte, der In-vitro-Ergebnisse mit klinischen Studien vergleichbar macht. PMMA-Perlen allein reduzieren den Verschleiß drastisch (De Gee 1986). Finger verwendete in seiner Studie Mohnsamen mit der Begründung, es sei vegetarischen Ursprungs und somit Bestandteil unserer Nahrungsmittel (Finger 1987). 1998 fügte Pelka zur Hirsesuspension 100g Al_2O_3 -Perlen; dies erhöhte den Verschleiß drastisch (Pelka 1998). Heute wird als Standard eine Suspension aus gemahlener Hirse und destilliertem Wasser verwendet, da sie dem klinischen relevanten Verschleißverhalten am nächsten kommt, denn Hirse wirkt wie natürliche, faserige Nahrungsbestandteile (De Gee 1986). Aufgrund ihres hohen Phytolithen-Gehaltes ist Hirse einer der abrasivsten Stoffe für Versuche dieser Art und führt an den Glasionomerkementen zu einem abrasiven Effekt, der, in Kombination mit der durchlaufenden Zykluszahl von 200.000, der Wirklichkeit nahe kommt (Gügel 1998; Grünwald 2001).

Natürlich besteht die Möglichkeit, über Variationen des abrasiven Mediums, der

Zyklusanzahl oder der Prüflast ebenfalls ein realistisches und klinisch relevantes Verschleißmuster darzustellen. Allerdings weicht man dann von den von De Gee genannten wichtigen Versuchsparametern (Imitation gewöhnlicher Nahrung bei Verwendung von PMMA-Perlen oder Veränderung der 15 N Kaulast) ab (De Gee 1994).

6. 3. Bewertung des Mess-Verfahrens

Das präzise, hochgenaue, dreidimensionale und berührungslose Erfassen der Abrasionsspur wurde durch den Scanner KF-30 (Syndicad, München, Deutschland) ermöglicht. Dieser ist in der Lage, die Oberflächen unterschiedlicher Materialien ohne Kontakt zu erfassen und dreidimensional darzustellen (Syndicad 2012).

Die senkrechte Lagerung der Probenräder und die Gleichschaltung des Schrittmotors erlauben die Erfassung gekrümmter Oberflächen, denn die Rotation des Probenrades ermöglicht die Vermessung eines flachen Bereiches unter Vernachlässigung der Oberflächenkrümmung. Auf die Anfertigung einer Kopie der Verschleißspur mittels Gipsabdruck und Modell konnte daher verzichtet werden.

In der Vergangenheit war es unumgänglich, auf spiegelnden Oberflächen zur Vermeidung der Reflexion ein Sublimat aufzutragen, welches eine monokristalline Schicht auf der Oberfläche bildet, was möglicherweise zu einer Verminderung der Absorptionshöhe und somit zu einer fälschlichen Verbesserung der Ergebnisse geführt hat (Mehl 1996). Mit dem fokalen Messprinzip können hoch reflektierende Materialien zuverlässig gemessen werden, so dass das Auftragen eines Sublimats hinfällig wurde (Micro-Epsilon 2012 a). Somit wurde eine Anreicherung des Sublimats im Bereich des Überganges von der Referenzebene zur Abrasionsspur und eine fälschliche

Verminderung des Höhenverlustes vollständig vermieden.

Von größter Wichtigkeit ist es, dass die Höhenverluste so präzise wie möglich durch den LED-Scanner wiedergegeben und Artefakte vermieden werden. Nur so werden exakte Verschleißwerte wiedergegeben und optimale Ergebnisse erzielt.

6. 4. Bewertung der Ergebnisse

Ein Vergleich der absoluten Ergebnisse ist nur eingeschränkt möglich, da selten einheitliche Bedingungen bei den Experimenten herrschen und individuelle Gegebenheiten und auch der Versuchsleiter selbst die Experimente beeinflussen können. Die relative Betrachtungsweise ermöglicht jedoch sehr wohl einen Vergleich der Ergebnisse (Kunzelmann 1996 b).

Um die Ergebnisse, das Verschleißverhalten und die den Verschleiß beeinflussenden Faktoren bewerten zu können, ist ein ausführliches und differenziertes Literaturstudium erforderlich.

Es ergaben sich folgende hypothetische Fragestellungen:

- 1.) Verbessert die veränderte Struktur des neuen Glasionerzement Chemfil Rock die Qualität und die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den bewährten, hochviskösen, konventionellen Glasionerzementen?
- 2.) Wie beeinflussen Oberflächencoatings den Verschleiß? Verbessern sich die mechanischen Eigenschaften durch das Auftragen der Coatings?
- 3.) Welchen Einfluss hat die verlängerte Lagerungszeit auf das Coating und den darunterliegenden Zement? Wirken sich eine verlängerte Lagerungszeit positiv auf die abrasiven Eigenschaften der Glasionerzemente aus?

Zu 1.)

Die Firma Dentsply entwickelte 2010 den seit Kurzem auf dem deutschen Markt erhältlichen Glasionomerzement Chemfil Rock mit dem Ziel, die physikalischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften der konventionellen Glasionomerzemente zu verbessern (Dentsply 2010). Chemfil Rock wurde auf folgende Weise modifiziert: Die Polyacrylsäure von Chemfil Rock enthält Anteile von Itaconsäure. Die Comonomer-Zugabe soll laut Dentsply die intermolekularen Wechselwirkungen der Polysäureketten reduzieren und so die schleichend einsetzende Gelbildung verhindern. Zusätzlich wurde ein neuer reaktiver Glasfüllstoff auf Basis von Fluor-Aluminium-Silikat mit Zinkmodifikation und speziellem Ionenfreisetzungsmuster entwickelt: Durch die sofortige Freisetzung von Zinkionen im Rahmen der Abbindereaktion soll laut Herstellerangaben eine hohe Materialfestigkeit erzielt werden (Dentsply 2010).

Im Allgemeinen entstehen Glasionomerzemente aus Säure-Base-Reaktionen von ionendurchlässigem Kalzium-Fluor-Aluminium-Silikat-Glas-Puder und einer wässrigen Lösung aus Polyacrylsäure oder alternativen Polycarbonsäuren und einem Copolymer bestehend aus Itacon- und Acrylsäure (Marolf 1984). Die Säure-Base-Reaktion ist kompliziert und variiert je nach Materialkombination (Smith 1994). Sie läuft in zwei Phasen ab, wobei die erste Phase extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und die zweite Phase anfällig für Dehydratation ist, was sich durch den relativ hohen Gehalt an Wasser leicht erklären lässt (Hickel 1989 a; Naasan 1998). Die Entstehung von Rissen und deren Wachstum ist charakteristisch für die Austrocknung (Mount 1998). Außerdem sehen die Materialien durch die Dehydratation matt-opak aus und weisen eine erhöhte Abbindekontraktion auf (Hellwig 2007). Durch eine initiale Feuchtigkeitskontamination werden die Materialeigenschaften drastisch herabgesetzt und die Oberflächen werden anfällig für Erosion und Abrasion (Gemalmaz 1998).

Die Abbindereaktion der Komponenten läuft auf folgende Weise ab (Hellwig 2007):

Durch den Angriff der Wasserstoffionen aus der Säure werden aus dem Silikatglas Kalzium- und Aluminiumionen herausgelöst. Da die Kalziumionen schneller herausgelöst werden, reagieren diese zuerst mit der Säure. Durch Vernetzung der Polyacrylsäure über Kalziumbrücken entsteht ein Kalziumpolycarboxylatgel. So verläuft die erste Phase der Abbindereaktion. Erst im Verlauf von Stunden kommt es schließlich zur Einlagerung von Aluminiumionen in die Matrix, wodurch ein wasserunlösliches Kalzium-Aluminium-Karboxylat-Gel entsteht. Durch Einlagerung von Wasser erfolgt über einen längeren Zeitraum eine weitere Stabilisierung des Zementgefüges.

Durch die Modifikation sowohl im Pulver als auch in der Flüssigkeit des neuen Glasionomerzements Chemfil Rock soll die Abbindereaktion nach Herstellerangaben verbessert worden sein. Darling (1994) zeigte in seiner Veröffentlichung, dass aus Aluminium-Zink-Silikat-Glaspulver-Konstellationen hydrolysestabile Zemente mit verkürzter Abbindezeit und hoher Druckfestigkeit entstehen können; ursächlich ist die verbesserte Netzwerkkonnektivität, die verbesserte Fähigkeit des Materials, einen Zement mit Acrylsäure zu bilden (Darling 1994).

Zoergiebel (2012) bewies, dass durch Veränderung der Komponenten des Glasionomerzements Chemfil Rock die Biegefestigkeit im Vergleich zu konventionellen Glasionomerzementen deutlich verbessert wurde. Allerdings fielen die von Zoergiebel getestete Vickershärte und das Elastizitätsmodul sehr niedrig aus. Die mikromechanischen Eigenschaften zeigten nach Zoergiebel keine Verbesserung durch die Zinkmodifikation (Zoergiebel 2012). Zoergiebel (2012) konnte zudem darlegen, dass die Bildung eines Zink-Polycarboxylatkomplexes während der Setzungsphase die Festigkeit im Vergleich zu allen anderen Zementen, die Kalzium oder Strontium enthalten,

deutlich steigert (Zoergiebel 2012).

Boyd (2005) zeigte mittels MAS-NMR Spektroskopie, dass Zink das Netzwerk eher verändert als formt und eine Zunahme des Zinkanteils mit einer verbesserten Reaktivität zusammenhängt: Zink erhöht die Anfälligkeit der Glaspartikel im Glasionomerzement gegenüber dem Säureangriff (Boyd 2005).

Die mechanischen Eigenschaften der Glasionomerzemente lassen sich weiterhin durch Modifikationen im Molekulargewicht der Polyacrylsäure oder durch Veränderungen in der Konzentration der Polyacrylsäure verbessern (Crisp 1977; Wilson 1989). Crisp, Lewis und Wilson (1976) zeigten, dass eine Erhöhung des Pulver-Flüssigkeit-Verhältnis zu gesteigerter Materialfestigkeit, beschleunigter Abbinderate, erhöhter Druckfestigkeit, gesteigerter Oberflächenhärte und Widerstandsfestigkeit gegenüber Feuchtigkeit führt. Daraus ergab sich der Entschluss, immer die höchste Pulver-Flüssigkeit-Ratio zu wählen (Crisp 1976 b). 1989 untersuchte Wilson den Einfluss der Polyacrylsäure mit folgender Erkenntnis: Je höher das Molekulargewicht, desto besser sind die Eigenschaften des Materials (Wilson 1989).

Der Polyacrylsäure des Glasionomerzements Chemfil Rock wurde Itaconsäure mit einem hohem Molekulargewicht als Comonomer hinzugefügt (ohne Mengenangabe des Herstellers): Dadurch soll es laut Hersteller möglich sein, hochmolekulare Polysäuren zu produzieren, die eine hohe mechanische Festigkeit und eine ausreichende Lagerstabilität erzielen sollen. Dies führt laut der Veröffentlichung von Moshaverinia (2009) zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und zur Erhöhung der Bindung am Dentin. Außerdem verbessert es die biaxiale Festigkeit und diametrale Bruchfestigkeit. Die Verarbeitung mit Itaconsäure als Comonomer gleicht der Verarbeitung von Glasionomerzementen auf Wasserbasis (Moshaverinia 2009).

Dowling hingegen zeigte, dass selbst mit erhöhtem Molekulargewicht der

Polyacrylsäure das Elastizitätsmodul und die Druck- und Bruchfestigkeit nicht gesteigert werden können (Dowling 2011).

Die Aussage der Firma Dentsply, Chemfil Rock zeige beim Drei-Körper-Verschleiß-Versuch im Leinfelder-Simulator niedrigere Verschleißwerte als Ketac Molar Aplicap von 3M Espe oder Fuji IX GP Extra von Gc Corporation (Dentsply 2010) wurde in dieser Studie für den Drei-Körper-Verschleiß in der ACTA-Maschine widerlegt. Chemfil Rock zeigte die niedrigste Verschleißfestigkeit aller in dieser Versuchsreihe getesteten Materialien. Die Modifikationen an den Komponenten Polyacrylsäure und Polymermatrix mögen, wie oben erläutert, eine höhere Biegefestigkeit bewirken, die Verschleißfestigkeit wird dadurch aber nicht verbessert. Möglicherweise wird durch die Modifikationen an beiden Komponenten von Chemfil Rock der Verbund zwischen Füller und Matrix geschwächt. Es kommt zu Mikrorissen, wodurch die Glaspartikel verdrängt werden. Dieses sog. Filler-Plug-Out lässt sich auf den REM-Bildern sehr deutlich in der Abrasionsspur erkennen.

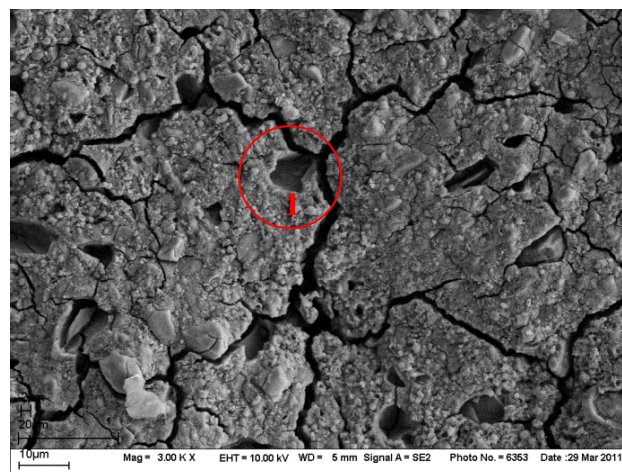


Abb. 25 Mikrorisse, Risse am Füller-Matrix-Übergang (1), eventuell durch Vakuum verursachter Artefakt, oder Schrumpfung des Materials beim Aushärten, Filler-Plug-Out, Chemfil Rock, REM-Bild

Daraus resultiert womöglich die geringe Verschleißfestigkeit. Weitere Ursachen für die hohen Verschleißwerte könnten eine Vergrößerung des Glaspartikelabstandes oder Füllkörperfrakturen sein, was teilweise in den REM-Bildern deutlich wird.

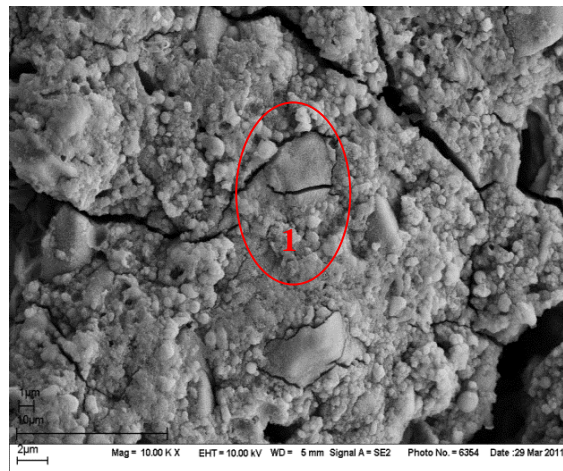


Abb. 26 Frakturlinien innerhalb der Füllkörper (1), Chemfil Rock, REM-Bild

Mögliche Ursache für das vorteilhafte Abschneiden des von der Firma Dentsply im Leinfelder-Simulator durchgeführten Drei-Körper-Verschleißes könnte sein, dass PMMA-Perlen als abrasives Medium verwendet wurden; dies führt zu einer Abnahme der Verschleißrate (De Gee 1986; Pallav 1989). Auf der Grundlage von Kawai lässt sich postulieren, dass beim Matrixverschleiß im Leinfelder-Simulator ein sogenanntes „weiches Abrasiv“ Verwendung findet und so ausschließlich die Ermüdung durch zyklische Belastung die dominierenden Verschleißmechanismen sind (Kawai 1994; Kunzelmann 1996 a). In der ACTA-Maschine sind die dominierenden Verschleißmechanismen Erosion, Abrasion und Ermüdungverschleiß (De Gee 1994). Verschleiß ist keine Materialeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft. Das erschwert natürlich den direkten Vergleich von Ergebnissen verschiedener Labore (Kunzelmann

2003). Um die Verschleißergebnisse vergleichen zu können, muss man die Mechanismen in den unterschiedlichen Simulatoren beachten (Kunzelmann 1996 b). Beim Leinfelder-Simulator fehlt zudem die den Verschleiß beeinflussende Komponente Erosion, die in vivo die Resistenz von Füllungsmaterialien gegenüber dem Verschleiß auch maßgeblich beeinflusst (Mair 1990; De Gee 1994). Durch das in dieser Studie verwendete Hirsemedium lassen sich pH-Wert-Veränderungen, die eine Zunahme der Säurelöslichkeit der Materialien und eine Verschlechterung der Eigenschaften bewirken, nicht gänzlich ausschließen (De Gee 1994). Dieser Faktor entfällt bei der Versuchsreihe im Leinfelder-Simulator durch die Verwendung von PMMA-Perlen und Wasser (neutrales Zwischenmedium), was eine weitere Erklärung für das günstige Abschneiden im Leinfelder-Simulator sein könnte.

Es stellt sich die Frage, ob womöglich ein Zusammenhang besteht zwischen dem vom Zoergibel geprüften, niedrigen Elastizitätsmodul, der niedrigen Härte, der Biegefestigkeit und den in dieser Studie gemessenen, hohen Verschleißwerten, wie das bei Kompositen der Fall ist (Finger 1987; Braem 1989). Bonifacio (2009) prüft in seiner Studie die mechanischen Eigenschaften von Glasionomerkementen und kommt zu dem Ergebnis, dass zwischen der Biegefestigkeit und dem langfristigen Verschleiß ein starker Zusammenhang besteht, der es ermöglicht, den Verschleiß über die Biegefestigkeit vorauszusagen (Bonifacio 2009).

Peutzfeld (1992) findet auch eine signifikante Korrelation zwischen der Oberflächenhärte und dem Verschleiß: Je niedriger die Härte, desto geringer die Verschleißfestigkeit. Chemfil Rock weist eine niedrige Härte auf und zeigt die geringste Verschleißfestigkeit aller in dieser Studie getesteten Materialien (Peutzfeld 1992). Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur, wenn die Größe der Glaspartikel einheitlich ist. Darüber sind leider keine Informationen seitens des Herstellers bekannt (Kunzelmann 2012).

Der Phosphatgehalt von Chemfil Rock wurde vom Hersteller optimiert, um eine überhöhte Vernetzung zu vermeiden und so die Brüchigkeit des Glasionomerzements zu reduzieren. Für die Füllstoffe wurde der Phosphatgehalt auf mehr als 10 Gew.-% erhöht, während konkurrierende Materialien wie Fuji IX GP Extra nur 5 Gew.-% Phosphat enthalten. Der höhere Phosphatgehalt im Glasionomerzement Chemfil Rock führt während der Abbindeschritte zu einem höheren Anteil an ausgefällten, unlöslichen Metallphosphaten, die daher nicht an der ionicen Vernetzung der Polyacrylsäure teilhaben können (Kunzelmann 2013 a). Die hervorragenden Resultate, die Chemfil Rock bei Biegefestigkeitsprüfungen erzielt (Zoergiebel 2012), könnte auf die Wirkung des erhöhten Phosphatanteiles zurückzuführen sein. Das abrasive Medium weist womöglich eine unphysiologisch hohe Phosphatkonzentration auf, die zu mangelnder Vernetzung an der Oberfläche des Materials führen kann. Durch diesen Effekt würde das Material weicher und bei Anwendung in diesem Medium leichter abradiert werden (Kunzelmann 2013 a). Das ist eine weitere, mögliche Erklärung für das deutlich schlechtere Abschneiden von Chemfil Rock.

Kunzelmann (2013) entdeckte in einer durchgeführten Porenquantifikationsanalyse mittels Micro-CT-Aufnahmen einen deutlich erhöhten Volumenanteil an Poren im Glasionomerzement Chemfil Rock im Vergleich zu den getesteten Materialien Gc Equia und Ketac Molar (Kunzelmann 2013 b). Generell wird versucht, beim Verarbeiten der Glasionomerzemente den Anteil der Lufteinschlüsse so gering wie möglich zu halten, da dies zu verschlechterten Materialeigenschaften führt. Nach einer Studie von Tian (2012) tritt Risswachstum fast ausschließlich an den Glas-Matrix-Grenzflächen und durch die Poren auf. Tian bestätigt in seiner Studie, dass Lufteinschlüsse und Porosität eliminiert bzw. reduziert werden sollten, da Materialhomogenität das Risswachstum bremst und abwendet und dadurch die Materialfestigkeit verbessert (Tian 2012).

Weitere mögliche Begründungen für das unterschiedliche Abschneiden der Glasionomerezemente sind in der chemischen Zusammensetzung zu suchen. Da diese in der Studie nicht untersucht wurde, lassen sich darüber nur Vermutungen anstellen.

Letztendlich wird die Verschleißfestigkeit von Glasionomerezementen von zahlreichen Faktoren beeinflusst: die ihnen innewohnende Verschleißfestigkeit der beiden wichtigen Komponenten, der Polymermatrix und der Glaspartikel, die Größe und die Anzahl der Poren, die Größe und die Form der Glaspartikel und die Stärke des Verbunds zwischen Glaspartikeln und Matrix (Xie 2000). Xie (2000), Sulong (1990) und Kunzelmann (2012) legten dar, dass der Verbund zwischen der Matrix und den Glasspartikeln entscheidend ist für die Verschleißfestigkeit von Glasionomerezementen (Sulong 1990; Xie 2000; Kunzelmann 2012).

Die von der Firma Dentsply betonten, überlegenen Eigenschaften von Chemfil Rock konnten, was den in der ACTA-Maschine getesteten Drei-Körper-Verschleiß betrifft, nicht nur nicht bestätigt werden, im Gegenteil, im Vergleich zu den bewährten, hochviskösen Glasionomerezementen Ketac Molar, Ionofil und Gc Equia belegte Chemfil Rock den letzten Platz. Die von Zoergiebel (2012) festgestellte höhere Biegefestigkeit von Chemfil Rock, die eine geringere Frakturanfälligkeit in den Zahnkavitäten bedingt, muss daher in vivo abgewogen werden gegen die deutlich schlechtere Verschleißfestigkeit (Zoergiebel 2012).

Zu 2.)

Niedrige Verschleißfestigkeit, Porosität und geringe Biegefestigkeit sind trotz großer Bemühungen in der Entwicklung und Verbesserung der Glasionomerezemente nach wie vor die Hauptkritikpunkte und dienen häufig als Begründung dafür, sie nicht bei Klasse I und II Restaurationen anzuwenden (Xie

2000; Zhao 2009; Frencken 2010). Einige dieser Bestrebungen führten zu Modifikationen in der Matrix, im Füllkörpergehalt, in der Zusammensetzung und in der Verarbeitungsform. Seit langer Zeit ist bekannt, dass eine adäquate Aushärtung die mechanischen Eigenschaften des Zements massiv beeinflusst (Hattab 2001). Die Qualität der Aushärtung hängt maßgeblich von der Barriere gegenüber Feuchtigkeitskontamination und vom Schutz gegenüber einer Dehydratation ab. Wasser spielt eine wesentliche Rolle bei der Abbindereaktion und der Zementstruktur (Wilson 1988). In der ersten Phase der Abbindereaktion ist der Schutz der Zementoberfläche entscheidend, damit die Einlagerung oder der Verlust von Wasser und deren Folgen vermieden werden (Mount 1982; McLean 1992). Falls es durch Austrocknung zu Wasserverlusten kommt, können die Abbindereaktionen beeinträchtigt werden und es können sich Risse und Krakelierungen in der Zementoberfläche bilden. Durch die Einlagerung von Wasser kann es andererseits zur Auswaschung der Kalzium- und Aluminiumionen kommen, mit der Folge, dass der Zement seine Transluzenz verliert und die Biege- und Abrasionsfestigkeit sinkt. Dass dies für jeden Glasionomerezement gilt, ist seit Beginn der 70er Jahre bekannt (McLean 1988) und führte zur Empfehlung, einen Schutzlack auf die Oberfläche der Glasionomerezemente aufzutragen, um eine optimale Reifung und folglich perfekte Materialeigenschaften zu erzielen (Phillips 1985; American Dental Association 1990).

Die Firma Gc Corporation hat kürzlich ein Oberflächencoating auf den Markt gebracht, das verspricht, im Sinne einer Barriere gegenüber Austrocknung und Flüssigkeitskontamination zu wirken und einen erhöhten Widerstand gegenüber der Abrasion zu leisten. Diese Aussage wurde jedoch in dieser Studie widerlegt. Das Oberflächencoating G-Coat Plus erhöht die Festigkeit gegenüber dem Verschleiß zu keinem Zeitpunkt. Dies liegt zu einem daran, dass das Coating nicht lange genug auf der Oberfläche der Restauration verweilt, da es innerhalb der ersten 10.000 Zyklen bereits vollständig entfernt wird. Die Schichtdicke des

Coatings liegt bei ca. 25 µm. Der größte Anteil des Verschleißes findet in den ersten 10.000 Zyklen statt. Das wird als „Running-In“ bezeichnet und betrifft vor allem das Coating. Die Verschleißentwicklung von Füllungsmaterialien verläuft in drei Phasen: der Running-In-Phase, der Steady-State-Phase und einer Phase, in der der in der ACTA-Maschine dominierende Verschleißmechanismus, der Ermüdungsverschleiß, zum Tragen kommt. Aus diesem Grund ist es auch nicht ausreichend, die Materialien anhand ihrer Verschleißwerte nach 200.000 Zyklen zu vergleichen, sondern es ist notwendig, die Verschleißentwicklung im Verlauf der Zeit zu untersuchen.

Das Coating bleibt folglich nicht lange genug auf der Glasionomerozementoberfläche bestehen, um eine optimale Maturation zu gewährleisten. In experimentellen Laborstudien mag das Auftragen zur Verbesserung der Materialeigenschaften führen, auf den klinischen Alltag trifft das leider nicht zu. Es wird zu schnell von der Oberfläche abradiert, so dass es nicht zu einer optimalen Oberflächenreifung des Materials führt. Die Studie von Hotta (1994) bestätigt diese Aussage: „Die normale Abnutzung und Abrasion im Mund wird die glänzende Oberfläche entfernen“ (Hotta 1994). Auch Sidhu belegte das: „Es ist sehr zweifelhaft, ob das Coating lange genug auf der Oberfläche verbleibt“ (Sidhu 2011).

Eine weitere Begründung für eine unzureichende Aushärtung des Glasionomerozements ist, dass die Schicht des G-Coat Plus den für die Abbindereaktion so bedeutenden Ionenaustausch zwischen Glasionomermatrix und Medium, Wasser oder Speichel, unterbricht (Kato 2008). Die fehlende Interaktion des Coatings mit dem darunter liegenden Zement kann ebenfalls als Erklärung dienen: Das Coating geht keine chemische Bindung mit der darunterliegenden Glasionomermatrix ein, dringt nur oberflächlich in das Material ein und bildet einen Überzug; die Krakelierungen und Risse werden daher nur oberflächlich verriegelt, die Matrix wird folglich nicht stabilisiert und

der Überzug unmittelbar nach Versuchsbeginn entfernt.

Aber Gc Corporation verspricht nicht nur verbesserte Materialeigenschaften durch eine optimale Maturation, sondern auch, dass die im Coating enthaltenen Nanopartikel die Festigkeit gegenüber Verschleiß erhöhen. Die in dieser Studie erzielten Ergebnisse werden durch die Studie von Lohbauer (2011) bestätigt: „Das Coating G-Coat Plus kann zwar die Biegefestigkeit erhöhen, aber nicht die Verschleißbeständigkeit“ (Lohbauer 2011). Das Coating verbesserte auch in dieser Studie zu keinem Zeitpunkt die Verschleißfestigkeit und gewährleistet keine optimale Maturation.

Die geringe Verschleißfestigkeit des Coatings kann auch durch zu schwache, in der Mundhöhle versagende Füller-Matrix-Bindung im Polymer erklärt werden (Solderholm 1985). Möglicherweise werden die Nanopartikel im Coating durch das abrasive Medium disloziert: Durch den über das Coating schleifenden Nahrungsbolus werden schlecht gebundene Füllerteilchen gelöst; diese gelösten Füllerteilchen wirken ihrerseits abrasiv und beschleunigen wiederum die Abnutzung (Prasad 1980). Das Versagen der Füller-Matrix kann durch verschiedene Mechanismen erklärt werden. Wasser spielt eine wesentliche Rolle (McKinney 1985; Solderholm 1985): Wasser extrahiert Füllerelemente (Soderholm 1983), verursacht Füllerversagen und Füller-Matrix-Ablösung (Soderholm 1984) und verringert die Stärke des Matrixmaterials (Calais 1988). Unter Umständen führte in dieser Studie die Lagerung in Wasser zu diesen Phänomenen.

Die Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop (Abb.25) zeigt im Bereich der Referenzebene die Fähigkeit des Coatings, die raue und krakelierte Oberfläche des Zements abzudichten, Porositäten und Mikrorisse zu versiegeln. Dies führt womöglich zur Verbesserung der Biegefestigkeit von Materialien mit Coating. Zoergibel zeigte dies in seiner Studie (Zoergibel 2012).

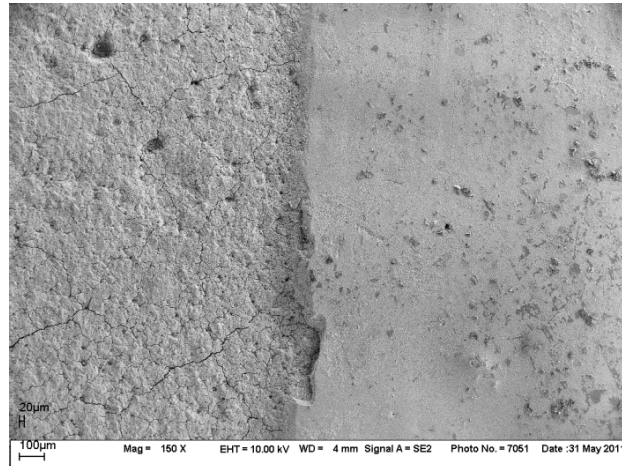


Abb. 27 Die Versieglungsfähigkeit der Oberflächencoatings, Gc Equia mit G-Coat Plus

Aber auch dies gilt ausschließlich für Laborstudien, da hier vorausgesetzt wird, dass das Coating konstant auf der Oberfläche verweilt und nicht durch die Kaukräfte abradert wird.

Aber Zoergibel zeigte auch, dass der Effekt bei mikromechanischen Eigenschaften (Vickershärte oder Elastizitätsmodul) ausblieb. Auch Bonifacio (2012) entdeckte eine signifikante Zunahme der Biegefestigkeit durch das Auftragen eines Oberflächencoatings, aber er wies ebenso nach, dass das Auftragen eines Oberflächencoatings die Verschleißfestigkeit erhöht. Allerdings wurde in dieser Studie bei jedem Wechsel des Zwischenmediums das Coating erneut aufgetragen, was nicht dem klinischen Alltag gerecht wird (Bonifacio 2012). Bagheri (2010) hingegen belegte in seiner Studie, dass das Oberflächencoating auf den Glasionomerzementoberflächen die Bruchfestigkeit des Zements Fuji IX nicht wirksam erhöhte (Bagheri 2010).

Das als Kontrollgruppe verwendete Coating Ketac Glaze zeigte auch keine Verbesserung in der Maturation der Materialien, da auch hier ähnlich schlechte Verschleißwerte erzielt wurden.

Es stellt sich allerdings die Frage, weshalb bei den getesteten Materialien, die einen Coatingüberzug erhalten hatten, die Verschleißwerte noch schlechter ausfielen als bei den Materialien ohne Coating. Mehrere Ursachen könnten dafür verantwortlich sein: Da es eine Barriere bildet verhindert das Coating die vollständige Reifung und damit den für die Abbindereaktion wichtigen Ionenaustausch (Kato 2008); der Zement wird weicher und dadurch deutlich weniger abrasionsresistent. Möglicherweise führt eine starke chemische Bindung zwischen Coating und Glasionomermatrix bei Beginn des Versuches, dem Running-In, wenn der größte Verschleiß stattfindet, zu einem intensiven Herausbrechen von großen Zementbrocken und verstärkt somit massiv den Verschleiß.

Glasionomermemente sind spröde Materialien, die aus zwei Komponenten mit verschiedenen Eigenschaften bestehen: einer rigiden Matrix, in die Glaspartikel eingebettet sind. Unter Umständen interagiert das Coating nur mit einer dieser beiden Komponenten der Glasionomermemente, Matrix oder Füllkörper, wodurch Spannungen entstehen, die zur Schwächung des generell sehr anfälligen Zements führen. Eine weitere Begründung für das schlechtere Abschneiden der gecoateten Materialien ist eine mögliche Quellung des Monomers. Die Aufnahme von Lösungsmittel kann die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von dentalen Polymernetzwerken signifikant beeinflussen (Ferracane 2006). Wasser elastifiziert die Matrix und führt zu deren Aufquellen und reduziert so die Umfangsspannung der Füllerpartikel, was wiederum den Ausbruch der Füllerpartikel erleichtert (Soderholm 1990). Zum einen verschlechtert die Lagerung in Wasser die Qualität des Monomers, zum anderen führt das Wasser zu dessen Quellung. Da das Coating auf der Referenzebene während des Verschleißvorganges teilweise persistiert, könnte das nur auf der Referenzebene aufgequollene Monomer zu falschen, höheren Verschleißwerten führen.

Ihre kontinuierliche Fluoridfreisetzung machen Glasionomerzemente einzigartig und überaus nützlich bei der Prävention. Mehrere Studien haben gezeigt, dass die Fluoridfreisetzung von Glasionomerzementen das Zahngewebe remineralisieren und so Sekundärkaries verhindern kann (Eichmiller 1998; Mount 1999). Ein weiterer Nachteil der Applikation eines Oberflächencoatings ist die Reduzierung dieser Fluoridfreisetzung (Rodrigues Garcia 1995; Hattab 2001). Allerdings hängt die verringerte Fluoridfreisetzung von Art und Typus des Coatings ab: Aus Harz bestehende Coatings beeinträchtigen sie mehr als konventionelle Decklacke. Wenn man davon ausgeht, dass die Ionenfreisetzung von Glasionomerzementen mit dem Wasseraustausch zusammenhängt, dieser aber durch das Coating limitiert wird, ist ersichtlich, dass auch die Menge freigesetzten Fluorids durch den Coatingüberzug reduziert wird (Lohbauer 2011).

Neben diesen zahlreichen Nachteilen weisen Oberflächenschutzlacke einige wenige Vorteile auf: Sie zeigen eine erhöhte Biegefestigkeit, die nicht in klinischen Studien, sondern nur in Laborstudien nachgewiesen wurden, und schützen vor Verfärbungen durch Nahrungsmittel (Hotta 1992). Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist, dass Coatings in der Lage sind, offene Oberflächenporen zu versiegeln und Oberflächenrisse und Rauigkeiten zu glätten. Daraus resultiert neben einer glatteren Oberfläche und damit ansprechenderen Ästhetik (Lohbauer 2011) eine Verhinderung des fortschreitenden Risswachstums und eine verbesserte Biegefestigkeit. Leider hat das keinen positiven Einfluss auf das Verschleißverhalten. Das Oberflächencoating G-Coat Plus verbessert auch die Randbeständigkeit und reduziert so Mikroundichtigkeiten bei Klasse V Restaurationen (Magni 2008).

Eine weitere mögliche Erklärung für das bescheidene Abschneiden der gecoateten Materialien ist der Füllergehalt des Coatings: Die abradierten Füllkörper des Coatings landen nach Abrieb von der

Glasionomerzementoberfläche im abrasiven Hirsemedium und wirken möglicherweise zusätzlich zu den Hirsepartikel abrasiv und verstärken so den Verschleiß. Allerdings dürften die auf den Rädern vorhandenen, übrigen, nicht gecoateten Materialien entsprechend in Mitleidenschaft gezogen werden. Bei den Rädern, die ausschließlich mit Gc Equia mit und ohne G-Coat Plus belegt waren, schnitt jedoch das gecoatete Gc Equia wesentlich schlechter ab als das ungecoatete Gc Equia. Dies dürfte die zuletzt genannte Erklärung ausschließen.

Zu 3.)

Nachdem die Ergebnisse für die gecoateten Materialien so negativ ausgefallen waren, sollte untersucht werden, ob eine verlängerte Lagerungszeit in destilliertem Wasser die chemische Reifung und Aushärtung der Glasionomerzemente begünstigt und zu besseren Resultaten bezüglich der Verschleißfestigkeit führt. Bis auf Ketac Molar zeigten alle getesteten Materialien deutlich schlechtere Verschleißergebnisse nach Lagerung für vier Wochen als nach nur 24-stündiger Lagerung. Der Verschleiß nach 200.000 Zyklen lag bei Ketac Molar bei verlängerter Lagerung bei 65,58 μm , genauso hoch wie bei den Rädern, die nur für 24 Stunden gelagert wurden. Aber die Ergebnisse der anderen Materialien, die für vier Wochen gelagert waren, unterschieden sich signifikant von den Ergebnissen, die nach 24 Stunden Lagerung erzielt wurden.

Dies widerspricht unter anderem den Ergebnissen der Studie von Bonifacio: Hier sank der Verschleiß signifikant mit der Lagerungszeit (Bonifacio 2009). Auch in der Studie von De Gee (1996) zeigten alle verwendeten Glasionomerzemente anfangs hohe Verschleißraten, die nach einjähriger Lagerung signifikant abnahmen. De Gee begründete die Verbesserung der Verschleißfestigkeit mit dem Fortdauern der Säure-Base-Reaktion (De Gee

1996). In einer Studie von Bagheri führte die Lagerung des Zements in Wasser von 48 Stunden bis zu acht Wochen zu einem Abfall der Biegefestigkeit (Bagheri 2010).

Somit stellt sich die Frage, wieso in dieser Studie durch die vierwöchige Lagerungszeit die Verschleißfestigkeit nicht verbessert wurde. Mögliche Erklärungen für diese Abnahme der Verschleißfestigkeit mit der Alterung sind die Wasseraufnahme, die Auswaschung von Komponenten der Glasionomerezemente und Wasserplastifizierungseffekte (Musanje 2001). Das in Glasionomerezementen enthaltene Wasser spielt eine wichtige Rolle bei der Abbindereaktion und der Struktur. Das Wasser ist verantwortlich für den Transport der Calcium- und Aluminiumionen, die mit der Polyacrylsäure reagieren, so dass die Polyacrylatmatrix entsteht. Konventionelle Glasionomerezemente sind schwer zu handhaben, da sie sowohl zur Feuchtigkeitsaufnahme während der frühen Abbindereaktion als auch zur Austrocknung während des Aushärtungsprozesses neigen. Aufgrund ihrer Hydrogelstruktur verläuft bei konventionellen Glasionomerezementen die Wasseraufnahme sehr schnell, große Mikroporen können durch Stresskonzentration zu einer erheblichen Abnahme von Elastizität und Stärke führen (Kerby 1992). Musanje behauptet, dass die Wasserabsorption plastifizierende Wirkung hat, so die Quervernetzungen schwächt und gleichzeitig die Volumenreaktion des originalen Glases, das härter und steifer als die Säure-Base-Reaktionsprodukte ist, verringert (Musanje 2001). Die derart durch den Alterungsprozess reduzierte Bruchfestigkeit der Glasionomerezemente könnte zur Verringerung der Verschleißfestigkeit führen. Da zwischen Biegefestigkeit und Langzeitverschleiß ein starker Erklärungszusammenhang besteht, kann der Langzeitverschleiß möglicherweise über die Biegefestigkeit prognostiziert werden (Xie 2000). Wenn durch die verlängerte Lagerung die Frakturfestigkeit reduziert wird, könnte dies auch in einer herabgesetzten Verschleißfestigkeit resultieren.

Letzten Endes ist es sehr schwierig, die Abnahme der Verschleißfestigkeit zu begründen. Der Wechsel von durch Brüchigkeit verursachtem Versagen zu durch Plastifizierung induziertem Versagen könnte ebenso verantwortlich sein wie die verzögerte Polymerisation oder die stressverursachte Entspannung bei der Abbindereaktion.

Die Funktion des Coatings als Barriere gegenüber dem Ionenaustausch oder der Wasseraufnahme über einen längeren Zeitraum könnte das schlechte Abschneiden der gecoateten Materialien erklären: Durch Ausbleiben einer optimalen Maturation bleibt das Material weicher und wird schneller abradert (Kato 2008). Möglicherweise werden durch Quellung der Coatings, welches auf der Referenzebene persistiert, falsch hohe Verschleißwerte erzielt. Eine verlängerte Lagerungszeit in destilliertem Wasser führt womöglich zu einer vermehrten Wasserpenetration und Absorption durch den Zement und verursacht lokalisierte Auflösung und Schwund der Ionen, was wiederum sicher die physikalischen Eigenschaften verschlechtert (Cattani-Lorente 1999). Bereits in der Studie von Cattani-Lorente konnte gezeigt werden, dass in Wasser vollständig eingetauchte oder feucht gelagerte Materialproben stärker plastifizierten als trockene Proben und stärker deformiert wurden. Cattani-Lorente bewies, dass bereits nach 24 Stunden Wasser einen Millimeter tief in die Materialproben eindrang und nach drei Monaten den Kern der Probe erreicht hatte. Die führt zu einer Abnahme der mechanischen Stärke und Härte.

Yip (2005) untersuchte den Effekt von künstlichem Speichel auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Glasionerzementen mit Hilfe der FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Die Studie zeigte, dass mit zunehmender Einwirkzeit des künstlichen Speichels Oberflächenrauigkeiten und chemische Veränderungen zunahm. Für den getesteten Glasionerzement Fuji IX Fast konnte bewiesen werden, dass die Stärke des Verbundes innerhalb des Materials abnahm, wenn die Probe in

künstlichen Speichel eingetaucht wurde. Dies galt jedoch nicht für Ketac Molar Aplicap, hier war die Zunahme der Oberflächenrauigkeiten und der chemischen Veränderungen am geringsten. (Yip 2005). Dies korreliert mit den Ergebnissen dieser Studie und könnte das unterschiedliche Abschneiden dieser beiden Materialien erklären. Es wurde bereits berichtet, dass Speichel signifikant zu einem Ansteigen der Oberflächenhärte von Fuji IX GP führt, womöglich verursacht durch einen erhöhten Ionenaustausch zwischen Speichel und Oberfläche des Zements. Das in dieser Studie verwendete destillierte Wasser schließt diesen Ionenaustausch aus, dieser würde auch durch das Coating verhindert. Damit fehlen die für die Maturation bedeutenden Ionen. Okada (2001) verglich den Effekt von destilliertem Wasser und menschlichen Speichel auf die Oberflächenhärte von Fuji IX GP. Es stellte sich heraus, dass die Vickers-Härte unter beiden Lagerungsbedingungen mit der Zeit anstieg, dass dieser Anstieg aber wesentlich höher bei Lagerung im Speichel als im Wasser war (Okada 2001).

Auch der osmotische Druck kann eine Rolle spielen, denn die Acrylpolymeren in der Hydrogelmatrix absorbieren in destilliertem Wasser mehr Flüssigkeit als im Speichel (Okada 2001). Die Oberflächenhärte wird beeinflusst von der aufgenommenen Wassermenge, je größer diese Aufnahme, desto schwächer ist das gequollene Hydrogel. Nicholson (1997) bewies, dass in destilliertem Wasser die Wasseraufnahme größer ist als in Salzlösung (Nicholson 1997). Dies sind mögliche Erklärungen dafür, warum eine verlängerte Lagerung in destilliertem Wasser zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führt.

Da in dieser Studie die Räder ausschließlich in destilliertem Wasser gelagert wurden, sollte in zukünftigen Studien der Einfluss der Lagerung in menschlichem Speichel auf die Verschleißfestigkeit untersucht und mit destilliertem Wasser verglichen werden.

6. 5. Diskussion des tribologischen Aspektes

Die ACTA-Abrasionsmaschine gilt heute als internationaler Standard zur Simulation des Nahrungsabriebs (De Gee 1986). Die hohe Korrelation mit klinischen Daten ermöglicht eine schnelle Prognose zur Drei-Körper-Verschleißfestigkeit von neuen Materialien. Die Demastikation von Materialien im kontaktpunktfreien Bereich (CFA= Contact Free Area), die nicht durch den Kontakt mit dem Antagonisten, sondern mit der Nahrung charakterisiert ist, gilt als Drei-Körper-Verschleiß. Durch die Dauerbelastung und das weiche Abrasivmedium entspricht das Verfahren einem sogenannten matrixorientiertem Ermüdungstest. Der Werkstoff versagt innerhalb der Matrix (Krämer 1997).

Verschleiß ist eine Systemeigenschaft, keine Materialeigenschaft. Es ist ein natürlicher Prozess, der auftritt, wenn zwei oder mehrere Oberflächen sich in Kontakt zu einander bewegen (Zum Gahr 1987), das Ergebnis einer vielschichtigen Interaktion der Bestandteile eines tribologischen System (Czichos 1992). Die Kinematik der ACTA-Maschine ist durch einen rollenden und gleitenden Kontakt zwischen zwei Zylindern charakterisiert, dieses Rollen und Gleiten beim Kontakt zwischen zwei festen Oberflächen entspricht einer rotierenden Bewegung, die einer Translationsbewegung überlagert wurde (Zum Gahr 1987; Bauer 1996 b). Der Verschleiß der Testmaterialien wird beeinflusst vom abrasiven Medium, von der Oberflächenqualität der Proben, der Last, dem Verhältnis von Roll- und Gleitbewegung und den mechanischen Eigenschaften der sich berührenden Materialien (Zum Gahr 1987). Das tribologische Modell teilt den Verschleiß in Zwei- oder Drei-Körper-Verschleiß ein, abhängig vom Grenzflächenelement: Beim Drei-Körper-Verschleiß sind zwischen den festen Oberflächen abrasive Bestandteile zwischen den gegenüberliegenden Oberflächen eingeschlossen, beim Zwei-Körper-Verschleiß befinden sich keine Teilchen in der Kontaktzone (Kunzelmann 1996 a).

Die Verschleißmechanismen werden nach De Gee in drei Klassen eingeteilt:

Abrasion, Erosion und Oberflächenermüdung (De Gee 1994). Die Tribologie beschreibt die Abrasion als das Entfernen von Oberflächenmaterial durch abrasive Unebenheiten oder Partikel, deren Material härter ist als die Testoberfläche (Mair 1992). Die härteren Partikel werden in die weichere Probenoberfläche gepresst, es kommt zu einer plastischen Bewegung um die Teilchen herum und, sobald dies durch eine Tangentialbewegung überlagert wird, trägt die härtere Oberfläche das weichere Material ab, durch das Zusammenwirken von Mikrofurchung, Mikroschneidung und Mikrorissbildung (Zum Gahr 1987).

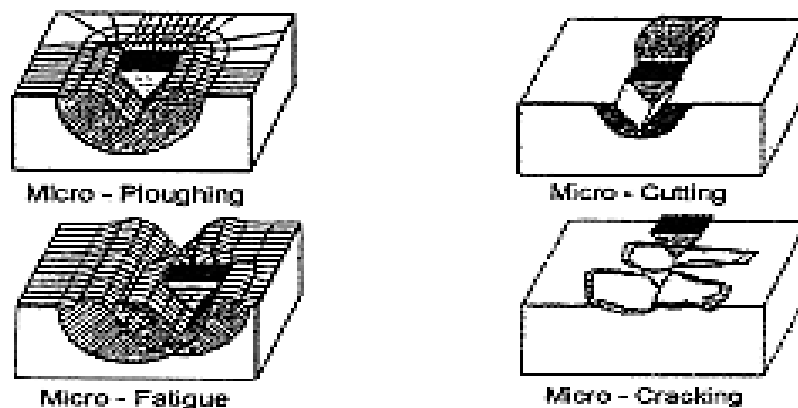


Abb.28 Microvorgänge beim Verschleiß durch Abrasion (Zum Gahr1987)

Ermüdungsverschleiß entsteht als Folge der Formation und Ausbreitung von Mikrorissbildung unter der Oberfläche bei der Bewegung von zwei Oberflächen unter dynamischer Belastung (Mair 1992).

Während der 200.000 Zyklen werden die abrasiven Hirsebreipartikel zwischen den sich berührenden Oberflächen zerrieben und das abrasive Medium nimmt

nach und nach die Eigenschaften einer viskösen Flüssigkeit an (Bauer 1996 b). Dies führt zu geringerem direktem Kontakt zwischen den Unebenheiten und kann auch die Stärke der entstandenen Bindungen in der Matrix des Glasionomermzements beeinträchtigen. Allerdings ist der lokale Druck in der Kontaktzone der gegenüberliegenden Oberflächen aufgrund der kleinen korrespondierenden Flächen sehr hoch. Das dazwischen liegende Gleitmittel wird durch diesen Druck zu einem noch dünneren Film komprimiert, was unter der Materialoberfläche zu Abscherungen führt, wenn der Hirsebrei durch die Kontaktzone gedrückt wird. In der Folge entstehen lokale plastische Verformungen, Veränderungen in der Mikrostruktur und letztendlich beginnen sich Risse zu bilden und zu vergrößern (De Gee 1994). Nach De Gee (1994) tritt dieses Phänomen in der ACTA-Maschine erst ab einer Anpresskraft von deutlich über 15 N auf, etwa ab einer Kraft von 50 N. Dagegen ist das dominierende Verschleißmuster auch bei einer Anpresskraft von 15 N nach Kunzelmann die Oberflächenermüdung (Kunzelmann 1996 b). Diese wird von einer erosiven Komponente überlagert. Aufgrund der Strömungsverhältnisse entsteht bei Rotation der ACTA-Räder mit einem Slip-Wert von 15 % zwischen diesen ein keilförmiger Spalt mit einer distalen Öffnung von ca. 7 μm (Grünwald 2001; Büttinghaus 2003).

Die Ausgangsgröße der Hirseteilchen beeinflusst die Ermüdung: Wenn der Abstand der Radflächen kleiner ist als die Größe der Hirsepartikel kommt es über diese Partikel zur Einwirkung von Scherkräften auf die Probenoberfläche, die dadurch bewirkte lokale Ermüdung an der Oberfläche und der Strömungverschleiß exponiert die Füllkörper unterschiedlicher Größe an der Oberfläche. Unterschiedliche Füllkörpergrößen leiten unterschiedliche Tangentialkräfte unter die Oberfläche. Ermüdungsbeanspruchung und hydrodynamische Schmierung addieren sich dazu. Die Hirsepartikel werden schneller verschlissen und feiner gemahlen (Grünwald 2001; Büttinghaus 2003). Wenn sie kleiner als die Spaltbreite von 7 μm werden, beeinflusst die veränderte

Fluiddynamik an der Oberfläche der Probe in Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul die Hertzschen Spannungsfelder in der Probentiefe und fördert dadurch die Entstehung von Mikrorissen (Grünwald 2001; Büttinghaus 2003).

Eine weitere Verschleißkomponente ist die Erosion. Der erosive Verschleiß resultiert aus der Auswirkung von Partikeln oder Flüssigkeit unter Druck (Pugh 1973; Tilly 1979). Die Erosion an der Oberfläche wird in der ACTA-Maschine durch den Anpressdruck, die Scherbelastung und die Filmdicke des Hirsemediums bestimmt (De Gee 1994). Der zwischen die beiden Mantelflächen gepresste Hirsebrei bildet eine zweite Oberfläche, die harten Teilchen verformen die weichere Oberfläche. Der Übergang von Erosion zur Abrasion verläuft fließend (Büttinghaus 2003).

Aufgrund der unterschiedlichen Form der abrasiven Teilchen in der Flüssigkeit kommt es vor und zwischen den Kontaktlinien auch zu Erosionen. Die abrasiven Teilchen greifen die Materialoberfläche in verschiedenen Winkeln an und erzeugen so kleine Krater mit gewölbten Rändern (Kunzelmann 2003). Diese Aufwerfungen werden von anderen abrasiven Partikel, die gleichzeitig und hintereinander aufprallen, abgetragen (Hutchings 1992).

Neben der beschriebenen Materialermüdung und Abnutzung führt auch der Gleitkontakt zu Materialverlust. Der dünne Nahrungsfilm kann aufgrund der hohen mikroskopischen Oberflächenrauheit der Glasionomorzemente nicht verhindern, dass Unebenheiten in Kontakt kommen, was zu großen, lokalen Drücken zwischen den Kontaktpunkten führt und damit zu einer plastisch verformten Zone um diese Kontaktpunkte (Kunzelmann 2003). Dadurch entwickeln sich in einem örtlich begrenztem Bereich nahe der Oberfläche Abscherungskräfte, die zu Rissen und deren Ausbreitung während der Zyklen führen (De Gee 1986; Zum Gahr 1987; Pallav 1993; Bauer 1996 b).

Um den Verschleiß der brüchigen Glasionomorzemente zu analysieren, ist es

wichtig, die Materialzusammensetzung zu betrachten. Wesentliche Informationen bezüglich der genauen Füllkörpergröße, Füllkörpergehalt und Matrixzusammensetzung sind seitens der Hersteller nicht verfügbar. Daher müssen die Glasionomerezemente verallgemeinert als Gemische aus Füllerpartikeln und verschiedenen Matrices betrachtet werden. Matrixverschleiß, Füllerverschleiß, Füllerrückzug oder die Ablösung von größeren Verschleißpartikeln aufgrund von Delaminierung sind die Hauptursachen für den Verschleiß dieser Gemische (Kunzelmann 1996 b). In Relation der angewandten Kraft F zur belasteten Oberfläche A wird durch die Kraft des Antagonisten Druck auf die Glasionomerezementoberfläche erzeugt, was unter der belasteten Oberfläche ein Hertzsches Spannungsfeld erzeugt, in dem sich die Kraft verteilt. Während der wiederholten Zyklen werden die Testmaterialien unter dem Druck des Antagonisten elastisch und plastisch verformt. In den deformierten Materialien nimmt der Stress zu; sobald die angewandte Belastung die Materialstärke übersteigt, entstehen Lücken oder Risse. Die Risse entstehen entweder an der Materialoberfläche (vertikale Risse) oder in der Zone der größten Hertzsches Belastung unter der Materialoberfläche (horizontale Risse). Die Risse vergrößern sich bis Verschleißpartikel entstehen. Die Materialeigenschaften (Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Eigenschaften von Füllerpartikeln und Matrix) bestimmen die Geschwindigkeit, mit der Risse entstehen und sich vergrößern. Materialien mit hohem Elastizitätsmodul haben ihr Hertzsches Belastungsmaximum in der Nähe der Oberfläche, solche mit geringem Elastizitätsmodul dagegen tiefer im Material (Kunzelmann 1996 b).

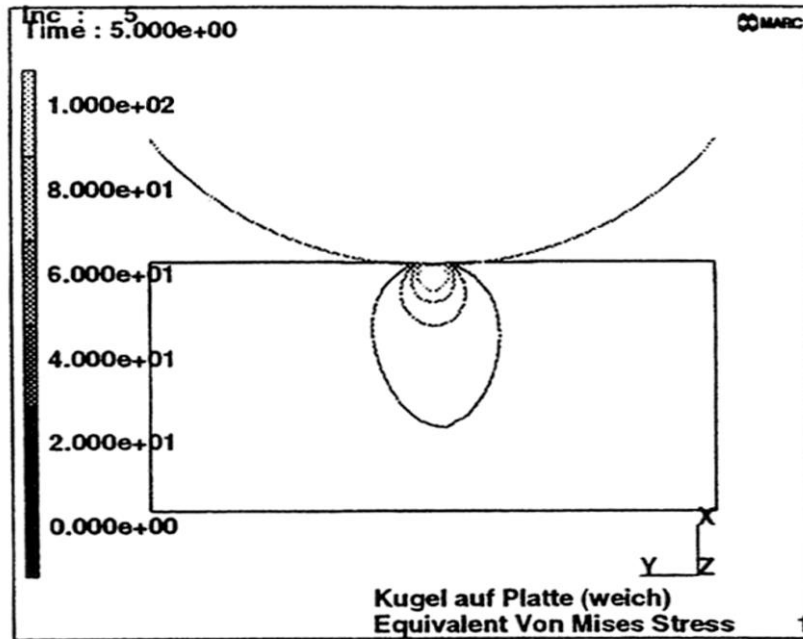


Abb. 29 Beschreibung eines Hertzschen Belastungsfeldes (Kunzelmann 1996 b)

Der Ermüdungsverschleiß lässt bei Materialien mit unterschiedlichem Elastizitätsmodul der Matrices, aber identischem Füller, unterschiedlich große Verschleißpartikel entstehen, ein niedrigeres Elastizitätsmodul führt zu größeren Partikeln. Die Entstehungsgeschwindigkeit der Verschleißpartikel ist ebenfalls unterschiedlich (Kunzelmann 1996 b).

Wie bereits erläutert führt die zyklische Beanspruchung zu Mikrorissen in der Oberfläche, die sich ausbreiten und zu Rissfragmenten führen (Kunzelmann 1996 a). Die Theorie von Suh (1986) sieht als Ursache für den Verschleiß die Zerrüttung der Oberfläche unter Kontakttrieb, die zur Ablätterung von großen Verschleißpartikeln führt (sog. delamination wear) (Suh 1986). Kunzelmann (1996 a) sieht in dieser Theorie einen Teilaspekt der Oberflächenzerrüttung durch Mikroermüdung. Die zugrunde liegenden Mikromechanismen können durch elastische und plastische Materialverformung unter zyklischer Belastung gedeutet werden (Kunzelmann 1996 a). Es können sich vertikale und parallel zur

Oberfläche verlaufende Risse bilden, abhängig von Material und Prüfbedingungen. Wenn die Belastung der auf die Oberfläche einwirkenden Scherkräfte größer ist als die Zugfestigkeit des Materials, entstehen, abhängig vom Elastizitätsmodul, vertikale Risse. Große Unterschiede zwischen den Elastizitätsmoduli von Matrix und Füllkörper erzeugen bei Scherbelastung sich verändernde Zug- und Druckspannungen um die Füllkörper und dadurch parallel zur Oberfläche verlaufende Risse (Suh 1986; Kunzelmann 1996 a).

Die Matrix kann diese Spannungen plastisch ausgleichen und den Verschleiß verhindern. Das Kompensationsvermögen und die Zugfestigkeit der Matrix werden durch repetitive Druck- und Zugspannungen überlastet. Dadurch kommt es zur Bildung von Mikro-Hohlräumen (Voidnucleation), abhängig vom Elastizitätsmodul in unterschiedlicher Tiefe, die sich bei Belastung vergrößern (sog. crack propagation) (Kunzelmann 1996 a). Ursächlich für das Fortschreiten des Risswachstums sind die Hertzischen Spannungsfelder mit ihren Maxima in einer bestimmten Materialtiefe (Kunzelmann 1996 a; Büttinghaus 2003). Die Mikrodefekte unter der Oberfläche vergrößern und vereinigen sich und verbinden sich mit den vertikalen Rissen. So entstehen lamellenförmige Verschleißpartikel (sog. wear sheets). Die Größe der Verschleißpartikel ist abhängig vom Elastizitätsmodul des Materials, ein hohes führt zu kleinen Verschleißpartikeln und kleinen Oberflächendefekten, ein kleines Elastizitätsmodul führt zu großen Verschleißpartikeln und großen Mikrodefekten (Kunzelmann 1996 a; Büttinghaus 2003).

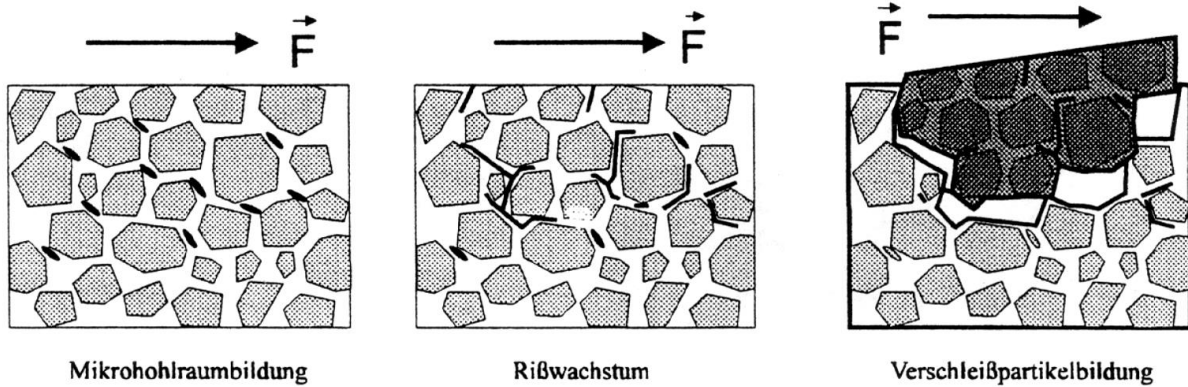


Abb. 30 Schematische Darstellung der Delaminationstheorie nach Suh (Suh 1986)

Das Versagen der Glasionomerezemente erfolgt in zwei aufeinander folgenden Schritten: Anstoß und Keimbildung für Mikrorisse und Mikrohohlräume gefolgt von Ausbreitung und Hohlraumvergrößerung. Das zweiphasige Versagen der Glasionomerezemente wird getragen von der Unverträglichkeit von hartem Glas und weicher, brüchiger Salzmatrix (Kunzelmann 2003).

Das Verhältnis von Matrix und Füllkörper bei Füllwerkstoffen und die Schutzfunktion der Füllkörper gegen den Verschleiß der weichen Matrix durch ein abrasives Medium, die „Matrix-Schutz-Theorie“, wurde bereits von Jorgensen (1978, 1979, 1980, 1982) postuliert und von Bayne (1992) wiederholt. Diese besagt, dass bei Verringerung des Abstandes zwischen den Füllkörpern die dazwischen liegende Matrix geschützt und nicht verschlissen und somit der Verschleiß im kontaktfreien Bereich („contact free area“) vermindert wird. Durch kleine Füllkörper und ein großes Volumen an Füllkörpern lässt sich dies erreichen (Jorgensen 1978; Jorgensen 1979; Jorgensen 1980; Jorgensen 1982; Bayne 1992).

Yuasa (1990) hingegen betont den Zusammenhang zwischen Füllkörpergröße und Größe der abrasiven Partikel beim Drei-Körper-Verschleiß: Sind die Füllkörperpartikel kleiner als die abrasiven Partikel, bestimmt nur die Matrix den Verschleiß. Sind die Füllkörperpartikel jedoch größer als die abrasiven

Partikel, kommt es zu einem matrixprotektiven Effekt und die Füllkörper bestimmen den nun verminderten Verschleiß (Yuasa 1990).

Die größeren Füllkörper verhindern, dass die Abrasionspartikel tiefer, als es ihr größter Durchmesser zulässt, in die Matrix gelangen. Dies gilt allerdings nur, wenn die Partikeldichte keine großen Matrixoberflächen erlaubt, also bei hohen Füllkörperanteilen. Ist der Füllkörper jedoch kleiner als der Abrasionspartikel, wirkt er nicht matrixprotektiv. Er wird zusammen mit der Matrix herausgeschlagen (Hutchings 1992; Kunzelmann 1996 a).

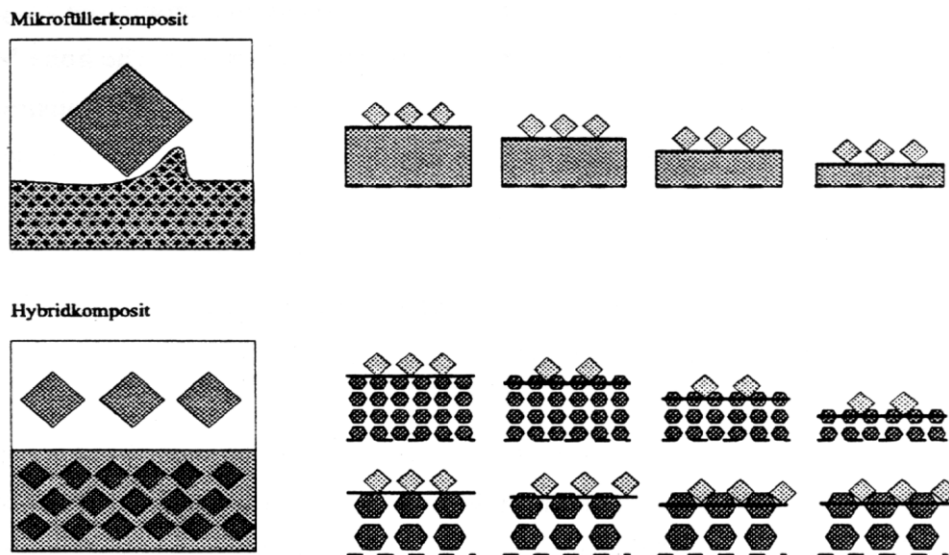


Abb. 31 Schematische Darstellung des matrixprotektiven Effekts – Beziehung Füllkörper und abrasive Partikel (Yuasa 1990)

Da beim Drei-Körper-Verschleiß die weichen, abrasiven Teilchen die schwächere Matrix abnutzen, bis die Glasteilchen herausgerissen werden, verringert eine zunehmende Menge kleiner Glaspartikel den freien Matrixraum zwischen ihnen, wodurch die Matrix weniger verschleißanfällig wird. Allerdings verbessern die Glaspartikel die Verschleißigenschaften nur bei gleichmäßiger Verteilung ohne jegliche Agglomeration, starkem Matrix-Glaskörper-Verbund

und bei angemessener Festigkeit der Matrix selbst. Außerdem sollte der Volumenanteil der spröden Bestandteile nicht beliebig erhöht werden, da er die Formbarkeit des Materials erheblich verringert und Mikrorisse und Abblätterung unter Belastung begünstigen kann (Kunzelmann 2003).

7. Zusammenfassung

Die Verschleißfestigkeit zählt neben der Fraktur- und Biegefestigkeit zu den bedeutenden Eigenschaften für den Langzeiterfolg von Füllungswerkstoffen. Zahlreiche Firmen sind daher permanent um die Verbesserung der Füllungsmaterialien bemüht. In dieser Arbeit wurde die Verschleißfestigkeit von einem neu auf dem Markt erhältlichen, modifiziertem Glasionomerzement Chemfil Rock von der Firma Dentsply im Vergleich zu bereits in der Praxis bewährten Glasionomerzementen untersucht. Beim Glasionomerzement Chemfil Rock wurden der Polyacrylsäure Anteile von Itakonsäure hinzugefügt und die Füllstofftechnologie durch eine Zinkmodifikation verändert (Dentsply 2010). Des Weiteren wurde in dieser Arbeit getestet, ob sich die Verschleißfestigkeit von Glasionomerzementen durch das Auftragen von Oberflächenschutzlacken, sog. Coatings, erhöhen lässt und ob Coatings die Verschleißfestigkeit durch eine Verbesserung der Maturation der Glasionomerzemente oder durch einen erhöhten Schutz gegenüber Abrasion steigern. Da das Coating während der Demastikation zügig von der Oberfläche entfernt wird, wurde in dieser Studie neben der antiabrasiven Wirkung des Coatings auch der Einfluß des Coatings auf den darunterliegenden Zement untersucht, nachdem dieses von der Oberfläche entfernt worden war. Hierfür wurden zwei Coatings verwendet: G-Coat-Plus von Gc Corporation und Ketac Glaze von der Firma 3M Espe. Gc Corporation verspricht durch homogene Disperion der Nanopartikel im Coating G-Coat Plus eine erhöhte Abriebfestigkeit (Gc Europe 2012).

Die Verschleißprüfung der Materialproben wurde in der ACTA-Maschine der (Firma Willytec, München) als Drei-Körper-Verschleiß durchgeführt, die als internationaler Standard gilt (De Gee 1994). Um den Einfluss der verbesserten Maturation zu prüfen, wurde die Lagerung der Räder variiert (24 Stunden versus vier Wochen). Um eine detaillierte Verschleißanalyse zu erhalten, wurde auch die Verschleißentwicklung untersucht. Alle Proben wurden nach der

Verschleißprüfung mit einem neuen, optischen 3-dimensionalen LED-Scanner mit konfokalem Sensor zur optischen Abtastung der Materialoberfläche und Evaluierung des Materialverlustes an der Probenoberfläche vermessen und die Daten anschließend mit dem Programm Match 3D ausgewertet. Um die mikromorphologischen Verschleißmechanismen zu verstehen, wurden im Anschluss Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellt.

Die Verschleißfestigkeit des Glasionomerzements Chemfil Rock profitierte nicht durch die veränderte Füllstoff- und Polymertechnologie, denn dieser Glasionomerzement erreichte mit Abstand die höchsten Verschleißwerte. Die von der Firma Dentsply mit hohem Werbeaufwand angepriesenen, angeblich überlegenen Eigenschaften von Chemfil Rock konnten nicht nur nicht bestätigt werden, im Gegenteil, im Vergleich zu den bewährten, hochviskösen Glasionomerzementen Ketac Molar, Ionofil und Gc Equia belegte Chemfil Rock den letzten Platz. Die von Zoergiebel (2012) festgestellte höhere Biegefestigkeit von Chemfil Rock, die eine geringere Frakturanfälligkeit in den Zahnkavitäten bedingt, muss daher in vivo abgewogen werden gegen die deutlich schlechtere Verschleißfestigkeit.

Die in der Literatur beschriebene deutliche Verbesserung der Biegefestigkeit von Glasionomerzementen durch die Applikation von Coatings wird in dieser Studie nicht von einer Verbesserung der Verschleißfestigkeit begleitet, im Gegenteil, es wurden überraschenderweise höhere Verschleißwerte im Vergleich zu den nicht gecoateten Materialien gemessen.

Nachdem das Coating von der Oberfläche abradiert wurde, hatte es keinen positiven Effekt auf den darunterliegenden Glasionomerzement. Auch eine verlängerte Lagerungszeit verbesserte die Materialeigenschaften nicht. Jedoch zeigten die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop, dass das Coating den Glasionomerzement versiegelt, was die Verbesserung der Biegefestigkeit erklären könnte.

Das Coating bildet möglicherweise eine Barriere gegenüber dem für die Maturation bedeutenden Ionenaustausch, was für das schlechte Abschneiden der Abrasionsfestigkeit verantwortlich sein könnte. Da diese Oberflächencoatings jedoch schnell von der Oberfläche der Glasionomermemente abradiert werden, verursachen sie möglicherweise keine Schäden, doch sollte der Wirkungsmechanismus differenziert betrachtet werden. Die Behauptungen der Werbekampagnen der Industrie sind interessengesteuert und sollten revidiert werden.

8. Literaturverzeichnis

Abesi, F. S., Sadat, H. J., Kheirollahi, H.: In vitro wear of Ionofil Molar AC quick glass-ionomer cement. *Indian J Dent Res* 22(5), 731 (2011)

American Dental Association: Using glass ionomers. Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. *J Am Dent Assoc* 121, 181-188 (1990)

Bagheri, R., Azar, M. R., Tyas, M. J., Burrow, M. F.: The effect of aging on the fracture toughness of esthetic restorative materials. *Am J Dent* 23(3), 142-146 (2010)

Bailey, W. F., Rice, S. L.: Comparative sliding-wear behavior of a dental amalgam and a composite restorative as a function of contact stress. *J Dent Res* 60(3), 731-732 (1981)

Bapna, M. S., Gadia, C. M., Drummond, J. L.: Effects of aging and cyclic loading on the mechanical properties of glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 110(4), 330-334 (2002)

Bauer, C. M., Kunzelmann, K. -H., Hickel, R.: Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen und Ormoceren. *Dtsch Zahnärztl Z* 50, 635-638 (1995)

Bauer, C. M., Kunzelmann, K. -H., Hickel, R.: Silikophosphat- und Glasionomerzemente - eine Amalgamalternative? *Dtsch Zahnärztl Z* 51, 339-341 (1996 a)

Bauer, C. M., Kunzelmann, K. -H., Hickel, R.: Wear characteristics of Dental Restorative Materials in a Three-Body-Wear Test. Oral presentation at the 74th general session of the IADR. San Francisco, American Academy for Dental Research (1996 b)

Bayne, S. C., Taylor, D. F., Heymann, H. O.: Protection hypothesis for composite wear. *Dent Mater* 8, 305-309 (1992)

Bayne, S. C., Taylor, D. F.: Dental Materials. In: *The Art and Science of Operative Dentistry*. Sturdevant, C. M., Roberson, T. M., Heymann H.O., Sturdevant J. R., Eds., 3rd ed. CV Mosby Co., St. Louis, 260-261 (1995)

Bayne, S. C., Taylor, D. F., Rekow, E. D., Wilder, A. D., Heymann, H. O.: Confirmation of Leinfelder clinical wear standards. *Dent Mater* 10(1), 11-18 (1994)

- Billington, R. W., Williams, J. A., Pearson, G. J.:* Ion processes in glass ionomer cements. *J Dent* 34(8), 544-555 (2006)
- Bonifacio, C. C., Kleverlaan, C. J., Raggio, D. P., Werner, A., De Carvalho, R. C., Van Amerongen, W. E.:* Physical-mechanical properties of glass ionomer cements indicated for atraumatic restorative treatment. *Aust Dent J* 54(3), 233-237 (2009)
- Bonifacio, C. C., Werner, A., Kleverlaan, C. J.:* Coating glass-ionomer cements with a nanofilled resin. *Acta Odontol Scand* 70(6), 471-477 (2012)
- Boyd, D., Towler, M. R.:* The processing, mechanical properties and bioactivity of zinc based glass ionomer cements. *J Mat Sci* 16(9), 843-850 (2005)
- Braem, M., Finger, W., Van Doren, V. E., Lambrechts, P., Vanherle, G.:* Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater* 5(5), 346-348 (1989)
- Brito, C. R., Velasco, L. G., Bonini, G. A., Imparato, J. C., Raggio, D. P.:* Glass ionomer cement hardness after different materials for surface protection. *J Biomed Mater Res* 93(1), 243-246 (2010)
- Büttinghaus, F.:* Dreikörperverschleiß und Oberflächenermüdung von Kompositfüllungswerkstoffen. Dissertation Zahnmedizin, München (2003)
- Calais, J. G., Soderholm, K. J.:* Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *J Dent Res* 67(5), 836-840 (1988)
- Cattani-Lorente, M. A., Dupuis, V., Moya, F., Payan, J., Meyer, J. M.:* Comparative study of the physical properties of a polyacid-modified composite resin and a resin-modified glass ionomer cement. *Dent Mater* 15(1), 21-32 (1999)
- Chung, K. H.:* The properties of metal-reinforced glass ionomer materials. *J Oral Rehabil* 20(1), 79-87 (1993)
- Crisp, S., Wilson, A. D.:* Reactions in glass ionomer cements: III. The precipitation reaction. *J Dent Res* 53(6), 1420-1424 (1974)
- Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.:* Characterization of glass-ionomer cements. 1. Long term hardness and compressive strength. *J Dent* 4(4), 162-166 (1976 a)

- Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.:* Characterization of glass-ionomer cements. 2. Effect of the powder: liquid ratio on the physical properties. *J Dent* 4(6), 287-290 (1976 b)
- Crisp, S., Wilson, A. D.:* Reactions in glass ionomer cements: V. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid. *J Dent Res* 55(6), 1023-1031 (1976 c)
- Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.:* Characterization of glass-ionomer cements. 3. Effect of polyacid concentration on the physical properties. *J Dent* 5(1), 51-56 (1977)
- Culbertson, B. M.:* Glass-ionomer dental restoratives. *Prog Polym Sci* 26, 577-604 (2001)
- Czichos, H., Habig, K. -H.:* Tribologie Handbuch, Reibung und Verschleiß. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1992)
- Darling, M., Hill, R.:* Novel polyalkenoate (glass-ionomer) dental cements based on zinc silicate glasses. *Biomaterials* 15(4), 299-306 (1994)
- Davidson, C. L.:* Advances in glass-ionomer cements. *J Appl Oral Sci* 14, 3-9 (2006)
- De Gee, A. J., Pallav, P., Davidson, C. L.:* Effect of Abrasion Medium on Wear of Stress-bearing Composites and Amalgam in vitro. *J Dent Res* 65(5), 654-658 (1986)
- De Gee, A. J., Pallav, P., Werner, A., Davidson, C. L.:* Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. *Dent Mater* 6(4), 266-270 (1990)
- De Gee, A. J., Pallav, P.:* Occlusal wear simulation with the ACTA wear machine. *J Dent* 1(22), 21 -27 (1994)
- De Gee, A. J., Van Duinen, R. N. B., Werner, A., Davidson, C. L.:* Early and Long-term Wear of Conventional and Resin-modified Glass Ionomers. *J Dent Res* 75(8), 1613-1619 (1996)
- DeLong, R., Douglas, W. H.:* Development of an Artificial Oral Environment for the Testing of Dental Restoratives: Bi-axial Force and Movement Control. *J Dent Res* 62(1), 32-36 (1983)

- Dentsply*: Wissenschaftliches Kompendium ChemFil Rock. www.dentsply.eu (2010)
- Dickson, G.*: Physical and chemical properties and wear. *J Dent Res* 58(5), 1535-1543 (1979)
- DIN 50320*: Deutsche Normen, Verschleiß-Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth, Berlin (1979)
- Dowling, A. H., Fleming, G. J.*: Are encapsulated anterior glass-ionomer restoratives better than their hand-mixed equivalents? *J Dent* 37(2), 133-140 (2009)
- Dowling, A. H., Fleming, G. J.*: Can poly(acrylic) acid molecular weight mixtures improve the compressive fracture strength and elastic modulus of a glass-ionomer restorative? *Dent Mater* 27(11), 1170-1179 (2011)
- Dutta, P., Singh, G.*: Luting Materials. In: Textbook of Orthodontics. Singh, G. Ed., Yapee Brothers Med. Publ., New Dehli (2007)
- Earl, M. S., Mount, G. J., Hume, W. R.*: The effect of varnishes and other surface treatments on water movement across the glass ionomer cement surface. *Aust Dent J* 34(4), 326-329 (1989)
- Ehrnford, L., Derand, T., Larsson, L. A., Svensson, A.*: An abrasion test for composite resins. *J Dent Res* 59(4), 716-720 (1980)
- Eichmiller, F. C., Marjenhoff, W. A.*: Fluoride-releasing dental restorative materials. *Oper Dent* 23(5), 218-228 (1998)
- Fan, P. L., Powers, J. M., Craig, R. G.*: In vitro wear of microfilled and visible light-cured composites. *J Dent Res* 58(11), 2116-2119 (1979)
- Ferracane, J. L.*: Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 22(3), 211-222 (2006)
- Finger, W., Thiemann, J.*: Correlation between in vitro and in vivo wear of posterior restorative materials. *Dent Mater* 3(5), 280-286 (1987)
- Forss, H., Seppa, L.*: Prevention of enamel demineralization adjacent to glass ionomer filling materials. *Scand J Dent Res* 98(2), 173-178 (1990)

- Forss, H., Jokinen, J., Spets-Happonen, S., Seppa, L., Luoma, H.:* Fluoride and mutans streptococci in plaque grown on glass ionomer and composite. *Caries Res* 25(6), 454-458 (1991)
- Forsten, L.:* Clinical experience with glass ionomer for proximal fillings. *Acta Odontol Scand* 51(4), 195-200 (1993)
- Frankenberger, R., Krämer, N.:* Metallfreie Restaurationen. Spitta Verlag, Balingen (1999)
- Frencken, J. E.:* The ART approach using glass-ionomers in relation to global oral health care. *Dent Mater* 26(1), 1-6 (2010)
- Friedrich, K.:* Friction and wear of polymer composites. Elsevier, Amsterdam (1986)
- Garcia-Godoy, F., Bugg, J. L.:* Clinical evaluation of glass cementation on stainless steel crown retention. *J Pedodont* 11(4), 339-344 (1987)
- Garcia-Godoy, F., Malone, W. F.:* Effect of various etching times on two glass ionomer lining cements. *Texas Dent J* 104(4), 12-15 (1987)
- Gc Europe.:* G-coat Plus. www.gceurope.com (2012)
- Gemalmaz, D., Yoruc, B., Ozcan, M., Alkumru, H. N.:* Effect of early water contact on solubility of glass ionomer luting cements. *J Prosthet Dent* 80(4), 474-478 (1998)
- Glenn, J. F.:* Composition and properties of unfilled and composite resin restorative materials. In: *Biocompatibility of Dental Materials*. Smith, D. C., Williams, D. F. Eds., C. R. C. Press, Boca Raton 3, 97-130 (1982)
- Grünwald, A.:* Nahrungsverschleiß und Materialermüdung experimenteller Füllungswerkstoffe. Dissertation Zahnmedizin, München. (2001)
- Gügel, I.:* Simulationsversuch von Microwear mit Merkmalsvergleich an frühmittelalterlichen Molaren. Institut für Anthropologie und Humangenetik. Diplomarbeit Biologie, München (1998)
- Hattab, F. N., Amin, W. M.:* Fluoride release from glass ionomer restorative materials and the effects of surface coating. *Biomaterials* 22(12), 1449-1458 (2001)

Hellwig, E., Klimek, J., Attin, T.: Einführung in die Zahnerhaltung, 1. Auflage. Elsevier, München (2007)

Hickel, R.: Einsatzgebiete und Verfahren von Glasionomerzement als Füllungsmaterial. Zahnärztl Mitteil 79, 914-919 (1989 a)

Hickel, R.: Forschungsbericht Zahnabrasion: Zahnabrasion und beruflich bedingte Einflüsse bei Steinbrucharbeiten, Schriftenreihe des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaft, Sankt Augustin (1989 b)

Horsted, P., Borup, J.: In vivo abrasion of Profile and Adaptic composite resins. Scand J Dent Res 92(3), 249-252 (1984)

Hotta, M., Hirukawa, H., Yamamoto, K.: Effect of coating materials on restorative glass-ionomer cement surface. Oper Dent 17(2), 57-61 (1992)

Hotta, M., Hirukawa, H.: Abrasion resistance of restorative glass-ionomer cements with a light-cured surface coating. Oper Dent 19(2), 42-46 (1994)

Hutchings, I. M.: Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. Eduard Arnold, London (1992)

Jevnikar, P., Sersa, I., Sepe, A., Jarh, O., Funduk, N.: Effect of surface coating on water migration into resin-modified glass ionomer cements: a magnetic resonance micro-imaging study. Magn Reson Med 44(5), 686-691(2000)

Jorgensen, K. D., Asmussen, E.: Occlusal abrasion of a composite restorative resin with ultra-fine filler - an initial study. Quintessence Int 9(6), 73-78 (1978)

Jorgensen, K. D., Horsted, P., Janum, O., Krogh, J., Schultz, J.: Abrasion of class 1 restorative resins. Scand J Dent Res 87(2), 140-145 (1979)

Jorgensen, K. D.: Restorative resins: abrasion vs. mechanical properties. Scand J Dent Res 88(6), 557-568 (1980)

Jorgensen, K. D.: In vitro wear tests on macro-filled composite restorative materials. Aust Dent J 27(3), 153-158 (1982)

Kato, K., Noguchi, T., Nakaseko, H., Akahane, S.: The Influence of Coating for the Maturation of Glass-Ionomer Cement. Poster presentation at the 86th General Session & Exhibition of the IADR, International Association for Dental Research (IADR), Toronto, Canada (2008)

Kawai, K., Suzuki, S., Torii, M., Leinfelder, K.F.: Effect of filler compositions on wear resistance of composites. *J Dent Res* 73, Abstr. 1794 (1994)

Kerby, R. E., Knobloch, L.: Strength characteristics of glass-ionomer cements. *Oper Dent* 17(5), 170-174 (1992)

Körber, K.: Funktionslehre. In: *Zahnärztliche Prothetik*, 4. Auflage, 1-62 (1995)

Krämer, N., Pelka, M., Kautetzky, P., Sindel, J., Petschelt, A.: Abrasionsbeständigkeit von Kompomeren und stopfbaren Glasionomern. *Dtsch Zahnärztl Z* 52, 186-189 (1997)

Kunzelmann, K.-H.: Verschleißanalyse und -quantifizierung von Füllungsmaterialien in vivo und in vitro. Habilitationsschrift an der Ludwig-Maximilians-Universität, München (1996 a)

Kunzelmann, K.-H.: Glass-ionomer Cements, Cermet Cements, Hybrid-Glass-ionomers and Compomers - Laboratory Trials - Wear Resistance. *Academy of dental materials, Transactions* 9 (1996 b)

Kunzelmann, K.-H., Bürkle, V., Bauer, C.: Two-body and three-body wear of glass ionomer cements. *Int J Paediatr Dent* 13, 434-440 (2003)

Kunzelmann, K.-H.: Persönliche Mitteilung, München (2012)

Kunzelmann, K.-H.: Persönliche Mitteilung, München (2013 a)

Kunzelmann, K.-H., Roesch, P.: 3D Porosity Quantification in Set Glassionomer Cement. Poster presentation at the 91st General Session & Exhibition of the IADR, International Association for Dental Research. Seattle, Washington, USA (2013 b)

Lambrechts, P., Vanherle, G., Vuylsteke, M., Davidson, C. L.: Quantitative evaluation of the wear resistance of posterior dental restorations: a new three-dimensional measuring technique. *J Dent* 12(3), 252-267 (1984)

Lambrechts, P., Braem, M., Vanherle, G.: Accomplishments and Expectations with posterior materials. In: *Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, Proc. Int. Symp.*, Vanherle, G., Smith, D.C., Eds., Szulc Press, Utrecht (1985)

Lambrechts, P., Braem, M., Vanherle, G.: Buonocore memorial lecture. Evaluation of clinical performance for posterior composite resins and dentin adhesives. *Oper Dent* 12(2), 53-78 (1987)

Lambrechts, P., Goovaerts, K., Bharadwaj, D., De Munck, J., Bergmans, L. Peumans, M., Van Meerbeek, B.: Degradation of tooth structure and restorative materials: a review. *Wear* 261, 980-986 (2006)

Lehmann, K. M., Hellwig, E.: Aufbau der Zähne und Zahnreihen. In: Einführung in die restaurative Zahnheilkunde, 7. Auflage, 22-63 (1993)

Leinfelder, K. F.: Evaluation of clinical wear of posterior composite resins. In: Posterior composite resin dental restorative materials, Proc. Int. Symp., Vanherle, G., Smith, D. C., Eds., Szulc Press, Utrecht (1985)

Lohbauer, U., Walker, J., Nikolaenko, S., Werner, J., Clare, A., Petschelt, A., Greil, P.: Reactive fibre reinforced glass ionomer cements. *Biomaterials* 24(17), 2901-2907 (2003)

Lohbauer, U., Krämer, N., Siedschlag, G., Schubert, E. W., Lauerer, B., Müller, F.A., Petschelt, A., Ebert, J.: Strength and wear resistance of a dental glass-ionomer cement with a novel nanofilled resin coating. *Am J Dent* 24(2), 124-128 (2011)

Lutz, F., Imfeld, T., Phillips, R. W.: P-10 - its potential as a posterior composite. *Dent Mater* 1(2), 61-65 (1985)

Lutz, F., Phillips, R. W., Roulet, J. F., Setcos, J. C.: In vivo and in vitro wear of potential posterior composites. *J Dent Res* 63(6), 914-920 (1984)

Magni, E., Zhang, L., Hickel, R., Bossu, M., Polimeni, A., Ferrari, M.: SEM and microleakage evaluation of the marginal integrity of two types of class V restorations with or without the use of a light-curable coating material and of polishing. *J Dent* 36(11), 885-891 (2008)

Mair, L. H.: Measurement and analysis of clinical abrasion - a modified approach. *Dent Mater* 6(4), 271-275 (1990)

Mair, L. H.: Wear in Dentistry - current terminology. *J Dent* 20, 140-144 (1992)

Mair, L. H., Stolarski, T. A., Vowles, R. W., Lloyd, C. H.: Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop. *J Dent* 24(1-2), 141-148 (1996)

- Marolf, R.:* Glasionomerzemente - Materialeigenschaften und klinische Anwendung. Eine Literaturübersicht. Schweiz Monatsschr Zahnmed 94, 117-130 (1984)
- Marxkors, R., Meiners, H.:* Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV/Hanser, Köln/München (2001)
- McKinney, J. E.:* Environmental Damage and Wear of Dental Composite Restoratives. In: Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, Proc. Int. Symp., Vanherle, G., Smith, D.C., Eds., Szulc Press, Utrecht (1985)
- McKinney, J. E., Antonucci, J. M., Rupp, N. W.:* Wear and Microhardness of a Silver-sintered Glass-Ionomer Cement. J Dent Res 67(5), 831-835 (1988)
- McLean, J. W., Wilson, A. D.:* The clinical development of the glass-ionomer cement. II. Some clinical applications. Aust Dent J 22(2), 120-127 (1977)
- McLean, J. W.:* Alternatives to amalgam alloys: 1. Br Dent J 157(12), 432-433 (1984)
- McLean, J. W., Gasser, O.:* Glass-cermet cements. Quintessence Int 16(5), 333-343 (1985)
- McLean, J. W.:* Glass-ionomer cements. Br Dent J 164(9), 293-300 (1988)
- McLean, J. W.:* Clinical applications of glass-ionomer cements. Oper Dent 5, 184-190 (1992)
- McLean, J. W.:* Evolution of glass-ionomer cements: a personal view. J Esthet Dent 6(5), 195-206 (1994 a)
- McLean, J. W., Nicholson, J. W., Wilson, A. D.:* Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. Quintessence Int 25(9), 587-589 (1994 b)
- Mehl, A., Gloger, W., Kunzelmann, K.-H., Hickel, R.:* Entwicklung eines neuen optischen Oberflächenmeßgerätes zur präzisen dreidimensionalen Zahnvermessung. Dtsch Zahnärztl Z 51, 23-27 (1996)
- Micro-Epsilon:* Konfokale Sensoren. Menschen und Messtechnik. <http://blog.micro-epsilon.de/methoden-der-wegmessung/326-2> (2012 a)
- Micro-Epsilon:* Konfokal-Chromatisches Sensorsystem. <http://www.micro-epsilon.de/download/products/cat--confocalDT--de.pdf> (2012 b)

- Momoi, Y., McCabe, J. F.:* Fluoride release from light-activated glass ionomer restorative cements. *Dent Mater* 9(3), 151-154 (1993)
- Moshaverinia, A., Roohpour, N., Rehman, I. U.:* Synthesis and characterization of a novel fast-set proline-derivative-containing glass ionomer cement with enhanced mechanical properties. *Acta Biomater* 5(1), 498-507 (2009)
- Mount, G. J., Makinson, O. F.:* Glass-ionomer restorative cements: clinical implications of the setting reaction. *Oper Dent* 7(4), 134-141 (1982)
- Mount, G. J.:* Buonocore Memorial Lecture. Glass-ionomer cements: past, present and future. *Oper Dent* 19(3), 82-90 (1994)
- Mount, G. J., Hume, W. R.:* A new cavity classification. *Aust Dent J* 43(3), 153-159 (1998)
- Mount, G. J.:* Glass ionomers: a review of their current status. *Oper Dent* 24(2), 115-124 (1999)
- Musanje, L., Shu, M., Darvell, B. W.:* Water sorption and mechanical behaviour of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva. *Dent Mater* 17(5), 394-401(2001)
- Naasan, M. A., Watson, T. F.:* Conventional glass ionomers as posterior restorations. A status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 11(1), 36-45 (1998)
- Nicholson, J. W., Braybrook, J. H., Wasson, E. A.:* The biocompatibility of glass-poly(alkenoate) (Glass-Ionomer) cements: a review. *J Biomater Sci Polym Ed* 2(4), 277-285 (1991)
- Nicholson, J. W.:* The physics of water sorption by resin-modified glass-ionomer dental cements. *J Mater Sci Mater Med* 8(11), 691-695 (1997)
- Nicholson, J. W.:* Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials* 19(6), 485-494 (1998)
- Nicholson, J. W., Czarnecka, B.:* Kinetic studies of the effect of varnish on water loss by glass-ionomer cements. *Dent Mater* (12), 1549-1552 (2007)
- Oilo, G.:* Characterization of glass ionomer filling materials. *Dent Mater* 4(3), 129-133 (1988)

Okada, K., Tosaki, S., Hirota, K., Hume, W. R.: Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater* 17(1), 34-39 (2001)

Osterkamp, W. R., Friedman, J.M.: Research considerations for Biomorphology. Proceedings of the U. S. Geological Survey (USGS) Sediment Workshop. <http://www.rvares.er.usgs.gov/osw/workshop/osterkamp.html> (1997)

Pallav, P., Davidson, C. L., De Gee, A. J.: Wear rates of composites, an amalgam, and enamel under stress-bearing conditions. *J Prosthet Dent* 159(4), 426-429 (1988)

Pallav, P., De Gee, A. J., Davidson, C. L., Erickson, R. L., Glasspoole, E. A.: The Influence of Admixing Microfiller to Small-particle Composite Resin on Wear, Tensile Strength, Hardness, and Surface Roughness. *J Dent Res* 68(3), 489-490 (1989)

Pallav, P., De Gee, A. J., Werner, A., Davidson, C. L.: Influence of Shearing Action of Food on Contact Stress and Subsequent Wear of Stress-bearing Composites. *J Dent Res* 72(1), 56-61 (1993)

Pelka, M., Ebert, J., Schneider, H., Kramer, N., Petschelt, A.: Comparison of two- and three-body wear of glass-ionomers and composites. *Eur J Oral Sci* 104(2), 132-137 (1996)

Pelka, M., Frankenberger, R., Sindlinger, R., Petschelt, A.: Verschleißsimulation natürlicher Zahnhartsubstanzen im abrasiven Kontakt. *Dtsch Zahnärztl Z* 53, 61-64 (1998)

Percq, A., Dubois, D., Nicholson, J. W.: Water transport in resin-modified glass-ionomer dental cement. *J Biomater Appl* 23(3), 263-273 (2008)

Peutzfeldt, A., Asmussen, E.: Modulus of resilience as predictor for clinical wear of restorative resins. *Dent Mater* 8(3), 146-148 (1992)

Phillips, S., Bishop, B. M.: An in vitro study of the effect of moisture on glass-ionomer cement. *Quintessence Int* 16(2), 175-177 (1985)

Prasad, S. V., Calert, P. D.: Abrasive Wear of Particle Filled Polymers. *J Mater Sci* 15, 1746-1754 (1980)

Prosser, H. J., Jerome, S. M., Wilson, A. D.: The effect of additives on the setting properties of a glass-ionomer cement. *J Dent Res* 61(10), 1195-1198 (1982 a)

Prosser, H. J., Richards, C. P., Wilson, A. D.: NMR spectroscopy of dental materials. II. The role of tartaric acid in glass-ionomer cements. *J Biomed Mater Res* 16(4), 431-445 (1982 b)

Prosser, H. J., Powis, D. R., Brant, P., Wilson, A. D.: Characterization of glass-ionomer cements. 7. The physical properties of current materials. *J Dent* 12(3), 231-240 (1984)

Prosser, H. J., Powis, D. R., Wilson, A. D.: Glass-ionomer cements of improved flexural strength. *J Dent Res* 65(2), 146-148 (1986)

Pugh, B.: Friction and Wear: A Tribology Text for Students. Newnes-Butterworths, London (1973)

Ribeiro, A. P., Serra, M. C., Paulillo, L. A., Rodrigues Junior, A. L.: Effectiveness of surface protection for resin-modified glass-ionomer materials. *Quintessence Int* 30(6), 427-431(1999)

Rodrigues Garcia, R. C., De Goes, M. F., Del Bel Cury, A. A.: Influence of protecting agents on the solubility of glass ionomers. *Am J Dent* 8(6), 294-296 (1995)

Schnabel, C., Kunzelmann, K. -H., Hickel, R.: The influence of different abrasion media on three-body-wear of composites. *J Dent Res* 74, Abstr. 625 (1995)

Scholtanus, J. D. Huysmans, M. C.: Clinical failure of class-II restorations of a highly viscous glass-ionomer material over a 6-year period: a retrospective study. *J Dent* 35(2), 156-162 (2007)

Serra, M. C., Navarro, M. F., Freitas, S. F., Carvalho, R. M., Cury, J. A., Retief, D. H.: Glass ionomer cement surface protection. *Am J Dent* 7(4), 203-206 (1994)

Sidhu, S. K.: Glass-ionomer cement restorative materials: a sticky subject? *Aust Dent J* 56(1), 23-30 (2011)

Simmons, J. J.: The miracle mixture. Glass ionomer and alloy powder. *Texas Dent J* 100(10), 6-12 (1983)

Smales, R. J.: Clinical use of ASPA glass-ionomer cement. *Brit Dent J* 151(2), 58-60 (1981)

- Smith, D. C.:* A new dental cement. *Brit Dent J* 124(9), 381-384 (1968)
- Smith, D. C.:* Improvements in surgical cements. *Brit. Pat.* 1,139430 (1969)
- Smith, D. C.:* Development of Glass Ionomer Cement Systems. In: *Glass Ionomers: The Next Generation. Int. Symp. Dent.*, Hunt, P. R., Ed., Philadelphia, Pennsylvania (1994)
- Soderholm, K. J.:* Leaking of fillers in dental composites. *J Dent Res* 62(2), 126-130 (1983)
- Soderholm, K. J.:* Influence of silane treatment and filler fraction on thermal expansion of composite resins. *J Dent Res* 63(11), 1321-1326 (1984)
- Solderholm, K. J.:* Filler Systems and Resin Interface. In: *Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, Proc. Int. Symp.*, Vanherle, G., Smith, D.C., Eds., Szulc Press, Utrecht (1985)
- Soderholm, K. J., Roberts, M. J.:* Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *J Dent Res* 69(12), 1812-1816 (1990)
- Sorel, S.:* Procédé pour la formation d'un ciment très-solide par l'action d'un chlorure sur l'oxyde de zinc. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 41, 784-785 (1855)
- Suh, N. P.:* *Tribophysics*. Prentice-Hall, New Jersey (1986)
- Sulong, M. Z., Aziz, R. A.:* Wear of materials used in dentistry: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 163(3), 342-349 (1990)
- Swift, E. J. Jr.:* Silver-glass ionomers. A status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 1(2), 81-83 (1988)
- Syndicad:* Oberflächenscanner KF-30.
http://dentalforschung.de/Produkte/Forschungsgerate/Oberflächen_Scan_KF_30/oberflächen_scan_kf_30.html. (2012)
- Thornton, J. B., Retief, D. H., Bradley, E. L.:* Fluoride release from and tensile bond strength of Ketac-Fil and Ketac-Silver to enamel and dentin. *Dent Mater* 2(6), 241-245 (1986)
- Tjan, A. H., Morgan, D. H.:* Metal-reinforced glass ionomers: their flexural and bond strengths to tooth substrates. *J Prosthet Dent* 59(2), 137-141 (1988)

- Tian, K. V., Nagy, P. M., Chass, G. A., Fejerdy, P., Nicholson, J. W., Csizmadia, I. G., Dobo-Nagy, C.:* Qualitative assessment of microstructure and Hertzian indentation failure in biocompatible glass ionomer cements. *J Mater Sci Mater Med* 23(3), 677-685 (2012)
- Tilly, G. P.:* Erosion caused by the impact of solid particles. In: *Treatise on Materials Science and Technology*. Scott, D., Ed., New York (1979)
- Tobias, R. S., Browne, R. M., Plant, C. G., Ingram, D. V.:* Pulpal response to a glass ionomer cement. *Brit Dent J* 144(11), 345-350 (1978)
- Valera, V. C., Navarro, M. F., Taga, E. M., Pascotto, R. C.:* Effect of nail varnishes and petroleum jelly combinations on glass ionomer dye uptake. *Am J Dent* 10(5), 251-253 (1997)
- Walls, A. W., Adamson, J., McCabe, J. F., Murray, J. J.:* The properties of a glass polyalkenoate (ionomer) cement incorporating sintered metallic particles. *Dent Mater* 3(3), 113-116 (1987)
- Watson, T., Banerjee, A.:* Effectiveness of glass-ionomer surface protection treatments: a scanning optical microscope study. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2(2), 85-90 (1993)
- Weerheijm, K. L., De Soet, J. J., Van Amerongen, W. E., De Graaff, J.:* The effect of glass-ionomer cement on carious dentine: an in vivo study. *Caries Res* 27(5), 417-423 (1993)
- Welbury, R. R., Walls, A. W., Murray, J. J., McCabe, J. F.:* The 5-year results of a clinical trial comparing a glass polyalkenoate (ionomer) cement restoration with an amalgam restoration. *Brit Dent J* 170(5), 177-181 (1991)
- Wilder, A. D., Bayne, S. C., Heyman, H. O.:* Long-term clinical performance of direct posterior composites. *Academy of Dental Materials, Transactions* 9, 151-169 (1996)
- Williams, J. A., Billington, R. W., Pearson, G. J.:* The comparative strengths of commercial glass-ionomer cements with and without metal additions. *Brit Dent J* 172(7), 279-282 (1992)
- Wilson, A. D., Kent, B. E.:* A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Brit Dent J* 132(4), 133-135 (1972 a)

Wilson, A. D., Kent, B. E., Clinton, D., Miller, R. M.: The formation and microstructure of dental silicate cements. *J Mater Sci* (7), 220-238 (1972 b)

Wilson A. D., Kent, B. E.: Surgical cement. *Brit. Pat.* 1,316,129 (1973)

Wilson, A. D., Crisp, S.: Poly (carboxylate) cement. *Brit. Pat.* 1,422,337 (1976 a)

Wilson, A. D., Crisp, S., Ferner, A. J.: Reactions in glass-ionomer cements: IV. Effect of chelating comonomers on setting behavior. *J Dent Res* 55(3), 489-495 (1976 b)

Wilson, A. D., Crisp, S., Abel, G.: Characterization of glass-ionomer cements. 4. Effect of molecular weight on physical properties. *J Dent* 5(2), 117-120 (1977)

Wilson, A. D., Paddon, J. M., Crisp, S.: The hydration of dental cements. *J Dent Res* 58(3), 1065-1071 (1979)

Wilson A.D., McLean, J. W.: Glass-ionomer cements. Quintessence Publishing Co Inc, Chicago (1988)

Wilson, A. D., Hill, R. G., Warrens, C. P., Lewis, B. G.: The Influence of Polyacid Molecular Weight on Some Properties of Glass-ionomer Cements. *J Dent Res* 68(2), 89-94 (1989)

Wilson, A. D., Nicholson, J. W.: Chemistry of Solid State Materials. Acid-base Cements. Their Biomedical and Industrial Applications. University Press, Cambridge (1993)

Xie, D., Brantley, W. A., Culbertson, B. M., Wang, G.: Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dent Mater* 16(2), 129-138 (2000)

Yip, H. K., To, W. M.: An FTIR study of the effects of artificial saliva on the physical characteristics of the glass ionomer cements used for art. *Dent Mater* 21(8) 695-703 (2005)

Yuasa, S.: Influence of composition on brush wear of composite resins. Influence of particle size and content of filler. *Shika Zairyo Kikai* 9(4), 659-678 (1990)

Zhao, J., Weng, Y., Xie, D.: A novel high-wear-resistant glass-ionomer cement for class I and class II restorations. *Eur J Oral Sci* 117(1), 86-89 (2009)

Zoergiebel, J., Ilie, N.: Evaluation of a conventional glass ionomer cement with new zinc formulation: effect of coating, aging and storage agents. Clin Oral Investig 17(2), 619-626 (2012)

Zum Gahr, K.-H.: Microstructure and Wear of Materials. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987)

9. Danksagung

Leider läßt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken.

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich bei Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Großer Dank gilt an dieser Stelle meinem Mentor, Professor Dr. med. dent. Karl-Heinz Kunzelmann, leitender Oberarzt der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilians-Universität München für die Überlassung des spannenden Themas, für seinen unermüdlichen Einsatz und seine kompetente Beratung. Er lehrte mich wissenschaftliches und selbstständiges Arbeiten und eröffnete mir dadurch einen Einblick in die Welt der Wissenschaft.

Herrn Professor Dr. med. dent. Reinhard Hickel, Direktor der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilians-Universität München, danke ich, dass ich diese Untersuchung an seiner Einrichtung durchführen durfte.

Frau Evi Köbele und Frau Gisela Dachs, Mitarbeiterinnen des Forschungslabors der Ludwig-Maximilians-Universität München, danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung, fachliche Hilfe und liebe Zuwendung.

Für die Hilfe bei zahlreichen Soft- und Hardware Angelegenheiten danke ich Herrn Dipl.-Ing. Thomas Obermeier. Ich bin ihm für seine Mühe und Engelsgeduld sehr verbunden.

Herzlich möchte ich mich bei meinem Freund Dr. med. Philipp Weinhold bedanken, meinem Vertrauten und wahren Freund. Seine Zuversicht und sein Zuspruch ließen mich durchhalten und sorgten für Licht am Ende des Tunnels.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, Hanna und Dr. med. Wolf Zweifler, die mich zu dem gemacht haben, wer ich heute bin. Ich danke Euch für die grenzenlose Unterstützung, Eure Liebe und Eure Fähigkeit, mir vor allen schwierigen Situationen die Angst zu nehmen. Ohne meinen Vater, dessen Zuverlässigkeit und Halt mir immer das Gefühl gegeben haben, das Richtige zu tun, hätte ich das niemals geschafft.