

**Werkstoffkundliche Untersuchungen zum
Haftverbund
Zirkoniumdioxid - Verblendkeramiken**

DISSERTATION

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

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

von Sebastian Skwara
geboren am 28. September 1979 in Aalen

Gutachter

- 1. Prof. Dr. Dr. B. W. Sigusch (Friedrich-Schiller-Universität, Jena)**
- 2. PD Dr. med. dent. M. Schmidt (Friedrich-Schiller-Universität, Jena)**
- 3. Prof. Dr. Ing. H. Kappert (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein)**

Tag der öffentlichen Verteidigung:

05. Februar 2013

**Gewidmet meiner Familie
in Gedenken an meinen Vater und meinen Bruder**

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abkürzungsverzeichnis	1
1. Zusammenfassung	2
2. Einleitung	5
2.1. Keramiken	5
2.1.1. Historischer Abriss	5
2.1.2. Entwicklung zahnärztlicher Keramiken	6
2.2. Werkstoffkundliche Grundlagen von Dentalkeramiken	9
2.2.1. Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften	8
2.2.2. Physikalische Eigenschaften	10
2.2.3. Vollkeramik	12
2.3. Zirkoniumdioxid	16
2.3.1. Herkunft und Vorkommen	16
2.3.2. Strukturen und Eigenschaften	17
2.3.3. Yttrium-teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (Y-TZP)	18
2.4. Verbund von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik	20
2.5. Entwicklung möglicher Herstellungsformen von Gerüstkörpern	23
2.5.1. Die CAD/CAM -Technologie in der Zahnheilkunde	23
2.5.2. Additionsverfahren zur Gerüsterstellung	26
2.5.3. Herstellungsprozess von Rohlingen	27
2.5.4. Einfluss der Bearbeitung auf den Werkstoff	28

3. Zielstellung	31
4. Material und Methode	32
4.1. Prüfkörper	32
4.1.1 Zirkoniumdioxid als Basis	32
4.1.2 Herstellung der Prüfkörper	34
4.1.3 Keramische Verblendmassen	36
4.1.4 Modellliner	38
4.2. Veränderungen der Temperaturwerte	38
4.2.1 Modifikation der Brenntemperatur	38
4.2.2 Temperaturerhöhung	39
4.2.3 Temperaturerniedrigung	39
4.3. Oberflächenmodifikationen	39
4.3.1 Veränderung des Korundstrahlsands	39
4.3.2 Strahldruckerhöhung	39
4.3.3 Silikatisierung	39
4.4. Modifizierter Stresstest	40
4.5. Prüfung der Scherhaftfestigkeit	40
4.6. Bewertung der Bruchflächen	41
4.7. Statistische Auswertung der Ergebnisse	42
5. Ergebnisse	44
5.1. Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken	44

5.2. Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid mit Modellliner und Verblendkeramiken	47
5.2.1 Analyse unter dem REM	49
5.2.2 Linescan und EDX - Analyse	50
5.2.3 Mikroskopische Analyse	52
5.2.4 Vergleich der Keramiksysteme mit und ohne Modellliner	54
5.3. Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und ausgesuchten Verblendkeramiken bei geänderten Brenntemperaturen	55
5.3.1 Veränderung der Temperaturwerte bei Zirox [®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)	55
5.3.2 Gegenüberstellung ausgewählter Verblendkeramiksysteme bei veränderten Temperaturwerten	56
5.3.3 Veränderung der Temperaturwerte bei CZR [®] (Noritake, Japan)	58
5.4. Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken nach Oberflächenmodifikation	59
5.5. Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik nach Materialstressung	60
6. Diskussion	61
6.1. Prüfverfahren	62
6.2. Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid	63
6.3. Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid mit Modellliner	65

6.4. Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid nach Modifikationen	66
6.4.1 Veränderungen der Temperaturwerte ausgewählter Keramiken	66
6.4.2 Korundstrahlen und Druckerhöhung	67
6.4.3 Silikatisieren	68
6.4.4 Modifizierter Stresstest	68
7. Schlussfolgerungen	69
8. Literatur- und Quellenverzeichnis	71
9. Tabellenanhang	79
10. Danksagung	93
11. Curriculum Vitae	94

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CAD/CAM	Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing
CSZ	Cubic Stabilized Zirkonia
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
E-Modul	Elastizitätsmodul
Gew.%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal
MPa	Megapascal
PSZ	Partially Stabilized Zirkonia
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	Root Mean Square
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystall
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
Y-TZP	Yttrium-teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

1 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung und Analyse des Haftverbundes zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken, um Unterschiede zwischen den einzelnen Verblendsystemen festzustellen und Verarbeitungsbreiten während des Einsatzes im zahntechnischen Labor zu simulieren. Im weiteren Verlauf ergaben Untersuchungen durch Strapazieren des Materials Aussagen über dessen thermische Beständigkeit.

Unter der Annahme, dass der Haftmechanismus nicht nur physikalisch auftritt, sollte untersucht werden, wie groß der Einfluss des chemischen Verbundes ist. Hierzu wurde in Anlehnung an die Oxidschicht bei Metalllegierungen, die wesentlichen Einfluss auf den Verbund mit der Verblendkeramik hat, analysiert, inwieweit auch bei Zirkoniumdioxid Metalloxide an der Bindung zwischen Verblendung und Gerüstmaterial beteiligt sind.

Ein weiterer Gegenstand der Untersuchung war die Erprobung eines durch die Poliklinik der Friedrich-Schiller-Universität Jena - Bereich Prothetik und Werkstoffkunde - entwickelten Modellliners zur Steigerung der Festigkeit des Haftverbundes.

Es wurden zu jedem System Prüfkörper hergestellt, welche aus dichtgesinterten Zirkoniumdioxidplatten oder vorgesinterten Blöcken mit einem speziellen Schneidverfahren herausgesägt wurden. Jeder Prüfkörper wurde mit einem sogenannten Liner versehen und aufgebrannt. Dieser Liner hat die Funktion eines Haftvermittlers und dient gleichzeitig zur farblichen Abdeckung des Zirkoniumdioxidgerüsts.

Getestet wurden die Verblendkeramiken ZIROX[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim), CZR[®] (Noritake, Japan), Tizian[®] (Schütz Dental, Rosbach), Vita VM9[®] (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen), Lava[®] (3MESPE Deutschland GmbH, Neuss), Hera Ceram Zirkonia[®] (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau), Cercon Ceram Kiss[®] (DeguDent GmbH, Hanau) und die Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf).

Die Messung der Scherhaftfestigkeit erfolgte nach DIN EN ISO 10477.

Hierzu wurden alle Prüfkörper mit dem aufgebrannten Liner mit einem Kunststoffzylinder bestückt und durch eine Universalprüfmaschine (Zwick, Ulm) abgeschert.

Alle Werte wurden durch einen t-Test einer Signifikanzanalyse unterzogen.

Mit Hilfe der Verblendkeramiken ZIROX[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) und CZR[®] (Noritake, Japan) wurden durch Modifikation der Brenntemperatur und Oberflächenkonditionierung die wesentlichen Einflussgrößen auf den Haftverbund ermittelt. Außerdem wurde die Oberfläche der Prüfkörper mit Korund unterschiedlicher Korngröße und Strahlrücke behandelt, ferner verschiedene Beschichtungstechniken mit Silikat auf die Prüfkörperoberflächen angewandt.

Anschließend wurden die Prüfkörper einer mikroskopischen Untersuchung unter dem Auflichtmikroskop unterzogen, um das Bruchbild an den Verbundzonen zu analysieren. Weiterhin erfolgte eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung. Es zeigten sich deutliche Unterschiede bei den getesteten Verblendkeramiken hinsichtlich der Abscherfestigkeit. Die mikroskopische Untersuchung der Liner ergab keinen Verbleib auf den Prüfkörpern; es imponierten hauptsächlich Adhäsionsbrüche an den Grenzflächen zwischen Zirkoniumdioxid und den Verblendkeramiken. Brüche im Liner selbst (Kohäsionsbrüche) konnten nicht gefunden werden.

Einzig der selbstentwickelte Modellliner konnte einen nahezu vollständigen Verbleib an der Verbundzone verzeichnen.

Die Modifikation der Brenntemperaturen verursachte einen deutlichen Abfall der Festigkeitswerte bei den ausgewählten Verblendkeramiken und frühe Adhäsionsbrüche, wohingegen die Änderung der Strahlrücke und Korngrößen des Korunds keinen Einfluss auf die Scherhaftfestigkeit hatten.

Die Beschichtungstechniken der Oberflächen durch Silikat hatten ebenfalls keinen Einfluss auf den Haftverbund.

Zur Bestimmung der Verbundzone des entwickelten Modellliners wurde eine Röntgenmikroanalyse (RDX) durchgeführt, ferner durch das Rasterelektronenmikroskop (REM) die Morphologie der Bruchzonen untersucht. Die chemischen Bindungsvorgänge zwischen Zirkoniumdioxid und der Verblendkeramik haben Einfluss auf den Verbund, ebenso wie eine gute Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) der beiden Materialien zueinander. Treten Abweichungen von den Herstellerangaben sowie unsaubere Verarbeitungsweisen auf, haben diese gravierenden Einfluss auf den Haftverbund und die Langlebigkeit von Zahnersatz.

Vollkeramische Versorgungen besitzen ein sehr großes Potential für den klinisch ästhetischen Einsatz, das durch kontinuierliche Optimierung in der Abstimmung

zwischen Gerüst- und Verblendmaterial verbessert werden kann. Folgeexperimente zur Verbesserung des Haftverbundes und dadurch einer Minderung der Chipping-Problematik (Keramikabplatzungen) wären außerordentlich sinnvoll.

2 Einleitung

Der steigende Anspruch an ästhetisch hochwertigen Zahnersatz und der enorme technische Fortschritt in der Dentalindustrie seit Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts (Riquier 2009) leiteten den Blick auf neue Werkstoffe, die der Verträglichkeit im menschlichen Organismus und der Langlebigkeit Rechnung tragen (Meyer 2001). So werden seit geraumer Zeit nicht nur künstliche Gelenke für Knie- oder Hüftimplantate, sondern ebenso Implantatsysteme aus Zirkoniumdioxid gefertigt, sowie Kronen- und Brückengerüste als hochwertiger Zahnersatz angeboten.

Klinische Langzeitstudien belegen inzwischen die Haltbarkeit vollkeramischer Inlays, Onlays, Teilkronen, Kronen und Brücken (Kern 2006). Weiterhin hat die rechnergestützte Entwicklung und Herstellung von Gerüstmaterialien im dentalen Sektor zu hoher Präzision und damit zur rasanten Weiterentwicklung dieser neuen Technologien beigetragen. Hochfeste Keramiken wie Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid kommen wegen ihrer sehr guten Materialeigenschaften bevorzugt als Gerüstmaterialien für Verblendkeramiken zum Einsatz. Die Biegefestigkeit von Zirkoniumdioxid liegt über 1.000 MPa, die von Aluminiumoxid bei 610 MPa. Dennoch wird eine, offensichtlich vom Verbund verursachte Problematik des Abplatzens der Verblendkeramik vom Gerüstmaterial beobachtet. Beim Verblenden von Gerüstmaterialien können durch fehlerhaftes Brennen der Dentalkeramik einige Fehler gemacht werden, die das spätere Ergebnis stark beeinflussen. So kann ein falscher Brenngrad chemische und physikalische Eigenschaften so verändern, dass ein Versagen der eingesetzten Restauration schneller auftreten kann (Tholey 2009). Um einen optimalen und langlebigen Verbund zwischen Gerüstwerkstoffen aus keramischen Materialien und den dazugehörigen Verblendkeramiken zu gewährleisten, ist die Einhaltung von grundlegenden physikalischen Faktoren notwendig. Dazu gehören Oberflächenbenetzung, anatomische Gerüstgestaltung und auch die WAK der beiden Werkstoffe, die optimal aufeinander abgestimmt sein müssen (Tholey 2009).

Der Vollkeramik steht nach wie vor die Metallkeramik gegenüber. Lange Zeit galt sie in puncto Festigkeit und Überlebensrate als überlegen. Erst mit der Einführung von Zirkoniumdioxid als Gerüstmaterial scheint die Möglichkeit gekommen zu sein, die gleiche Festigkeit zu erreichen. Die Vorteile hoher Biokompatibilität und relativ günstiger Herstellungskosten durch CAD/CAM-Verfahren stellen der metallbasierten Versorgung weitere alternative Einsatzmöglichkeiten entgegen.

Metallkeramikbrücken im Front- und Seitenzahnggebiet zeigen jedoch eine geringere Anfälligkeit für Abplatzungen von Verblendkeramik, obwohl sich die physikalischen Eigenschaften der Verblendkeramik für Zirkoniumdioxidgerüste im Wesentlichen nicht von etablierten Verblendkeramiken für Metallgerüste unterscheiden (Filser 2002). Keramikabplatzungen („Chippings“) oder Frakturen der Verblendkeramik treten klinisch sowohl bei vollkeramischen als auch bei metallkeramischen Restaurationen auf.

2.1 Keramiken

2.1.1 Historischer Abriss

Der Ausdruck „Keramik“ ist aus dem Altgriechischen entlehnt; er stützt sich auf die ersten Handwerker und Künstler des antiken Griechenlands, die mit Hilfe erdiger zermahlener Stoffe - Keramos - Vasen, Skulpturen, Statuen und Schmuckgegenstände unter Einsatz hoher Temperaturen hergestellt haben.

Das früheste aller keramischen Werke datiert jedoch um 25 000 v.Chr. mit der sogenannten Venus von Dolne Vestonice aus Tschechien (Kralik 2002).

Ausgangspunkt der zivilisatorischen Entwicklung keramischer Erzeugnisse sind mehrere Regionen weltweit; so reichen erste Gefäße aus Japan (Nasunahara) aus der Jomon-Kultur bis ins Jahr 11 000 v. Chr. zurück. Korea, China und das Amurgebiet waren Ausgangspunkte. Im 5. Jahrtausend v. Chr. finden Gerbauchs- und Kunstgegenstände über die Hochkulturen am Indus, Euphrat, Tigris und Nil weite Verbreitung im Nahen Osten, von wo sie später nach Europa gelangen (Salmang 2007).

Schriftliche Erwähnungen über die Eigenschaften des Porzellans stammen aus Berichten von Handelsleuten und Expeditionsreisenden. So schreibt der preußische

Schriftsteller Reinhold von Werner 1863: „Der frühesten Porzellanfabrik wird in den Annalen des Landes zu Anfang des 7. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung Erwähnung getan. Die Vorzüge des chinesischen Porzellans vor dem unseren bestehen in seiner Härte, der Feinheit seines Bruchs, in seiner Transparenz und den Widerständen, den es der Hitze entgegensetzt, ohne zu springen oder Risse zu bekommen. Es ist bis jetzt nicht aufgeklärt, wie die Bereitung des Porzellans in China stattfindet. Nach allem, was man darüber erfahren, scheint zunächst die Porzellanerde feiner gemahlen zu werden, als bei uns; außerdem soll sie aber auch einen Zusatz einer uns unbekanntem Quarzart erhalten“ (Werner 1863).

In Deutschland gelang die Porzellanherstellung erstmals 1709; namentlich erwähnt werden sollten Tschirnhaus und Böttcher, die Vorreiter auf diesem Gebiet waren. Zu erwähnen sind auch die Gründungen der ersten Porzellanmanufakturen in Meißen 1710, Wien 1717, Berlin 1751 und Paris 1770 (Eichner 2005).

2.1.2 Entwicklung zahnärztlicher Keramiken

Die heutigen dentalkeramischen Massen wurden aus Porzellan und den im Zusammenhang mit den keramischen Technologien historisch entstandenen Glasurmaterialien entwickelt. Bereits Fauchard berichtete 1728 über Versuche, glasartiges Email, mit Hilfe von Metalloxiden gefärbt, auf Gold und Kupferplatten aufzubrennen; er empfahl danach in seinem „Tractat von den Zähnen“ (1733) die „Art und Weise, wie man die Kunstzähne oder ganze Kunstkiefer mit Schmelze versehen soll, damit sie desto gleichmäßiger und hübscher gezieret werden mögen“ (Eichner 2005).

Der erste diesbezügliche Durchbruch gelang dem französischen Zahnarzt Dubois de Chemant zusammen mit dem Apotheker Duchâteau. Sie stellten Zahnersatz vollständig aus Porzellan her.

Mitte des 19. Jahrhunderts entstanden erste Fabriken zur industriellen Herstellung von Zahnersatz in England und den USA. Mit der Entdeckung von Kautschuk zur Herstellung von Prothesenbasisstoffen konnte nunmehr durch hohe Stückzahlen und deshalb günstigeren Herstellungskosten größere Teile der Bevölkerung versorgt werden.

Erst 1893 wurde durch Wienand die erste Zahnfabrik in Deutschland gegründet, gefolgt von Hoddes in Bad Nauheim 1910, Hutschenreuther 1921 und der Dr. Hildebrandt Zahnfabrik in Bad Säckingen (Eichner 2005).

C. H. LAND aus Detroit schuf 1887 erstmals die Möglichkeit, Mantelkronen aus keramischen Massen, sogenannte „Jacketkronen“, herzustellen. Als Basis diente ihm eine Platinfolie, die weiterhin den Weg in die Zahntechnik wies. Der Verzug der Platinfolie beim Aufbrennen konnte zum Bruch in der Keramik führen und grobe Passungenauigkeiten hervorrufen (Krumbholz 1996).

In Deutschland setzte sich die Keramikmantelkrone zunehmend durch; namentlich zu erwähnen sind hier Brill und Lewin (Eichner 2005).

Auf Basis von experimentellen Arbeiten an Platin-Iridium-Legierungen, die mit keramischen Massen verblendet wurden, gelangen Pameley und Brown erste Erfolge, zwei nahezu unidentische Materialarten miteinander zu verbinden.

Eine deutliche Verbesserung der keramischen Technologie begann 1950 mit der Einführung des Vakuum-Brennverfahrens, das erstmals die Möglichkeit bot, nahezu dichtgesinterte porenfreie Massen herzustellen (Gerabek 2005). So sank der durchschnittliche Einschluss von Luft von 5% auf 0,5% ab, was eine entscheidende Verbesserung der Opazität und der Farbe zur Folge hatte. Außerdem wurde eine höhere Risszähigkeit durch die nun höhere Dichte erreicht.

Um die Jahrhundertwende entstanden die mit Stifzähnen verbundenen Porzellanversorgungen (Gilbert-Kronen), während die von Pameley und Brown begonnenen Arbeiten 1934 von Hildebrandt (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) fortgeführt und wesentlich verbessert wurden. So gelang die Entwicklung einer optimierten keramischen Masse, die auf eine Gold-Platin-Basis-Legierung aufgebrannt werden konnte. Ebenso wie die 1962 von der Degussa (Pforzheim) und der Vita Zahnfabrik (Bad Säckingen) eingeführte Vita-Metall-Keramik (VMK), die bis heute weltweite Anwendung findet. Hierbei führte Vita eine Keramik ein, die auf die abgestimmte Legierung der Degussa aufgebrannt werden konnte.

Wenig später folgten die Firmen Heraeus und De Trey mit einem eigens konzipierten System (Striezel 2005).

Bewährte Technologien, wie die des Sinterns wurden seit 1985 mehrfach durch neue Verfahren, wie Guss-(Dicor) und Presstechniken (IPS-Empress) erweitert. Weiterhin brachte das von der Dentalindustrie übernommene maschinengestützte

Fräsverfahren keramischer Werkstoffe (CAD/CAM-Verfahren) neue richtungsweisende Impulse .

2.2 Werkstoffkundliche Grundlagen von Dentalkeramiken

Festkörper treten in kristalliner und nichtkristalliner Form auf. Bei einheitlich aufgebauten, homogenen Körpern liegen Einkristalle oder Gläser vor, die in ihren Lagen ohne starke Bewegungsmöglichkeiten räumlich fixiert sind.

Sie haben einen deutlichen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Körpers (Salmang 2007). Untenstehende Abbildung zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Verblendkeramik nach dem Brennen. Die Struktur erscheint inhomogen, die Oberfläche rau. Es sind leichte Porositäten erkennbar.

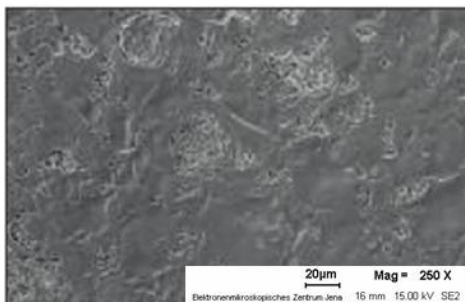


Abb. 1: REM – Aufnahme der Struktur einer Verblendkeramik

2.2.1 Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften

Definitionsgemäß gelten keramische Werkstoffe als anorganisch-nichtmetallische weitgehend kristalline bzw. ganzkristalline Körper, die aus einem Pulver durch Überführung in den verfestigten Zustand durch Brennen (Sintern) entstanden sind. Sie unterscheiden sich durch ihre kristalline Struktur von den amorphen (strukturlosen) Gläsern (Marx 1993).

Die Bindungsart innerhalb des keramischen Körpers ist eine Mischbindung aus Ionen- und Atombindung; sie ist gerichtet kovalent. Unabhängig davon können sich Atome regelmäßig in Kristallgitterstrukturen anordnen; dies spielt beim schnellen

Abkühlen einer Siliziumdioxidschmelze eine Rolle, da sich die Atomgruppen hierfür nicht regelmäßig anordnen können. Es entsteht amorphes Glas. Der Kristallisationszeitpunkt kann künstlich übersprungen werden. Bei langsamer Abkühlung ordnen sich SiO_2 -Moleküle gitterförmig an, sodass Kristallstrukturen entstehen, deren atomare Bindungen dem Werkstoff eine hohe Dichte und Härte verleihen. Die regelmäßige Anordnung stellt einen Zustand maximaler Packungsdichte dar, auf der die hohe Festigkeit basiert (Claus 1990).

Wie beschrieben, verlief die Entwicklung der Dentalkeramik eng zusammen mit der Entwicklung des Porzellans. Bezüglich der Quantität der Inhaltsstoffe unterscheiden sich beide jedoch stark voneinander. Die Dentalkeramiken besitzen im Gegensatz zum Porzellan nur einen sehr geringen bis gar keinen Anteil an Kaolin, weshalb sie nicht über das porzellantypische Mullitkristallgefüge verfügen. Sie nehmen eine Zwischenstellung zwischen Keramik und Glas ein, bestehen grundsätzlich aus 60-80 Gew.% Feldspat, 15-25 Gew.% Quarz und 0-5 Gew.% Kaolin (Gehre 2005).

Feldspat

Im Gegensatz zum Porzellan stellt der Feldspat mit 70-80 Gew.% den Hauptbestandteil der Dentalkeramik dar. Er kommt kristallin in einer Mischung aus Kalkfeldspat (Anorth), Natronfeldspat (Albit) und Kalifeldspat (Orthoklas) vor. Aufgrund seines Anteils an Leuzitkristallen ist es möglich, keramische Zahnformen zu modellieren, die beim Brennen aufgrund ihrer Viskosität und Standfestigkeit nicht zerfließen.

Die Erweichungstemperatur für Kalk- und Natronfeldspat liegt bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$, während der Kalifeldspat Leuzitkristalle bildet, die erst ab einer Temperatur von $1520\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig in Lösung gehen. Feldspat dient einerseits aufgrund seines niedrigen Schmelzintervalls ($1150\text{ }^\circ\text{C}$ – $1520\text{ }^\circ\text{C}$) als Flussmittel (Erniedrigung der Erweichungstemperaturen), ist andererseits aber für den glasähnlichen Charakter und die Transparenz verantwortlich.

Steuerbar durch die Menge an kristallinem Leuzit ist hierdurch der WAK, der bei Hinzufügen zunimmt, mit größerem Anteil an der Glasphase jedoch wieder abnimmt (Claus 1990).

Quarz

Quarz hat mit 15-25 Gew.% den zweithöchsten Anteil an dentalkeramischen Massen. In der Natur kommt er in mehreren Formen - als Rauchquarz, Bergkristall Jaspis und Rosenquarz - vor, wobei für dentalkeramische Zwecke sehr reiner Quarz benötigt wird, wie ihn der Rosenquarz liefert. Seine Kristallstruktur kommt in sieben verschiedenen Modifikationen vor bei einem Temperaturbereich von 120 °C–1470 °C: Quarz (α, β), Tridymit (α, β und γ) und Cristobalit (α, β). Umwandlungen von einer in die andere Struktur gehen grundsätzlich mit einer Volumenänderung einher, die zwischen 2-14 % Volumenschrumpfung liegen kann. In keramischen Massen dient Quarz als sogenanntes Magerungsmittel zur Verminderung thermischer Schwindungen (Eichner u. Kappert 2005).

Kaolin

Kaolin bildet mit 0-5 Gew.% den geringsten Anteil. Mit einem Schmelzpunkt von 1750°C ist Kaolin mit zahntechnischen Geräten nahezu nicht zum Schmelzen zu bringen. Die Festigkeit keramischer Massen wird jedoch erhöht. Kaolin gibt Formbeständigkeit beim Brennen von Modellationen.

Um Farbgebung, Trübung, Schmelzpunkt und Viskosität zu beeinflussen, können verschiedene Oxide zugesetzt werden (Claus 1980).

2.2.2 Physikalische Eigenschaften

Allgemein betrachtet, versteht man unter Glas eine unterkühlte Schmelze, die ohne Kristallisation erstarrt.

Mit zunehmender Temperatur sinkt die Viskosität der keramischen Masse, da kein Schmelzpunkt, sondern ein Erweichungsintervall vorliegt. D.h., die Änderung des Aggregatzustandes findet kontinuierlich, nicht plötzlich statt. Beim Abkühlungsvorgang hat dies wesentlichen Einfluss auf die Bildung von Kristallen der Kristallphase: Je schneller abgekühlt wird, umso weniger kann sie rekristallisieren (Eichner u. Kappert 2005).

Der Einfluss der Volumenänderung auf das Expansionsverhalten beim Brennen wird durch den WAK angegeben, der bei Dentalkeramiken nahe dem des natürlichen Schmelzes und Dentins liegt ($4-8 \times 10^{-6}/K$). Die Unterschiede bei der thermischen Kontraktion der einzelnen Bestandteile rufen Spannungen hervor, die die Festigkeit

verbessern können oder aber zu Mikrorissen führen. Dies hängt im Besonderen vom Brennvorgang, der Temperaturführung und der Abkühlung ab. Die Bildung der Kristalle geht mit einer Volumenänderung einher, die an der Grenzfläche zum Glas zu Spannungen führen kann. Durch korrektes Abstimmen kann dieser Effekt jedoch zur Festigkeits- und Elastizitätssteigerung genutzt werden (Marxkors 1988).

Die Opazität und Transparenz natürlicher Zähne sind Eigenschaften, die möglichst naturgetreu nachgeahmt werden sollen, sich jedoch aufgrund ihrer Komplexität und Unregelmäßigkeit höchst schwer darstellen lassen (Hajto J. u. Schenk 2006). Ein wesentlicher Teil des Lichts dringt in den Zahn ein, wird absorbiert und gestreut; ein anderer Teil wird von der Oberfläche reflektiert.

Poren gebrannter Massen und kristalline Einschlüsse kommen als lichtbrechende Einheiten in Frage. Vor allem Lufteinschlüsse konnten durch die Einführung des Vakuum-Brennverfahrens und besonderer Temperaturführung während des Brennens auf ein Minimum reduziert werden. Die Transparenz konnte nach diesem Herstellungsverfahren wesentlich gesteigert werden. An der Grenzfläche von Kristallen zur Glasmatrix treten Reflexionen, diffuse Lichtbrechung und Absorption auf (O'Brien 1989); je zahlreicher und kleiner diese Strukturunregelmäßigkeiten sind, desto größer ist der Streuverlust. Ebenso spielt der Brechungsindex von Kristallen eine bedeutende Rolle. Der Unterschied in der Brechung von Leuzit und Glas liegt ungefähr bei 1%, wohingegen die Kristallphasen von ZrO_2 , Al_3O_2 oder TiO_2 hohe Opazitäten bewirken. Abstufungen hinsichtlich der Farbgebung von keramischen Verblendmassen lassen sich durch Zugabe von Metalloxiden einstellen (Kappert u. Eichner 2005).

Keramische Massen sind hinsichtlich äußerer Belastungen sehr formbeständig. Sie besitzen eine hohe Härte, chemische Resistenz und hohe Festigkeit. Da die Härte jedoch deutlich über den Parametern von Schmelz und Dentin liegen, kann eine Abrasion von Okklusalfächen der Antagonisten beobachtet werden, die an der Keramik nicht auftreten. Deutlich schwächere Werte finden sich im Bereich der Zug-, Biege- und Scherfestigkeit. Die Stärke der Atombindungen verhindert aber zugleich, dass bei Biege- bzw. Scherbeanspruchungen die Atomebenen leicht übereinander gleiten, wie es bei elastischen Materialien, z.B. den Metallen, der Fall ist. Keramiken lassen sich bei Raumtemperatur durch äußere Kräfte nicht deformieren. Folglich werden Spannungsspitzen nicht durch plastische Verformung abgebaut, sondern das Material versagt nach Überschreiten einer Grenzbeanspruchung spontan.

Keramische Werkstoffe können Druckspannungen - im Gegensatz zu Biege- bzw.

Scherbeanspruchungen - sehr gut abfangen, weil durch die Druckbeanspruchung beginnende Risse geschlossen werden und deshalb die Ausbreitung von initialen Rissen nicht gefördert, sondern möglicherweise sogar gestoppt wird. Zug- und Scherkräfte öffnen dagegen die Rissflanken und vertiefen den Riss (Marx 1993). Ein so gebildeter Riss kann sich unter den Bedingungen, die in der Mundhöhle herrschen, nicht wieder schließen. Er würde sich bei Spannungsspitzen weiter vergrößern. Keramiken wären wesentlich widerstandsfähiger gegen die Rissausbreitung, wenn winzige Defekte, wie z.B. Poren oder Spalten, von vornherein vermieden werden könnten. Von außen aufgebrachte Spannungen bei der Bearbeitung und Anwendung der Materialien konzentrieren sich an diesen Stellen. (Kappert 1994). Treffen diese Sprünge bei ihrer Ausbreitung jedoch auf in der amorphen Grundmasse eingeschlossene festere Partikel, dann muss ein Widerstand überwunden werden, wobei die zum Bruch führende Energie abgelenkt oder verbraucht wird (Tietz 1994). Der Widerstand gegen derartige Sprödbrüche wird als kritische Bruchzähigkeit K_{Ic} ($\text{MPa} \times \text{m}^{1/2}$) bezeichnet. Es hängt von der Größe und Dichte der kristallinen Partikel und vom Verbund zwischen Glas- und Kristallphase ab, ob die Rissfortschreitung an amorph-kristallinen Grenzflächen gestoppt werden kann oder der Riss um die Kristalle herumwandert und weiter fortschreitet (Kappert 1994). Zusätzlich lassen sich durch Einlagerung von Partikeln sogenannte Misfit-Spannungen erzeugen. Diese Partikel haben eine höhere Festigkeit und Steifigkeit als die umgebende Glasmatrix, sowie einen deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die so erreichte Spannung im Gefüge dient als Rissstop und erhöht somit die Bruchzähigkeit (Heinenberg 1991).

2.2.3 Vollkeramik

2.2.3.1 Silikatkeramiken

Silikatkeramische Werkstoffe weisen als wesentliche Merkmale glasig-amorphe Phasen und eine ausgeprägte Porenstruktur auf (Munz u. Fett 1989). Sie liegen als heterogene Gemische unterschiedlicher Kristalle in einer Glasphase vor.

Silikatkeramiken werden zur Verblendung von Metall- oder Vollkeramikgerüsten oder

auch zur Herstellung vollkeramischer Restaurationen verwendet (Janda 2007). Ihre Sintertemperatur liegt unter 1000 °C.

2.2.3.1.1 Feldspatkeramiken

Eine Silikatkeramik ist die Feldspatkeramik.

Sie wird als klassische Verblendkeramik eingesetzt, dient zur Herstellung von Jacketkronen und findet als Vitablocs Anwendung. Der Anteil der Glasphase beträgt hier ungefähr 50 % (SiO_2) mit Anteilen an zusätzlichen Oxiden. Verantwortlich für die beim Brennen entstehenden Leuzitkristalle ist der enthaltene Kalifeldspat (Tinschert u. Spiekermann 2001).

2.2.3.1.1.1 Metallkeramik

Die meisten zur Verblendung von Metallgerüsten genutzten Keramiken sind Feldspatkeramiken. Das Prinzip der Metallkeramik ist die vorteilhafte Kombination der Werkstoffeigenschaften zweier unterschiedlicher Stoffe. Die Legierung erzeugt mechanische Stabilität (hohe Biegefestigkeit), während die Keramik maßgebend für die natürliche Optik eines Zahnes ist. Bei Verblendungen von Metallgerüsten kommt es unterhalb des Schmelzintervalls der Keramik zum festen Verbund durch Haftoxide, die bei ungenügender Anpassung der Materialien zueinander zu Abplatzungen und Deformierung des Metalls führen können. Hier spielen die unterschiedlichen temperaturbedingten Belastungswechsel in der Mundhöhle eine wesentliche Rolle. Ebenso der Einfluss des feuchten Milieus (Speichel) begünstigt eine Erhöhung des Risswachstums.

Die Verblendung setzt einen exakt gesteuerten Brennvorgang und ein optimal abgestimmtes Wärmedehnungsverhalten der beiden Materialien voraus (Kappert u. Eichner 2008). Das bedeutet allgemein, dass der Haftverbund größtenteils durch chemische Bindungen hergestellt wird. Haftoxide aus der Legierung und der Verblendkeramik verbinden sich beim Brennen. Weitere Faktoren sind Mikroverzahnungen auf der Oberfläche des Metalls, die durch Aufräuen vor dem Brand geschaffen werden, sowie die unterschiedlichen Schrumpfungen beim Abkühlen (Craig et al. 2006). Für eine solide Bindung ist eine korrekte Abstimmung der thermischen Expansionskoeffizienten von Keramik und Metall entscheidend.

2.2.3.1.2 Glaskeramiken

Die zweite Gruppe, die sich von den Feldspatkeramiken abgrenzt, ist die Gruppe der Glaskeramiken, die zwar eine gleiche Zusammensetzung aufweist, jedoch zuerst nur eine amorphe Glasstruktur besitzt, die erst in einem sekundären gesteuerten Temperprozess zur Kristallisation angeregt wird (Hahn u. Löst 1992).

Sie zeichnen sich durch ein gleichmäßiges, feinkristallines und porenfreies Gefüge aus, wobei neben der kristallinen Phase als Komponente ein Anteil Glasphase erhalten bleibt (Vogel 1992). Aufgrund ihres hohen Anteils an Glasphase sind sie wesentlich leichter zu bearbeiten als andere Verblendkeramiken.

Hervorzuhebende Glaskeramiken sind Duceragold[®] (DeguDent GmbH, Hanau), IPS Empress I[®] (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) und Optec OPC[®] (Jeneric/Pentron Deutschland GmbH, Kusterdingen). Eine weitere Entwicklung glaskeramischer Massen hinsichtlich der Festigkeit sind leuzitverstärkte Keramiken. Dabei ist der Anteil feinverteilter Leuzitkristalle erhöht, die beim Abkühlungsvorgang stärker kontrahieren als die Glasphase. Mit der Entwicklung hydrothermaler Keramiken wurde erstmals die Glasphase durch den Einbau zusätzlicher Hydroxylgruppen modifiziert. Diese sogenannten leichtfließenden kristallfreien Keramiken besitzen homogene, dichte Glasstrukturen, niedrige Brenntemperaturen; außerdem wurde eine Erhöhung der Risszähigkeit um 30% erreicht. 1990 wurde von der Firma DeguDent GmbH (Hanau) die modifizierte Glaskeramik Duceram LFC eingeführt (Kappert u. Eichner 2008).

2.2.3.2 Oxidkeramiken

Im Gegensatz zu den Silikatkeramiken besitzen Oxidkeramiken hauptsächlich polykristalline Anteile. Die Kristallphase dominiert hier; es liegt nur ein sehr geringer Teil an Glasphase vor. Oxidkeramische Werkstoffe (Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid) sind für hochbelastbare (600–1100 MPa) Kronen- und Brückengerüste im Front- und Seitenzahnbereich konzipiert, die mit aufbrennkeramischen Verblendungen versehen werden, und für Primärteleskopkronen und Implantatabutments verwendet werden (Kern 2006).

2.2.3.3 Glasinfiltrierte Oxidkeramiken

Von den reinen Oxidkeramiken unterscheiden sich die glasinfiltrierten Oxidkeramiken, wie das von Sadoun (1986) entwickelte und von der Firma Vita (Bad Säckingen) eingeführte In-Ceram-System. Hierbei wird ein Gerüst aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) offenporig vorgesintert (der sogenannte Weißkörper), in das bei einem zweiten Brennprozess die Glasphase (Lanthanglas) infiltriert wird (Glasinfiltration 30 Vol%). Erweitert wurde das System durch die Einführung der Spinellkeramik, die anstatt des reinen Aluminiumoxids einen Doppelkristall aus Aluminium und Magnesium (Spinell) beinhaltet. Der durch einen verkleinerten Brechungsindex besser an das Lanthanglas angepasste Kristall erhöht die Transluzenz bei leicht sinkender Festigkeit (Eichner u. Kappert 2005). Die Einführung des Zirkoniumdioxids, das aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften noch über dem Aluminiumoxid angesiedelt ist, verbesserte das System der Infiltrationskeramik nochmals erheblich. Mit der Weiterentwicklung des vorangegangenen Systems konnte eine Erhöhung der Bruchzähigkeit um 50% und eine Erhöhung der Festigkeit um 30% erreicht werden. Dazu diente eine Mischung aus 20-30% CeO_2 -stabilisiertem Zirkoniumdioxid und 60-65 % Aluminiumoxid; das neue Verfahren wurde InCeram Zirconia[®] genannt (Kappert 1996).

2.2.3.4 Gusstechnische Vorgehen

Bei diesen Systemen erfolgt die Herstellung der vollkeramischen Restauration durch das Gießen eines Glasrohlings im Lost-Wax-Verfahren. Zur Kristallisation wird die Restauration danach in eine spezielle Einbettmasse gebettet und bei 1075 °C sechs Stunden getempert. Während dieser Zeit findet das Kristallwachstum statt. Dadurch verliert das Glas seine Transparenz bei gleichzeitiger Erhöhung der Festigkeit (Unterbrink 1991). Das wohl bekannteste Glaskeramiksystem ist unter dem Handelsnamen Dicor (Dentsply International und Corning Glas Works) bekannt. Das Material war eine glimmerverstärkte Glaskeramik, die Siliziumdioxid (SiO_2), Metalloxide (K_2O , MgO) sowie das Fluorid MgF_2 als Keimbildner enthält.

2.2.3.5 Lithiumdisilikatverstärkte Keramik – am Beispiel von Presskeramik

Es können glaskeramische Materialien in zähplastischen Zustand versetzt und unter Anwendung hoher Drücke in Hohlformen gepresst werden.

Die Technologie entspricht dem Prinzip nach dem Wachsausschmelzverfahren, bei dem Hohlformen aus spezieller Einbettmasse auf 850 °C vorgewärmt und mit einem Keramikrohling beschickt werden. Bei elektronisch geregelten Pressöfen beginnt der Pressvorgang bei 1100 °C und 3,5 bar nach Erweichung des Materials. Die Rohlinge befinden sich in einem durchgesinterten Zustand, weshalb eine Sinterschrumpfung entfällt (Kappert u. Eichner 2008). Die nach industrieller Keramisierung vorliegende Kristallstruktur zeigt ein dichtes, stabförmiges, kristallreiches Gefüge aus Lithiumdisilikaten, in das zusätzlich Lithiumorthophosphat-Kristalle eingelagert wurden. Bei den meisten heutigen Presssystemen, wie IPS Empress[®], (Ivoclar Vivadent), Optec OPC[®] (Jeneric/Pentron GmbH Deutschland) und Cerapress Creation LF[®] (Girrbach), handelt es sich um leuzitverstärkte Glaskeramiken (Kappert u. Eichner 2008). Hier konnte eine Erhöhung der Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit sowie eine Absenkung der Press- und Sintertemperatur erreicht werden. Trotz des Erhöhens der Festigkeitswerte sind dreigliedrige Brückenkonstruktionen aus Presskeramik für den klinischen Einsatz ungeeignet, da hier die Forderung nach höheren mechanischen Eigenschaften im Vordergrund steht.

2.3 Zirkoniumdioxid

2.3.1 Herkunft und Vorkommen

1789 entdeckte und identifizierte der deutsche Chemiker Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) das Element Zirkonium (Piconi u. Maccauro 1999) als 40. Element des Periodensystems. In natürlicher Form wird es in vulkanischen Gesteinen wie Schiefer, Gneis, Syenit oder Granat gefunden. Es existiert dort in Verbindung mit Siliziumdioxid als Zirkon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) und als Baddeleyit (ZrO_2) (Stevens u. Hennike 1992).

Die wichtigsten Abbaugelände befinden sich an der Ostküste Australiens, in den USA, in Indien und in Südafrika.

2.3.2 Strukturen und Eigenschaften

Das natürliche Zirkon ist in kristallinem Schiefer und/oder Sandstein oder als mikroskopisches Gemenge in Magniten (z.B. Granat) weit verbreitet. Wegen seiner hohen Dichte ($= 4,6 \text{ g/cm}^3$) bildet es als Verwitterungsprodukt Sekundärlagerstätten an Sandstränden (Eichner 2005).

Baddeleyit, das einen geringen Anteil Hafniumoxid enthält, kommt seltener vor als Zirkon und wird in der Regel zusammen mit 1-1,5% SiO_2 oder FeO_2 gefunden.

Es wird in Brasilien und in Südafrika abgebaut, wo es in großen Mengen als Nebenprodukt in Kupfer- oder Uranlagerstätten vorkommt.

Von wesentlicher Bedeutung für den Einsatz von Zirkoniumdioxid als Werkstoff ist sein Auftreten in drei Modifikationen, die Abbildung 2 veranschaulicht:

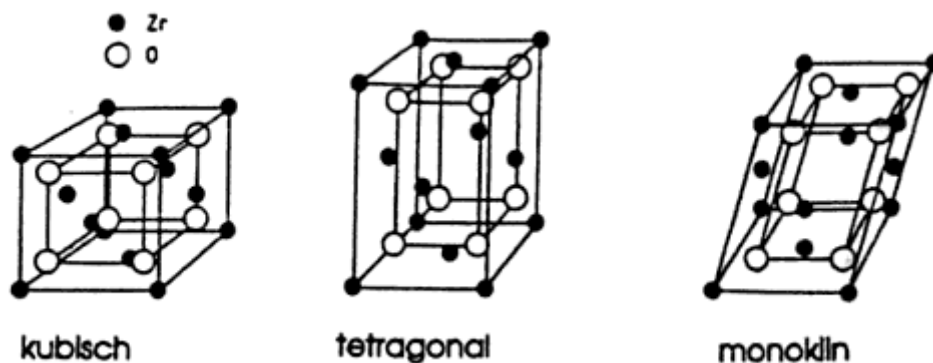


Abb. 2: Modifikationen des ZrO_2

In Abhängigkeit von der Temperatur können mittels Röntgenbeugung drei definierte kristalline Strukturen unterschieden werden. Oberhalb von $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt die kubische, unterhalb davon die tetragonale Form vor. Etwa unterhalb von $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt eine diffusionslose Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Form, wobei eine Volumenzunahme von 3 – 5% auftritt. Der Schmelzpunkt liegt bei $2680 \text{ }^\circ\text{C}$. Aufgrund der Volumenzunahme kommt es bei reinem ZrO_2 zu Rissbildungen, so dass hier Stabilisierungsmaterialien zugesetzt werden müssen.

2.3.3 Yttrium - teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (Y-TZP)

Ron C. Garvie und seine Mitarbeiter lieferten 1975 die Idee zu einer revolutionären Änderung in der Ingenieurkeramik. Durch Zugabe von Oxiden wie MgO, CaO und Y_2O_3 stabilisierten sie die kubische Modifikation von der Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt (CSZ: Cubic Stabilized Zirkonia) (Tietz 1994).

Bei nicht ausreichendem Oxidzusatz erfolgt nur eine Teilstabilisierung (PSZ: Partially Stabilized Zirkonia bzw. mit Angabe des stabilisierenden Oxids z.B. Y - PSZ). Eine Darstellung teilstabilisiertem Zirkoniumdioxids zum besseren Verständnis und zur Übersicht zeigen die drei nächsten angefügten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

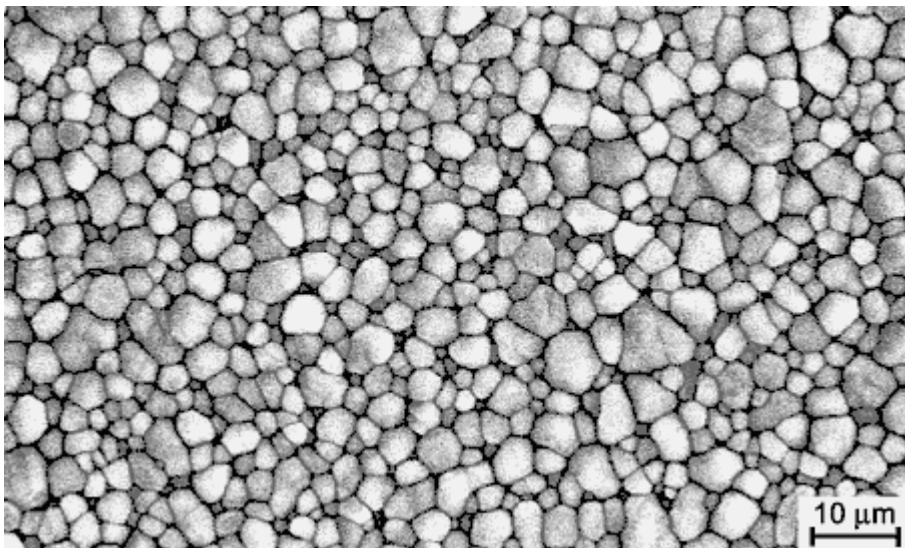


Abb. 3: REM – Aufnahme von teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid (PSZ) im gesinterten Zustand (Thaller 2008)

Die kubische und die tetragonale Form liegen nebeneinander vor, und es kommt bei der Abkühlung zur t/m – Umwandlung. Sie findet bei 980 °C statt; man spricht von einer martensitischen Transformation, ähnlich der des Stahls (Ichikawa 1992). Die Abbildung 4 zeigt monokline und tetragonale Zirkondioxid - Teilchen nebeneinander. Abbildung 5 auf der folgenden Seite nochmals eine Aufsicht.

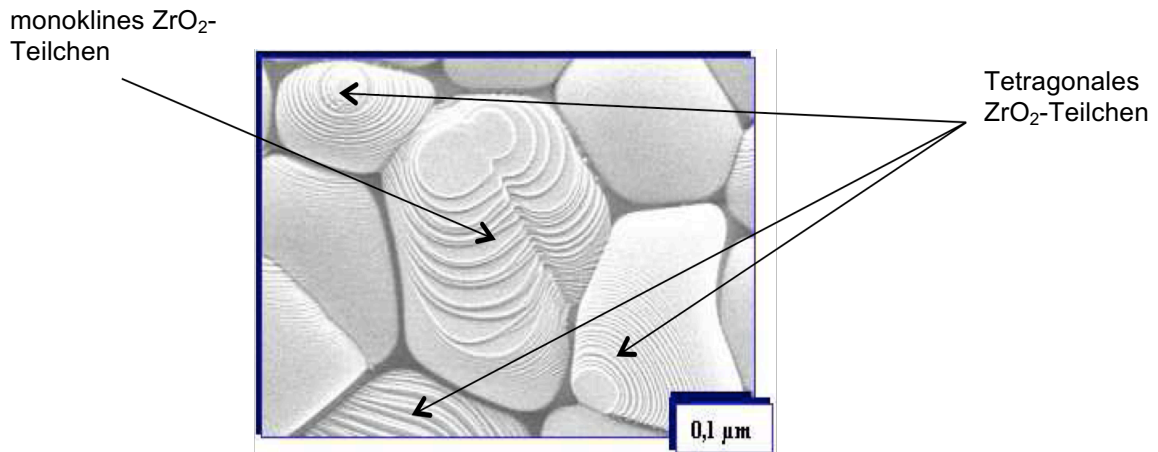


Abb. 4: REM-Aufnahme eines monoklinen ZrO_2 -Teilchens neben mehreren metastabilen tetragonalen ZrO_2 -Teilchen (Thaller 2008)

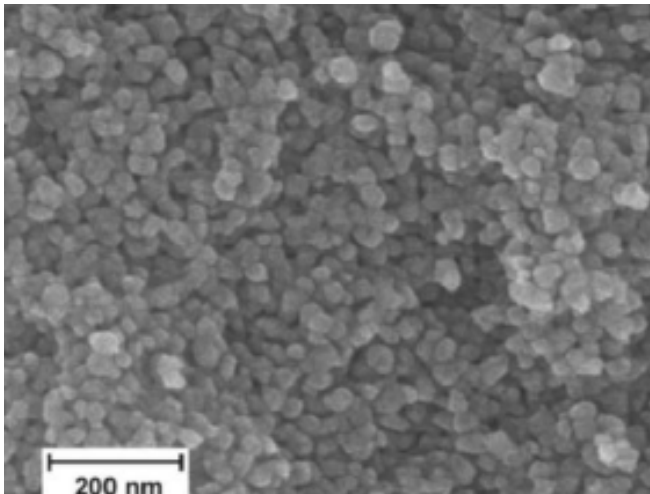


Abb. 5: REM-Aufnahme der Struktur von Y-TZP im vorgesinterten Zustand

Sowohl durch den entsprechend vergrößerten Kationenradius als auch durch die gegenüber dem Zirkon-Ion unterschiedliche Wertigkeit der eingelagerten Ionen werden Verspannungen im Kristallgitter induziert, die die Umwandlung behindern oder unterdrücken. Das Umwandlungsverhalten wird außerdem durch die Änderung physikalischer Größen, wie Korngröße, Spannungszustand und eine möglicherweise die ZrO_2 -Teilchen umgebende Phase beeinflusst. Die durch äußere Einwirkungen spannungsinduzierte Umwandlung der metastabilen t-Phase des teilstabilisierten ZrO_2 (PSZ: Partially Stabilized Zirconia oder TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystal) bewirkt eine Behinderung der Rissausbreitung bei mechanischer Beanspruchung, weil an Rissspitze und -flanke durch die Volumenvergrößerung ein Druckspannungsfeld aufgebaut wird, das einer weiteren Rissöffnung entgegenwirkt

(Abb.6a). Die Mikrorissverstärkung führt bei einer entsprechend günstigen Verteilung der durch die Phasentransformation entstandenen Mikrorisse zu einer Auffächerung eines kritischen Risses in mehrere kleinere, so dass Spannungsspitzen abgebaut werden (Abb. 6b). Eine Rissumlenkung kann erfolgen, wenn umgewandelte Bereiche Druckspannungsfelder ergeben, die für die Rissausbreitung ein Hindernis darstellen. Dadurch verbessern sich die mechanischen Eigenschaften, wie Bruchfestigkeit und Risszähigkeit (Dorfschmidt 1991).

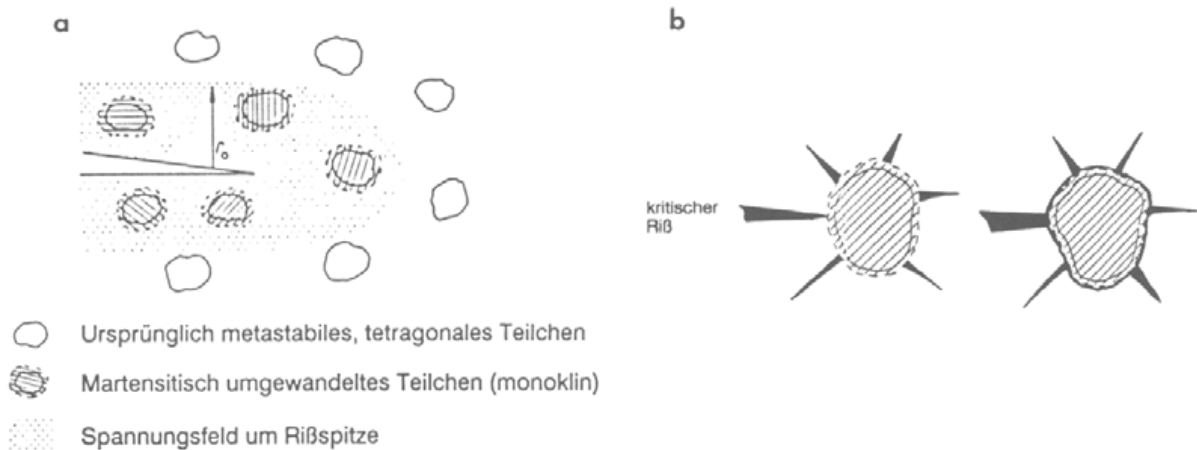


Abb. 6: a) Spannungsinduzierte Umwandlung
b) Mikrorissverstärkung (Auffächerung)

2.4 Verbund von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik

Zum Verbund von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik liegen in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse vor. Bisherige Untersuchungen von Filser et al. (2002) legen mikromechanische Verankerungen und schwache chemische Wechselwirkungen an der Grenzschicht zu Grunde; ferner konnten die Untersuchungen von Schmid et al. (1990) keinerlei Diffusion oder sonstige Vernetzungen an den Grenzonen zeigen. Zum definitiven Nachweis eines Ionenaustausches zwischen den Verbundpartnern wurde eine energiedispersive Mikrosondenmessung vorgenommen. Weiterhin erfolgten elektronenmikroskopische Untersuchungen, die keinen chemischen Verbund zeigten (Stephan 1996). Inhalt der Untersuchung war u.a. der Verbund von Y-TZP mit der Verblendkeramik Vitadur Alpha[®]. Neuere Untersuchungen von Suttor (2007) zeigten jedoch den Hinweis auf einen chemischen Verbund unter dem Tunnel-Raster-Elektronenmikroskop. Tholey

(2007) geht ebenfalls davon aus, dass im Falle vollkeramischer Restaurationen die bereits vorliegenden Metalloxide eine entscheidende Rolle beim Verbundmechanismus spielen müssen, da beide Materialien aus Metalloxiden bestünden. Es handelt sich hierbei um Van-der-Waals-Kräfte (Dipolkräfte zwischen einzelnen Atomen und Molekülen), die für die Oberflächenspannung von Stoffen charakteristisch sind. Sie bestimmt die Benetzungsfähigkeit von Oberflächen.

Aboushelib et al. (2006), die diese Theorie bestätigten, verwendeten hochglanzpolierte Zirkoniumdioxidoberflächen, die verblendet wurden. Bei näheren Untersuchungen unter dem Tunnel-REM zeigten sich keinerlei Fehlstellen in der Verbundzone. Dies weist auf eine Haftung hin, die nicht nur mechanisch, sondern vielmehr auch chemisch unterstützt sein muss.

Bei der Verblendung von Zirkoniumdioxidgerüsten spielen ebenfalls wie bei der Verblendung von Metallgerüsten die Benetzung des Gerüstmaterials durch die Verblendkeramikmasse und die thermische Kompatibilität der Verbundpartner in Form von Angleichung der Wärmeausdehnungskoeffizienten eine entscheidende Rolle (Eichner u Kappert 2005). In Abbildung 7 der Folgeseite soll zur Übersicht deutlich werden, wie der WAK die Spannungsverhältnisse der Verblendkeramiken beeinflusst.

Ein exaktes Abstimmen der Verblendmassen auf das Zirkoniumdioxidgerüst durch Angleichung des WAK verbessert die Haftung von Y-TZP (Luthardt et al. 1998) und Verblendkeramik analog der metallkeramischen Verblendtechnik (Kappert u. Krahl 2001). Durch den um 10 - 15% höheren WAK des Gerüstmaterials wird die Verblendkeramik bei der Abkühlung unter Druckspannung gesetzt. So kommt eine Steigerung der Verbundfestigkeit zustande (Kappert u. Krahl 2001), welche die Haftung unter thermischer Wechselbelastung in der Mundhöhle gewährleistet. Die im Gerüst auftretende Zugspannung kann aufgrund der hohen Festigkeit der ZrO_2 - Keramik vernachlässigt werden.

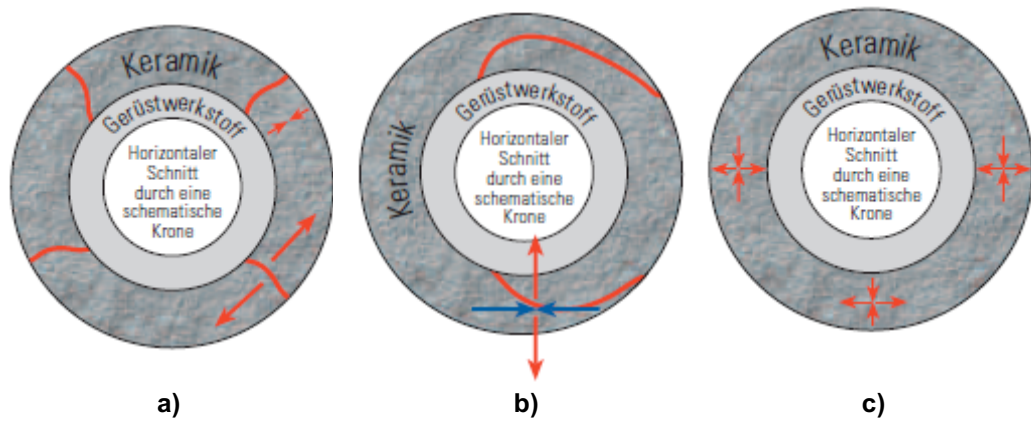


Abb. 7:

- a) der WAK des Gerüsts ist niedriger als der WAK der Verblendkeramik; die so erhöhten Zugspannungen erzeugen radial nach außen laufende Risse.
- b) der WAK des Gerüsts ist höher als der WAK der Verblendkeramik; die so erhöhten Druckspannungen erzeugen parallel zum Gerüst verlaufende Risse.
- c) der WAK des Gerüsts ist ein wenig höher als der WAK der Verblendkeramik.

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Verbundfestigkeiten zwischen zwei verschiedenen Werkstoffen sind vielfältig. Die folgende Tabelle soll eine Übersicht über unterschiedliche Verfahren geben. Es handelt sich um Versuche zur Biegescher-, Druckscher-, Schlag-, Torsions- und Zugscherfestigkeit.

Biegescherfestigkeit	Schwarz, Lenz und Schwickerath 1988; Groll 1980; Lavine und Custer 1966;
Druckscherfestigkeit	Anusavice und Fairhurst 1976; Chong und Beach 1980; Civjan 1974; Silver, Klein und Howard 1960; Schmitz und Schulmeyer 1975; Voss und Eichner 1978
Schlagfestigkeit	Claus 1981; Mathe 1933; Ritze 1966; Silver, Klein und Howard 1960
Torsionsfestigkeit	Carter 1975; Dorsch 1989; Lenz 1990;
Zugscherfestigkeit	Anthony 1970; Sced und Mc Lean 1972; Shell und Nielson 1962; Wight et al.1977

Tab. 1 : Prüfmetheden zur Haftfestigkeitsbestimmung

Zur Prüfung des Haftverbundes zwischen Titan und Keramik wird in der Regel der Dreipunktbiegeversuch nach Schwickerath (DIN EN ISO 9693) herangezogen. Hier wird die Ablöse-/Rissbeginnfestigkeit gemessen. Sie entspricht der früheren Bezeichnung Scher-/Verbundfestigkeit (Gürtler 2005). Die Mindestforderung nach DIN 9693 an den Haftverbund ist mit 25 MPa angegeben. Gürtler et al ermittelten Haftfestigkeitswerte von 28,9 MPa bis 34,6 MPa.

2.5. Entwicklung möglicher Herstellungsformen von Gerüstkörpern

Bei der Herstellung vollkeramischer Restaurationen durch Maschinenschleifung, Maschinenfräsung oder Additionsverfahren können industriell hergestellte Keramiken verwendet werden, die sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften (Biegefestigkeit, Risszähigkeit) auszeichnen. Die Herstellung kann weitgehend automatisiert durch sogenannte CAD/CAM-Systeme (Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing) oder mechanisch mit Hilfe von sogenannten Kopierschleifenverfahren (z.B. Celay-System) geschehen (Luthardt 1999).

2.5.1 Die CAD/CAM -Technologie in der Zahnheilkunde

Zu den Begründern dentaler CAD/CAM – Verfahren muss in erster Linie Francois Duret gezählt werden, der 1971 erste Versuche zur Herstellung maschinengefertigter Kronen durchführte. Tinschert et al. berichten für 1985 von der ersten Fertigung einer CAD/CAM–gefrästen Einzelkrone. Ebenfalls gegen Ende der 1980er Jahre wurde der Begriff der „chairside – Behandlung“ (direkt am Behandlungsstuhl) geprägt, der mit der Einführung des Cerec-Systems neue Wege zur Herstellung von Kronen und Brücken wies (Mörmann 1987).

Bei der Herstellung von Gerüsten mittels CAD/CAM-Systemen werden prinzipiell drei Arbeitsstufen durchlaufen:

- 1.) Sammeln relevanter Informationen; das Digitalisieren kann je nach System mit Licht, Laser oder mechanischem Abtasten erfolgen. Die exakte Erfassung der Präparation auf dem Modell oder im Mund des Patienten ist das Ziel.

- 2.) Konstruktion der Restauration mit Hilfe rechnergestützter Software am Bildschirm, das sogenannte CAD.
- 3.) Herstellung der Restauration mit Hilfe einer rechnergestützten Fräseinheit aus einem Blockmaterial. Der CAM-Prozess beinhaltet die eigentliche Produktion der Restauration: Es wird der aus einem CAD-Programm entnommene Datensatz in eine Produktionsanlage gespeist. Beim Fräs- oder Schleifvorgang wird die dreidimensionale Geometrie des digitalisierten Zahnersatzes in Fräs- bzw. Schleifbahnen umgerechnet (Striezel 2005; Strub 2005).

Es werden hier sowohl dichtgesinterte als auch vorgesinterte Werkstoffe als Rohlinge bearbeitet. Im Einzelnen sollen hier einige auf dem Markt befindliche Systeme vorgestellt werden.

2.5.1.1 Herstellungsarten beim CAD/CAM-Verfahren

Prinzipiell lassen sich zwei Vorgehensweisen beim Herstellungsprozess mit Hilfe der CAD/CAM-Technologie unterscheiden.

2.5.1.1.1 Herstellung von Gerüsten aus dichtgesinterten Zirkoniumdioxidblöcken

Aus dichtgesinterten Rohlingen werden direkt Gerüstformen herausgefräst (sogenannte Hartbearbeitung). Dies hat einen massiven Verbrauch an Schleifgeräten, wie diamantierte Schleifer, zur Folge und erfordert einen hohen Zeitaufwand. Nach dem Herausfräsen aus einem dichtgesinterten Block wird das Gerüst einem Korrekturbrand unterzogen, um eine exakte Passung zu gewährleisten und beim Schleifen entstandene Unregelmäßigkeiten auszugleichen. Zwei auf dem Markt erhältliche Systeme, die diesen Herstellungsablauf konsequent umsetzen, sind das von Allschwil (Schweiz) angebotene System DCS und das von Girrbach Dental (Pforzheim) angebotene Digident-System. Dabei wird die Stumpfgeometrie des präparierten Zahnes mit einem Abtaster digitalisiert. Die Konstruktion des Kronen- und Brückengerüstes erfolgt dann computergestützt auf dem Bildschirm des Rechners. Die Daten dienen anschließend zur Ansteuerung einer CNC-Maschine, die das Gerüst aus dichtgesinterten Zirkoniumdioxidblöcken herausschleift. Es schließt sich die Verblendung an (Pröbster 1997).

Das Digident-System arbeitet mit einem lichtoptischen Scanner, der Modelle virtuell erfasst. Die CAD-Bearbeitung mit der Software erfolgt nach dem logischen Ablauf

der Aufwachstechnik. Die Produktion von Zirkoniumdioxidgerüsten findet in Hartbearbeitung über eine Schleifeinheit statt (Riquier 2001).

2.5.1.1.2 Herstellung von Gerüsten aus vorgesinterten Zirkoniumdioxidblöcken

Aus vorgesinterten Zirkoniumdioxidblöcken werden Gerüstformen herausgeschliffen (Weißbearbeitung), die in einem anschließenden Brennprozess dichtgesintert werden. Die hierbei entstehende Schrumpfung des Materials muss vor dem Schleifprozess einkalkuliert werden. Eine Software berechnet die exakte Vergrößerung des Gerüstes vor dem Schleifen, die die Sinterschrumpfung während des Brennens ausgleicht, sodass eine optimale Passung garantiert ist.

Nachfolgend werden einige auf dem Markt befindliche Systeme aufgelistet:

IPS CAD

Die Ivoclar Vivadent AG (Schaan, Liechtenstein) erarbeitete ein System zur Nutzung für die CAD/CAM Technologie. Spezielle Blöcke werden zum Schleifen angeboten, hier zu nennen sind IPS e.max ZirCAD aus Zirkoniumdioxid, IPS e.max CAD und IPS empress CAD.

Lava

Durch das von 3M ESPE entwickelte Lava-Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumdioxidgerüsten wird durch einen lichtoptischen Scanner die präparierte Stumpfoberfläche eines Sägeschnittmodells erfasst. Die Konstruktion der Kronen und Brückengerüste erfolgt über den Computer, ausgehend von den digitalisierten Oberflächen. Sie werden aus vorgesintertem Zirkoniumdioxid herausgefräst. Dem Fräsvorgang folgt der Sintervorgang. Dabei kann die Farbe des Gerüstes der Grundfarbe der späteren Verblendung angepasst werden. Der kontrollierte Sinterprozess führt zu einer Schrumpfung von 20%-25% (linear, je nach Raumrichtung), die bei der Berechnung der Gerüstkontur direkt berücksichtigt wird (Suttor 2001; Suttor 2004).

Everest

Das CAD/CAM Everest-System (KaVo Dental, Leutkirch) besteht aus einem Scanner, der Fräs- und Schleifeinheit zur maschinellen Bearbeitung, einer speziellen Software und einem Sinterofen.

Cercon

Die ETH Zürich entwickelte in den frühen 1990er Jahren mit dem sogenannten DCM-System (Direct Ceramic Machining) ein neuartiges Verfahren, das in klinischen Studien durch die Zahnklinik der Universität Zürich erprobt wurde (Sturzenegger et al. 2000). Nach positiven Resultaten hinsichtlich Biokompatibilität, Tragekomfort, Stabilität, Langlebigkeit und Wirtschaftlichkeit (Filser 1998) brachte die Firma Degussa Dental das System unter dem Namen Cercon–Smart ceramics system 2001 auf den Markt (Filser 2005).

Eine Wachsmodellation wird optisch abgetastet und eingelesen. Die errechnete Information wird an eine Schleifeinheit weitergeleitet, welche die Form aus einem Block vorgesintertem Zirkoniumdioxids (Weißling) herausschleift. Anschließend wird die Form während eines sechsstündigen thermischen Sinterprozesses bei 1350 °C dichtgesintert. Da dieser Vorgang mit einer Abnahme des Volumens des gefrästen Gerüsts um 50% verbunden ist, muss diese Sinterschrumpfung beim Einlesen der Daten berücksichtigt werden (Rinke 2001).

Weitere auf dem Markt vorhandene Systeme sind das Cerec-System (Ceramic Reconstruction) von Sirona (Bensheim), das Decim-System (Dentronic AB, Skellefteå, Schweden) und das Procera-System (Gothenburg, Schweden).

2.5.2 Additionsverfahren zur Gerüstherstellung

Eine andere Methode zur technischen Herstellung von Gerüsten ist der Einsatz additiver Verfahren.

Ein neues System zur additiven Herstellungstechnik bietet die Firma Wolz-Dental-Technik (Ludwigshafen) mit dem Wol-Ceram-System an. Das Arbeitsprinzip beruht auf einer Automatisierung zahntechnischer Laborschritte, die 2001 von Wieland (Pforzheim) vorgestellt wurde. Hier wird in einem Keramikschlicker mit Hilfe eines großen elektrostatischen Feldes Keramikpulver gewünschter Schichtstärke auf einen Modellstumpf aufgetragen (Kappert 2001). Durch Auftragen von Spacer auf einen

Sägmodellstumpf wird ein gleichmäßig dicker Zementspalt erzeugt. Das Auftragen von Aluminium- oder Zirkoniumdioxidschlicker geschieht automatisch mittels Tauchbad. Durch einen CNC-Fräser wird ungleichmäßig vom Stumpf abgelaufener Schlicker zurückgefräst. Notwendige Daten wurden zuvor von einem Laser abgetastet (Wolz 2002).

2.5.3 Herstellungsprozess von Rohlingen

Die Herstellung von Gerüsten oder ganzen Kronen und Brückenteilen kann prinzipiell auf drei Arten geschehen:

- a) durch die Verwendung industriell hergestellter dichtgesinterter Rohlinge, sogenannte Hartbearbeitung;
- b) durch die Verwendung industriell hergestellter teilgesinterter (vorgesintert) Rohlinge, sogenannte Weißbearbeitung;
- c) durch die Verwendung von im Sprühtrocknungsverfahren hergestellter Rohlinge, sogenannte Grünbearbeitung.

Einen Überblick über die angesprochenen Ausgangszustände (ungesintert, vorgesintert, dichtgesintert) der Rohlinge geben die folgenden drei Abbildungen.

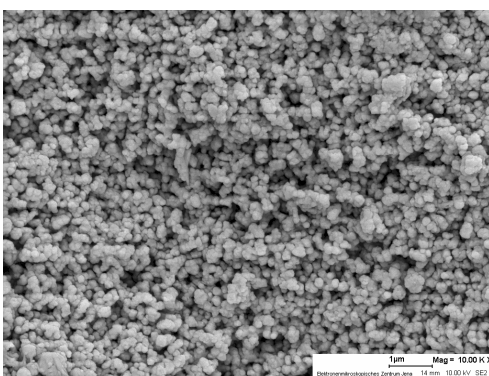


Abb. 8: REM-Aufnahme von ungesintertem

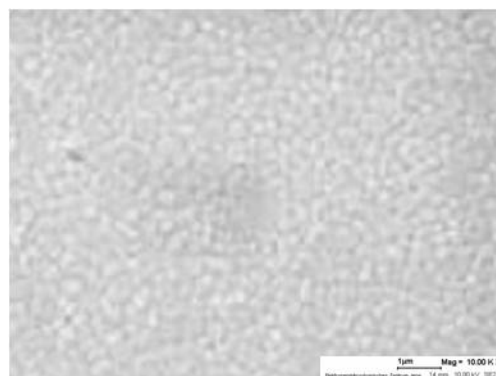
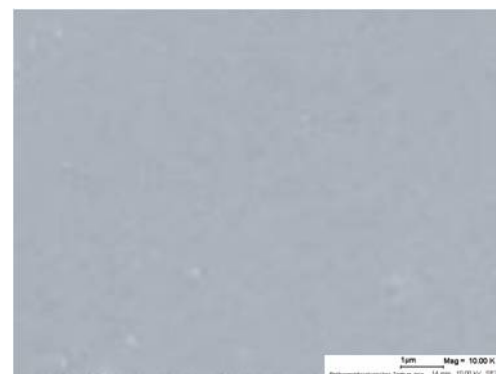


Abb. 9: REM-Aufnahme von vorgesintertem ZrO_2

Abb. 10: REM-Aufnahme von dichtgesintertem ZrO_2



Als Ausgangsmaterial dient hier das Yttriumstabilisierte-Zirkoniumdioxid (Y-TZP). Dies geschieht im sogenannten Sol-Gel-Verfahren, das einem Hydrolyseverfahren entspricht. Mittels der Ausgangssubstanz Zirkonsilikat (ZrSiO_4) wird durch chemische Aufspaltung ZrOCl_2 gewonnen, das zusammen mit YCl_3 als Basis für den Sol-Gel-Prozess dient. Durch mehrmalige Wasch-, Trocknungs- und Kalzinierungsprozesse entsteht nach abschließendem Mahlen ein Nanopulver mit einer mittleren Korngröße von 100 nm. Über einen Verdichtungsprozess in vorgeformten Hohlkörpern wird das Pulver mit organischem Bindemittel versetzt und im Sprühtrocknungsverfahren zu 100 – 200 μm großen Konstrukten aufgebaut. Als Bindemittel kommen hier Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenalkohol (PEA) und Polyacrylsäure (PAS) zum Einsatz. Der so hergestellte Rohling wird als Grünkörper (Rinke 2001) bezeichnet. Nun kann durch einen genau koordinierten Temperatur-Zeit-Zyklus ein Sintervorgang ausgelöst werden (Vorbrand), der den Grünling an Härte und Festigkeit gewinnen lässt. So entsteht der Weißling (Kurbad 2001). Durch ein weiteres Verfahren kann ein Dichtsintern des Weißlings erreicht werden. Bei diesem sogenannte HIP-Verfahren (hot isostatic pressure) wird das Gefüge unter extrem hohem Druck (1000 bar) bei hohen Temperaturen verdichtet. Dadurch entstehen sehr feste Werkstoffe mit hoher Härte und Risszähigkeit; sie sind faktisch porenfrei und bis zu 1450 °C hochtemperaturbeständig (Striezel 2005).

2.5.4 Bearbeitungseinflüsse auf den Werkstoff

2.5.4.1 Einfluss auf die Oberfläche

Bei dichtgesinterten Keramikrohlingen ist die Gefahr von der durch die diamantierten Schleifkörper verursachten Defekten am größten (Fischer 1999; Luthardt 2000). Das Nachschleifen von schlecht passenden Gerüsten durch den Zahnarzt mit rotierenden Instrumenten ist ebenso wie das Korundstrahlen einer der Haupteinflüsse auf den Gerüstwerkstoff nach dem Sinterprozess.

Die Auswirkungen dieser mechanischen und thermischen Bearbeitung wurden in vielen Studien untersucht und führten zu oft divergierenden und kontrovers diskutierten Schlussfolgerungen und Empfehlungen (Guazzato 2005; Hahn 1994;

Luthardt 2004; Luthardt 1997; Marx 1993; Pfeiffer 1997; Thompson 1994; Tuan 1998).

Einige Autoren wiesen eine um bis zu 50% durch Beschleifen mit Diamantschleifkörpern oder durch Sandstrahlen hervorgerufene Festigkeitsminderung nach (Deng 2002; Luthardt 1999; Luthardt 2002; Luthardt 2004), was auf das Auftreten kleiner Abplatzungen und Mikrorissbildungen beim Schleifen zurückgeführt wird (Tinschert 1999), während andere keinen signifikanten Festigkeitsverlust feststellen konnten (Baltzer 2003). Nach den Untersuchungen von Hill hat das Korundstrahlen von Zirkoniumdioxidoberflächen keinen signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeit (Hill 2007).

Dem stehen Ergebnisse gegenüber, die besagen, dass durch Beschleifen oder Sandstrahlen sogar die Festigkeit des Materials erhöht wird, solange bei der Bearbeitung keine Temperaturerhöhung stattfindet (Guazzato 2005). Die Ursache dafür liegt in der Entstehung einer kompressiven Schicht auf der bearbeiteten Gerüstoberfläche des Y-TZP. Nicht in die Matrix eingepresste tetragonale Körner können spontan oder durch mechanische Bearbeitung von der tetragonalen in die monokline Phase transformieren (Luthardt 1997). So entsteht eine Verhärtung der Oberfläche, die zu größeren Festigkeitswerten führt. Bei Überschreiten der kompressiven Schicht durch Risse wird Materialschwäche induziert, was auf das Langzeitverhalten einen negativen Einfluss hat. Klinisch äußert sich dies durch plötzliches Materialversagen, wie Abplatzungen nach einigen Jahren Tragedauer (Marx 1993; Tinschert 1997). Empfehlungen zur Durchführung eines Regenerationsbrandes sind kritisch zu betrachten. Grundlegend soll hier die Spannung reduziert werden, die zur Phasenumwandlung des Y-TZP durch mechanisches Bearbeiten führt. Die Grenzflächenspannungen zwischen der Verblendkeramik und der monoklinen Phase des Zirkoniumdioxidgerüstes, hervorgerufen durch den WAK der monoklinen Phase, der nicht auf den WAK der Verblendkeramik eingestellt ist, sollen reduziert werden

2.5.4.2 Einfluss auf die Passgenauigkeit

Ebenso wie die Bearbeitung der Oberfläche hat auch die Passgenauigkeit klinische Relevanz bezüglich der Langlebigkeit von Zahnersatz. Ein geringer Randspalt und - damit kombiniert - ein harmonischer Verlauf der Präparationsgrenze sind wichtige Kriterien in Bezug auf Qualität und Passgenauigkeit. Ein zu großer

Randspalt kann zum Auswaschen von Befestigungszement führen; Verfärbungen, Zementabration und Sekundärkaries sind vermeidbare Konsequenzen. Eine Möglichkeit zur Befestigung vollkeramischer Restaurationen sind Kompositzemente, die aufgrund höherer mechanischer Festigkeitswerte beständiger sind als konventionelle Zemente (Molin 1996), die im oralen Milieu schneller zerfallen. Optimale Werte zur Befestigung liegen zwischen 50 – 100 µm; auch die Filmdicke beeinflusst die Passung. So zeigen eingesetzte Kronen und Brücken mit Kompositmaterial einen geringeren Randspalt als mit Harvard-Zement eingesetzte Versorgungungen (Olio 1986). Beim Vergleich von Presskeramiken mit im CAD/CAM-Verfahren hergestellten geschliffenen und gesinterten Keramikrestaurationen zeigten erstere eine bessere Passgenauigkeit (Rinke 2001). Mehrere Faktoren sind für die Passgenauigkeit CAD/CAM-hergestellter Restaurationen von Bedeutung:

- a) Die Qualität der optisch erfassten Präparation;
- b) Die Datenverarbeitung und -bearbeitung;
- c) Die Qualität und Dimension von Schleifgeräten und -instrumenten.

Ein für den Erfolg adhäsiv zementierter Restaurationen konstitutiver Faktor ist das Zementssystem selbst, da zwischen den Herstellern der CAD/CAM-Systeme signifikante Unterschiede hinsichtlich der Schaffung eines exakten Randschlusses bestehen (Rosentritt 2007).

Mehrere Untersuchungen verschiedener CAD/CAM-Verfahren ergaben hohe Präzisionswerte. Dies zeigen z.B. Studien von Luthardt (1997) und May (1998), die für mit dem Precident-Verfahren hergestellte Restaurationen eine Passgenauigkeit von 60-80 µm ermittelten. Weitere positive Ergebnisse, die eine hohe Passgenauigkeit bei gefrästen Gerüsten erreichten, wurden von Beuer (2003), Bindl (2005) und Nakamura (2005) bestätigt. Mit Zunahme der Brückenspannweite zeigten sich jedoch erhöhte Randspaltwerte, die weitere Verbesserungen des CAD/CAM - Systems erforderlich machen. Die beim Cercon-Verfahren ermittelten Breiten ergaben relativ große Werte zwischen 86,5 – 147,3 µm für viergliedrige Brückenkonstruktionen aus vorgesintertem Zirkoniumdioxid. Verläuft die Brückenform stark gekrümmt, verschlechterte sich hier die Randspaltbreite (Komine 2005).

3 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf der einen Seite den Haftmechanismus zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik bezüglich der Festigkeit und der Bindungsart zu analysieren und auf der anderen Seite wichtige Verarbeitungsparameter zu modifizieren, die Einfluss auf den Haftverbund haben. Weiterhin sollen hier eine Gegenüberstellung aktueller Verblendkeramiken mit Zirkoniumdioxid und deren ermittelte Scherhaftfestigkeitswerte dargelegt werden. Im Rahmen der Untersuchung soll auch ein von der Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelter Modellliner getestet werden, der eine wesentliche Verbesserung des Haftverbundes zum Ziel hat.

Der Verbund soll durch Scherbelastung bis zum Bruch auf seine Festigkeit hin überprüft werden. Es folgen mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Bruchbildanalysen der Prüfkörper, um Schwachpunkte und Haftbereiche zu analysieren. Die Prüfkörper werden weiterhin auf kohäsive und adhäsive Frakturmechanismen untersucht. Ferner wird eine Röntgenspektroskopie (EDX) zur Untersuchung der Diffusionsschicht bzw. der Grenzschicht zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik durchgeführt.

Anhand eines ausgewählten Verblendkeramik-Systems wird der Einfluss von Brenntemperaturen über und unter den vom Hersteller vorgeschriebenen Werten untersucht. Außerdem wird der Einfluss der Vorbehandlung der Zirkoniumdioxidoberfläche vor dem Aufbrennprozess überprüft. Dazu wird die Oberfläche mit Korund verschiedener Korngrößen bei unterschiedlichen hohen Drücken bestrahlt. Ferner wird durch Oberflächenkonditionierung mit Silikatgel oder Aufbrennen von Silikat untersucht, inwieweit eine Verbesserung der Haftung eintritt. Auch hier kommt ein von der Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickeltes Verfahren für die Silikatapplikation zur Anwendung.

4 Material und Methode

4.1 Prüfkörper

Um die Haftverbundfestigkeit exakt bestimmen zu können sowie den Bruchverlauf der Verblendkeramiken zu analysieren, wurden Prüfkörper aus Zirkoniumdioxid hergestellt. Pro Serie wurden 6 Prüfkörper verwendet, die Abmessung eines Prüfkörpers betrug 20 x 10 x 2 mm (L x B x H) wie folgende Abbildung zeigt.

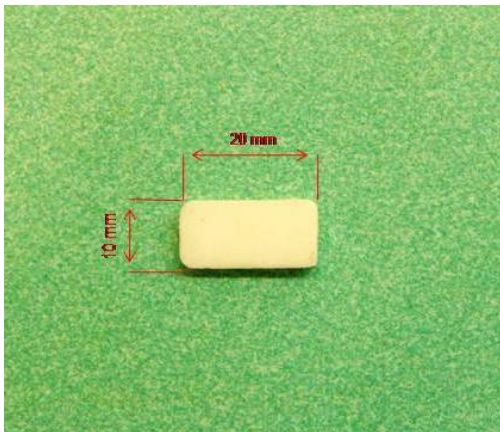


Abb. 11: Abmessung eines Prüfkörper

4.1.1 Zirkoniumdioxid als Basis

Zu diesem Zweck wurden Plättchen (Pellets) aus einer dichtgesinterten Zirkoniumdioxidplatte (Wieland Dental, Zeno[®] ZrDisc) herausgesägt (Exakt Trennschleifsystem 300 mit Diamanttrennblatt 0,2 mm, 53-63 Mikrokörnung) und mit Schleifpapier bearbeitet (Siliziumkarbid 1200 FEPA, 13-16 Mikrokörnung). Andere Prüfkörper wurden aus vorgesintertem Rohlingen herausgesägt (Vita In-Ceram[®] YZ).

Eine Übersicht über die verwendeten Werkstoffe:

	Vita In-Ceram [®] YZ	Wieland Dental, Zeno [®]
WAK (25 °C - 500 °C)	$10,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$10,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
Biegefestigkeit	> 900 MPa	1100 MPa
Bruchzähigkeit (K IC)	5,9 MPa·m ^{1/2}	7 MPa·m ^{1/2}
Elastizitätsmodul (E)	210 GPa	210 GPa

Tab. 2: Materialeigenschaften der Werkstoffe

	Vita In-Ceram [®] YZ	Wieland Dental, Zeno [®]
Zirkoniumdioxid (ZrO ₂ +HfO ₂)	94%	94%
Yttriumoxid	5%	5%
Aluminiumoxid	<1%	<1%
Andere Oxide	<1%	<1%

Tab. 3: Zusammensetzung der Werkstoffe

Auf die sonst bei Keramiken angewendete Festigkeitsprüfung mit dem Dreipunkt-Biegeversuch wurde verzichtet, da er keine Aussagen über den Haftverbund liefert.

Im Rahmen dieses Scherversuches bestand keine Möglichkeit, die Verblendkeramik direkt auf die Zirkoniumdioxidoberfläche aufzubrennen, die in Form eines Abscherzylinders genutzt werden kann. Das Aufbringen der Keramik auf die Prüfkörper geschah im Schichttechnikverfahren mit einem Pinsel. Es war so nicht möglich, eine stets gleichbleibende, reproduzierbare Form, wie etwa die, eines Zylinderrings zu generieren. Deshalb wurde hier nach dem Aufbrennen der Verblendkeramik über ein Konditionierungsverfahren ein Kunststoffzylinder auf die Keramik aufpolymerisiert. Dieser kann abgeschert werden und liefert so indirekt Aussagen über die Festigkeit des Haftverbundes von Verblendkeramik und Zirkoniumdioxid.

Um verwertbare Ergebnisse zu erzielen, soll der Verbund zwischen Verblendkeramik und dem abzuscherenden Kunststoffzylinder so fest sein, dass bei der Applikation von Druck nur Brüche im Verbund Zirkoniumdioxid - Verblendkeramik möglich sind. Bei entsprechenden Vorversuchen zeigte sich ein besonders stabiler Verbund zwischen Keramik und Composit (Scherzylinder) nach Konditionierung der Keramikoberfläche mit Flusssäure (HF). Durch sie wurde die Bildung eines Mikroreliefs möglich (Göbel 2000). Durch die Flusssäure wird oberflächlich partiell SiO₂ aus der Keramik, entsprechend der chemischen Formel $6\text{H}_2\text{F}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ herausgelöst. Auf diese mikrostrukturierte Oberfläche wird hydrolysiertes Silan aufgetragen. Diese reagiert einerseits mit den oberflächlichen Hydroxylgruppen des Silikatanteils der Keramik durch eine Kondensationsreaktion und andererseits mit den Doppelbindungen des Komposits, aus dem der Scherzylinder besteht.

4.1.2 Herstellung der Prüfkörper

4.1.2.1 Aufbrennen der Verblendkeramiken

Nach dem Sintern der Prüfkörper wurden alle Zirkoniumdioxidplättchen mit dem Dampfstrahler bei einem Druck von 2,5 bar gründlich gereinigt.

Es erfolgte je nach verwendeter Verblendkeramik unter exakter Einhaltung der vom Hersteller angegebenen Kriterien (Verarbeitungsanweisung) der Auftrag der keramischen Verblendmassen mit einem Pinsel. Die Schichtdicke betrug 250 – 300 µm. Vorrangig wurde ein Pulver-Flüssigkeit-System folgender Hersteller verwendet:

Vita VM[®]9 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen),

CZR[®] (Noritake, Japan),

Tizian[®] (Schütz Dental, Rosbach),

Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim),

Lava[™] (3M ESPE Deutschland GmbH, Neuss) und

Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf).

Gebrauchsfertige Pastensysteme lieferten folgende Hersteller:

Hera Ceram Zirkonia[®] (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau) und

Cercon Ceram Kiss[®] (DeguDent GmbH, Hanau)

Der Linerbrand erfolgte nach Herstellerangaben im Multimat Mach 2 der Firma Dentsply Detrey GmbH (Konstanz). Die Brenntabellen der einzelnen Systeme befinden sich in Anlage 1.

Die Prüfkörperherstellung für die Scherfestigkeitsmessung hatte folgenden Ablauf:

1. Strahlen der Verblendkeramikfläche mit Aluminiumoxid (110µm) bei 3 bar Druck (Renfert, Basic Classic) zur Oberflächenvergrößerung und Schaffung des Mikroreliefs;
2. Ätzen mit 5%-iger Flußsäure - Trocknungszeit ca. 1 – 2 min;

3. Applikation des Haftsilans (Siliseal, Heraeus Kulzer) - Trockenzeit ca. 1 min, die Schichtdicke lag im Nanometerbereich;
4. Auftragen des Opakers (Gradia OB2, GC Corporation, Tokyo, Japan) und Polymerisation im Lichthärtegerät (Dentacolor[®] XS, Kulzer) für 180 s, Schichtdicke 100 – 150 µm;
5. Mittiges Aufsetzen eines Kupferrings (H 2mm, ø 5mm) auf die konditionierte Keramikoberfläche und Auffüllen des Rings mit fließfähigem Komposit (GrandioFlow, Voco, Cuxhaven) bis zum bündigen Abschluss;
6. Polymerisation im Lichthärtegerät (Dentacolor[®] XS, Kulzer) für 180 s;
7. Entfernung des Kupferrings und Applikation von Dentacolor[®]-Opakerflüssigkeit am Übergang vom Scherzylinder zur Keramik - zur Rissvermeidung - und Polymerisation im Lichthärtegerät (Dentacolor[®] XS, Kulzer) für 90 s;
8. Wässrige Lagerung der Probekörper im Wärmeschrank (MB 53, Binder, Tuttlingen) bei 37° C für 24 Stunden.

Die Prüfkörper für die Bestimmung der Druck-Scherfestigkeit wurden immer in Serie angefertigt. Einzelne Schichten des Prüfkörpers sind in der nachfolgenden Abbildung (Abb. 12) dargestellt.

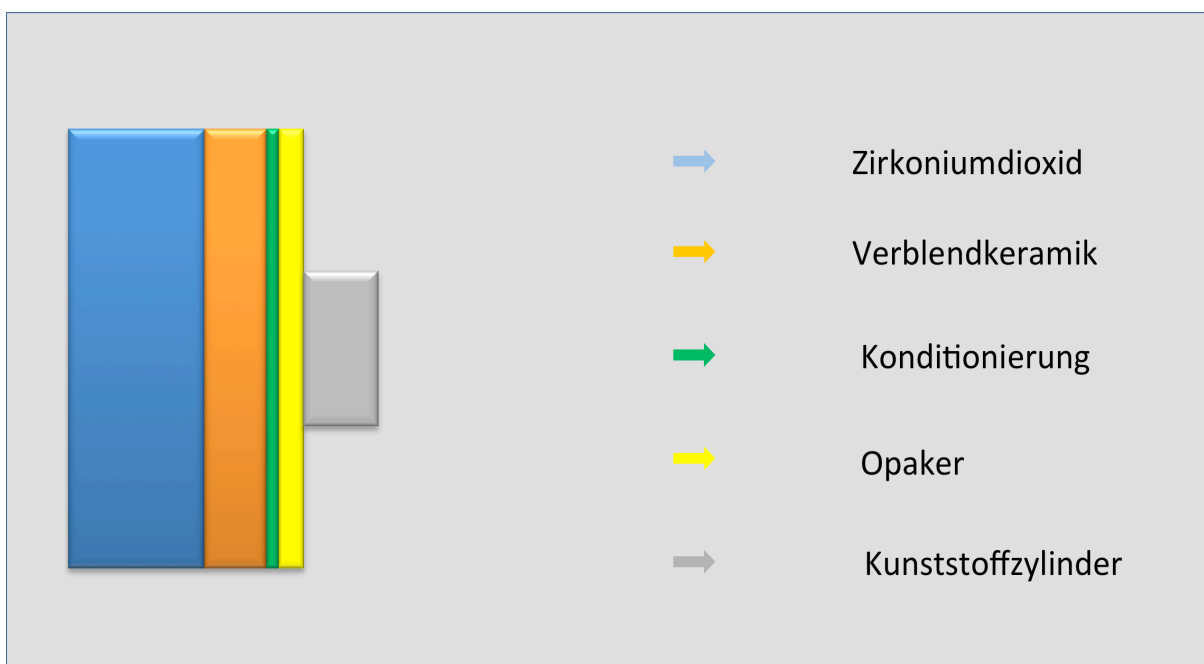


Abb. 12: Schematischer Aufbau eines Prüfkörpers

4.1.3 Keramische Verblendmassen

Jeder Prüfkörper wurde mit einem Liner (Verbundschicht zwischen Dentinkeramik und Gerüstmaterial) versehen. Die Abbildungen 13 – 18 zeigen eine Übersicht der verwendeten Keramiken.

Es liegen von Cercon Ceram Kiss® (DeguDent 2005) und der Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) keine Abbildungen vor.



Abb. 13: Vita VM®9
(Zahnfabrik, Bad Säckingen)



Abb. 14: CZR® (Noritake, Japan)



Abb. 15: Tizian® (Schütz Dental, Rosbach)



Abb. 16: Zirox® (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)



Abb. 17: Lava™ (3M ESPE Deutschland GmbH, Neuss)



Abb. 18: Hera Ceram Zirkonia® (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau)

	Vita VM®9 (Vita 2004)	CZR® (Noritake 2007)	Tizian® (Schütz 2005)	Zirox® (Wieland 2004)
WAK (25-500 °C)	$8,8 - 9,2 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$
Vickershärte	670 HV	539 HV	570 HV	400 HV
Biegefestigkeit	102 MPa	95 MPa	> 70MPa	120 MPa
Korngröße	18 µm	-	0,03-60 µm	20-25 µm
Brenntemperatur	930 °C	930 °C	980 °C	930 °C

Tab. 4: Physikalische Eigenschaften

	Lava™ (3M ESPE 2004)	Hera Ceram Zirkonia® (Heraeus 2007)	Cercon Ceram Kiss®	Hermsdorf
WAK (25-500 °C)	$10,0 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	-
Vickershärte	530 HV	570 HV	500-530 HV	-
Biegefestigkeit	100 MPa	85 MPa	80 MPa	-
Korngröße	25 µm	25 µm	24 µm	-
Brenntemperatur	810 °C	860 °C	970 °C	-

Tab. 5: Physikalische Eigenschaften

4.1.4 Modellliner

Hierbei handelt es sich um ein von der Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich – Schiller – Universität Jena selbst entwickeltes Keramiksystem, das als Liner dient. Es besteht aus einem Pulver und einer Flüssigkeit zur Herstellung eines Verblendschlickers, der dann mit einem Pinsel aufgetragen wird. Die Zusammensetzung des Schlickers bestand aus 10ml destilliertem Wasser und 1g Feststoff, mit einem Verhältnis von 75% Feldspat zu 25% Quarz. Mit dieser Zusammensetzung wurden die Versuche durchgeführt.

Unbehandelte Rohlinge (Vita In-Ceram[®] YZ) wurden im vorgesinterten Zustand mit dem Modellliner bestrichen und anschließend dichtgesintert. Durch die groben Poren des vorgesinterten Zirkondioxids konnte sich eine Diffusionsschicht in den oberen Schichten ausbilden, die sowohl einen Kontakt mit dem Zirkondioxid, als auch mit der später aufgesinterten Verblendkeramik eingehen konnte. Ziel der Untersuchung war, ob es zu einer Festigkeitssteigerung kommen würde.

Nach dem Sintervorgang wurde es mit dem Dampfstrahlgerät bei einem Druck von 2,5 bar gründlich gereinigt.

4.2. Veränderungen der Temperaturwerte

Die vom Hersteller vorgegebenen Brenntemperaturen ausgewählter Keramiken wurden verändert, um die daraus resultierenden unterschiedlichen Festigkeitswerte zu vergleichen. Unterschiedliche Vorversuche ergaben, dass Temperaturschwankungen Einfluss auf die Haftfestigkeit von Keramiken haben.

4.2.1 Modifikationen der Brenntemperatur

So wurde bei einer ausgewählten Verblendkeramik die vorgegebene Brenntemperatur von 930 °C in 50-Grad- Schritten auf 780 °C herabgesetzt. Entsprechend wurde sie von 930 °C auf 1080 °C erhöht. Alle anderen

Brennparameter wurden nach Herstellerangaben verwendet und sind nicht modifiziert worden.

4.2.2 Temperaturerhöhung

Um Aussagen über den Einfluss einer Temperaturerhöhung machen zu können, wurde grundsätzlich die Brenntemperatur um 150 °C erhöht. Alle anderen Brennparameter wurden nach Herstellerangaben verwendet und sind nicht modifiziert worden.

4.2.3 Temperaturerniedrigung

Ebenso wurde der Einfluss einer Temperaturerniedrigung von 150 °C auf die Haftfestigkeit untersucht.

4.3. Oberflächenmodifikationen

Um Einfluss auf die Festigkeitswerte zu untersuchen, wurden die Prüfkörper mehreren Oberflächenmodifikationen unterworfen.

4.3.1 Veränderung durch Bestrahlen mit Korundstrahlsand

So wurde in einem ersten Versuch die Oberfläche mit einem Korundstrahlsand mit mittlerem Korndurchmesser von 220 µm gestrahlt.

4.3.2 Strahldruckerhöhung

In einem Folgeversuch wurde der Strahldruck auf 4 bar erhöht.

4.3.3 Silikatisierung

Andere Modifikationen waren Silikatisierung der Zirkoniumdioxidoberfläche mit einem Silikatbrenner - Entwicklungsmuster der Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena - und Auftragen eines silikathaltigen Liquids mit einem feinen Pinsel und anschließendem Brand.

4.4 Modifizierter Stresstest

In Anlehnung an das von Mora und O'Brien 1994 entwickelte Verfahren zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit von Vollkeramiken (Mora 1994) wurde ein Test eingeführt, der Probekörper auf ihre Festigkeit hin testen sollte. Modifiziert wurde das Verfahren dadurch, dass die Probekörper einer Festigkeitsprobe unterworfen und danach mikroskopisch untersucht wurden. Dafür wurden die Prüfkörper in fünf Zyklen mit einer Temperaturerhöhung von jeweils 60 °C/30 min in einem vorgewärmten Ofen erhitzt. Anschließend wurden die Proben in Eiswasser bei 0 - 4 °C getaucht und mit Kunststoffzylindern bestückt und für die Festigkeitsprobe vorbereitet.

4.5 Prüfung der Scherhaftfestigkeit

Bei Kaubewegungen treten in der Mehrzahl Druck- und Scherkräfte auf. Zur Bewertung der auftretenden Kräfte unter Laborbedingungen wurde hier der Schertest nach Schmitz und Schulmeyer favorisiert.

Auf den bei derartigen Versuchsreihen üblicherweise angewendeten Biegebruchtest (Dreipunktbiegetest) wurde verzichtet, da Zirkoniumdioxid im Vergleich mit Legierungen eine viel niedrigere Duktilität (Bruchzähigkeit) besitzt. Wegen des Auftragens von Liner ist hier - anders als bei Metallverbundsystemen - keine Aussage über den Haftverbund möglich.

Der Abschertest nach Schmitz und Schulmeyer ist nicht genormt, es wurde daher entschieden, die Versuchsanordnung nach DIN EN ISO 10477 anzuwenden, die ein Verfahren zur Ermittlung der Druckscherfestigkeit für den Verbund von Kronen- und Brückenkunststoffen darstellt. Für diese Messung wurde die Versuchsanordnung für Metall-Kunststoff-Verbundhaftfestigkeit übernommen. Der abzuscherende Zylinder wird in einem Winkel von 90° gegen das ortständige andere Material (Probe) verschoben, um so den erforderlichen Druck pro Trennfläche messen zu können, der für die Materialtrennung notwendig ist.

Der Spalt zwischen dem Scherstempel und der Haltevorrichtung betrug 0,4 mm.

Die Messungen der Druck-Scherfestigkeit von jeweils 6 Prüfkörpern pro Serie erfolgten mit der Universalprüfmaschine Zwick 1435[®] (Zwick, Ulm) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5mm/min. Die folgende Abbildung gibt einen schematischen Überblick über den Aufbau der zu prüfenden Pellets und der Universalprüfmaschine. Die für diesen Abschervorgang erforderliche Kraft wurde mit Hilfe der Software Test-Xpert[®] (Zwick/Roell, Ulm) registriert.

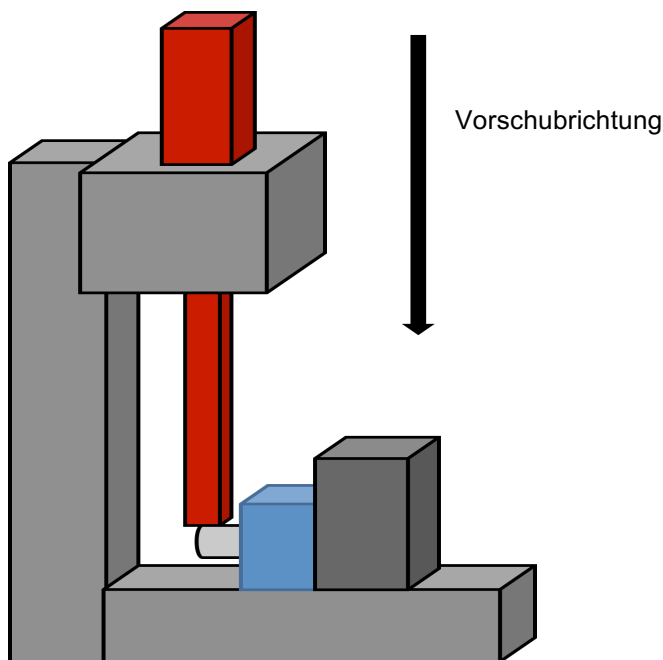


Abb. 19: Versuchsaufbau zur Prüfung der Scherhaftfestigkeit

4.6 Bewertung der Bruchflächen

Die Auswertung der Bruchflächen erfolgte makroskopisch und mikroskopisch unter dem Auflichtmikroskop. Die Abscherflächen wurden im Lichtmikroskop (Axioskop[®] Zeiss, Jena) mit den Objektiven von 5 x, 10 x, 20 x, 50 x und 100 x untersucht. Ein direkt nach dem Scherversuch abgetrennter Zylinder vom Pellet kann der Abbildung (Abb. 20) entnommen werden. Zu sehen sind sowohl anhaftende Reste des Kunststoffzylinders auf dem Pellet, wie auch Reste der Verblendkeramik auf dem Zylinder. Keine Reste sind direkt unterhalb des Kunststoffzylinders nachgewiesen worden. Die nach der Scherhaftfestigkeitsprüfung noch auf dem

Prüfkörper haftende Verblendmasse gibt Auskunft über die relative Festigkeit der Keramik, des Haftverbundes und der Gerüstkeramik. Entsteht der Bruch innerhalb der Verblendkeramik, liegt ein kohäsives Bruchverhalten vor, das zeigt, dass die Fraktur nicht an der Grenzfläche, sondern im Verblendmaterial selbst aufgetreten ist. Demgegenüber steht eine Fraktur direkt an der Grenzfläche zweier Materialien, die sogenannte Adhäsionsfraktur oder Interface-Fraktur. Diese zeigt, dass die Festigkeit des Verbundes kleiner ist als die Festigkeit des Verblendmaterials selbst (Aboushelib 2005; Eliades 1993).

Danach erfolgte eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchflächen auf dem Zirkoniumdioxidprüfkörper.



Abb. 20: Photographische Dokumentation der Bruchhälften

4.7 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Aus den erfassten Messwerten wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung einer Untersuchungsreihe ermittelt. Beides sind wichtige Maßzahlen in der Statistik zur Beschreibung der Eigenschaften einer Beobachtungsreihe.

Mittelwerte sind mathematisch definierte Kenngrößen, die sich aus einer Reihe von Beobachtungswerten, so z.B. Messwerte einer Stichprobe, berechnen lassen. Aufgabe eines Mittelwertes ist es, Aufschluss über den Durchschnittswert vorliegender Werte zu geben.

Der Standardmittelwert, auch genannt das arithmetische Mittel, ist der am häufigsten genutzte Mittelwert.

Liegen in einem Merkmal n Beobachtungen vor, errechnet sich das Mittel der Stichprobe als

$$\bar{x}_{\text{arithm}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{n}$$

Die Standardabweichung – auch mittlerer Fehler oder RMS error genannt – ist in der Stochastik ein Maß für die Streuung der Werte einer Zufallsvariable um ihren Mittelwert. Sie ist für eine Zufallsvariable x als die positive Quadratwurzel aus deren Varianz und als δ_x definiert.

Die berechnete Standardabweichung ist eine erwartungsgetreue Schätzung der Grundgesamtheit (n = Umfang der Grundgesamtheit). Das bedeutet; dass durch $n-1$ geteilt wird.

$$\delta_x := \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Die Standardabweichung wurde in allen Grafiken als schwarze Linie im oberen Balkenabschnitt im Verhältnis 1:1 zur Balkenlänge dargestellt.

In der Statistik werden Unterschiede oder Zusammenhänge als signifikant bezeichnet, wenn die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass sie durch Zufall zustande gekommen sind.

Die Überprüfung statistischer Signifikanz erfolgt unter Anwendung von dem Datenmaterial angepassten Signifikanztests, die eine Abschätzung der Irrtumswahrscheinlichkeit erlauben. Die Schranke der maximal geschätzten Irrtumswahrscheinlichkeit wird a priori festgelegt und oft mit p bezeichnet. Je geringer die Schranke determiniert wird, desto höher die Informationsqualität.

Der in dieser Arbeit genutzte t-Test dient dem Vergleich zweier Mittelwerte aus normal verteilten Grundgesamtheiten (Gauß'sche Glockenkurve), wobei deren Streuungen nicht bekannt sind, aber begründet als gleich angenommen werden können. Der Vergleich gibt an, mit wie viel Prozent Unsicherheit ein signifikanter Unterschied besteht. Die errechneten Werte sind immer Prozentangaben. Für die statistische Auswertung der einzelnen Werte wurde die Signifikanzschranke p mit 0,05 festgelegt. Dabei bezeichnet p die Schranke, ob ein signifikanter Unterschied

vorliegt. Ist $p = 0,05$ besteht mit einer 5%-igen Unsicherheit ein signifikanter Unterschied zwischen den Einzelwerten zweier Messreihen.

5 Ergebnisse

Die Brenntabellen können der Anlage 1 im Anhang entnommen werden
Die Werte der Festigkeitsprüfung aller Versuche sind in den Ergebnistabellen in Anhang 2 aufgelistet. Anhang 3 gibt alle Werte der Signifikanzprüfung (t-Test) wieder.

5.1 Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid mit Verblendkeramiken

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte unter Beachtung der Herstellerangaben; kein Parameter der Anleitungsvorschrift wurde verändert. Die erreichten Werte liegen mit den Mittelwerten zwischen 23,9 MPa und 15,3 MPa. Das Diagramm (Abb. 21) gibt die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken wieder. Es stellten sich Unterschiede in der Festigkeit heraus. Signifikanzen liegen vor bei folgenden Keramiken:

- VM[®]9/CZR[®]
- VM[®]9/Hermsdorfer
- CZR[®]/Tizian[®]
- CZR[®]/Lava[™]
- CZR[®]/Hera[®]
- CZR[®]/Kiss[®]
- Tizian[®]/Hermsdorfer
- Lava[™]/Hermsdorfer
- Hera[®]/Hermsdorfer
- Kiss[®]/Hermsdorfer

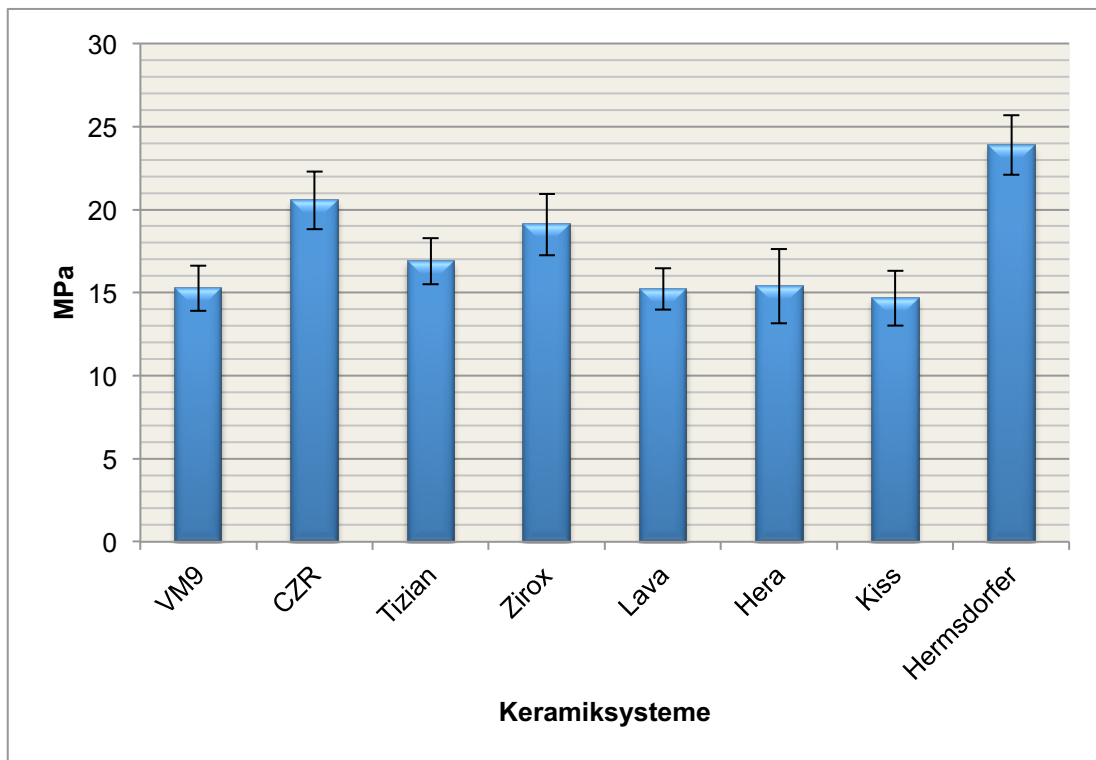


Abb. 21: Verbundhaftfestigkeitswerte der Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid unter Standardbedingungen

Sowohl die makroskopische als auch die mikroskopische Untersuchung der Bruchflächen zeigte bei allen Verblendkeramiksystemen Adhäsionsbrüche zwischen Zirkoniumdioxid und Keramik. Es wurde kein Verbleiben der Verblendkeramik auf der Oberfläche des Zirkoniumdioxidpellets direkt unterhalb des Kunststoffzylinders festgestellt.

Analyse unter dem REM

Die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigte einen exakten Grenzverlauf im Bereich der Grenzschicht von Keramik und Zirkoniumdioxid (Abb. 22). Es ist keine Diffusionsschicht nachweisbar.

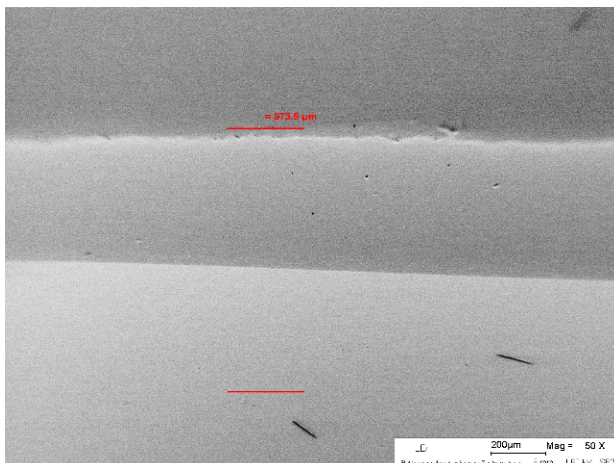


Abb. 22: REM-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Verblendkeramik und Zirkoniumdioxid nach dem Aufbrennen

Zu sehen ist ein Querschnitt durch die Schichtung und das Zirkoniumdioxidpellet, die rot dargestellten Markierungen dienen zur Einschätzung der Schichtdicken in Mikrometer.

Der unterste helle Bereich zeigt die Oberfläche des Zirkoniumdioxids, darüber der Liner der Verblendkeramik Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim), der sich etwas dunkelgrauer darstellt. Es ist zu erkennen, dass eine klare Abgrenzung der beiden Keramiken gegeneinander vorliegt. Das lässt auf eine gute Benetzbarkeit schließen. Die Verbundzone stellt sich homogen ohne Porositäten dar. Mikroretentionen sind nicht nachzuweisen.

Nach der Scherfestigkeitsprüfung der Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) ergab die mikroskopische Untersuchung einen flächenhaften kristallinen Verbleib des Liners auf der Zirkoniumdioxidoberfläche. Eine folgende rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte den exakten Verbleib von Kristallstrukturen. Wie die folgenden Aufnahmen (Abb. 23) zeigen, lässt sich gut erkennen, inwieweit eine Anhaftung nach dem Abscheren verblieben ist. Die Vergrößerung steigt an von 100 x über 250 x bis zu 1000 x. Die einzelnen Ausschnitte zeigen deutlich die Kristallstrukturen.

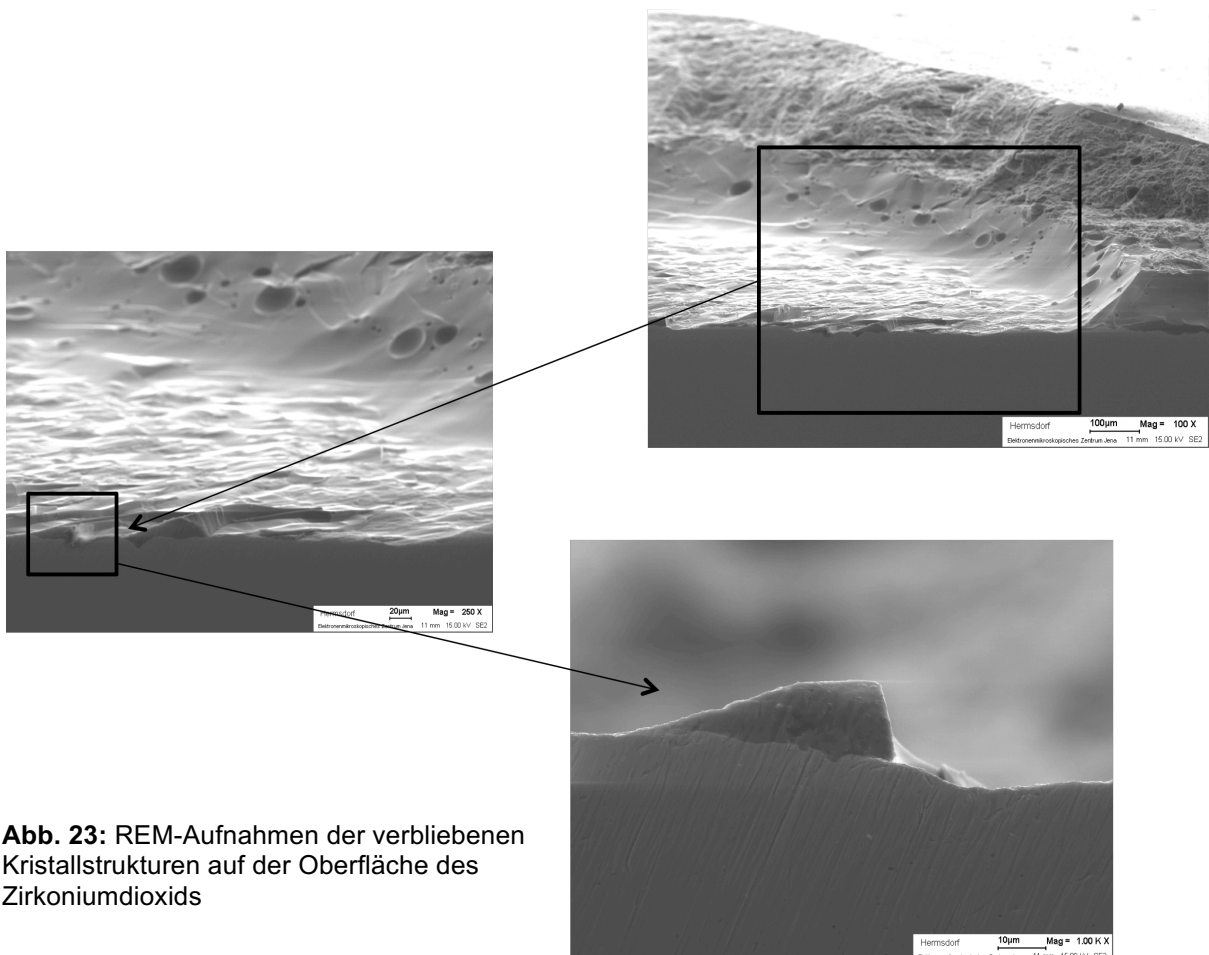


Abb. 23: REM-Aufnahmen der verbliebenen Kristallstrukturen auf der Oberfläche des Zirkoniumdioxids

Abbildung 24 zeigt eine Aufsicht auf den gleichen Prüfkörper in immer stärker vergrößerten aufgenommenen Aufnahmen. Erkennbar sind an den dunklen Anteilen der Aufnahmen die verbliebenen Kristalle der Verblendkeramik. Die weißen Anteile sind oberflächliche Schichten des Zirkoniumdioxids. Die Vergrößerung entspricht der derjenigen, der obigen Abbildung (100x, 250x, 1000x).

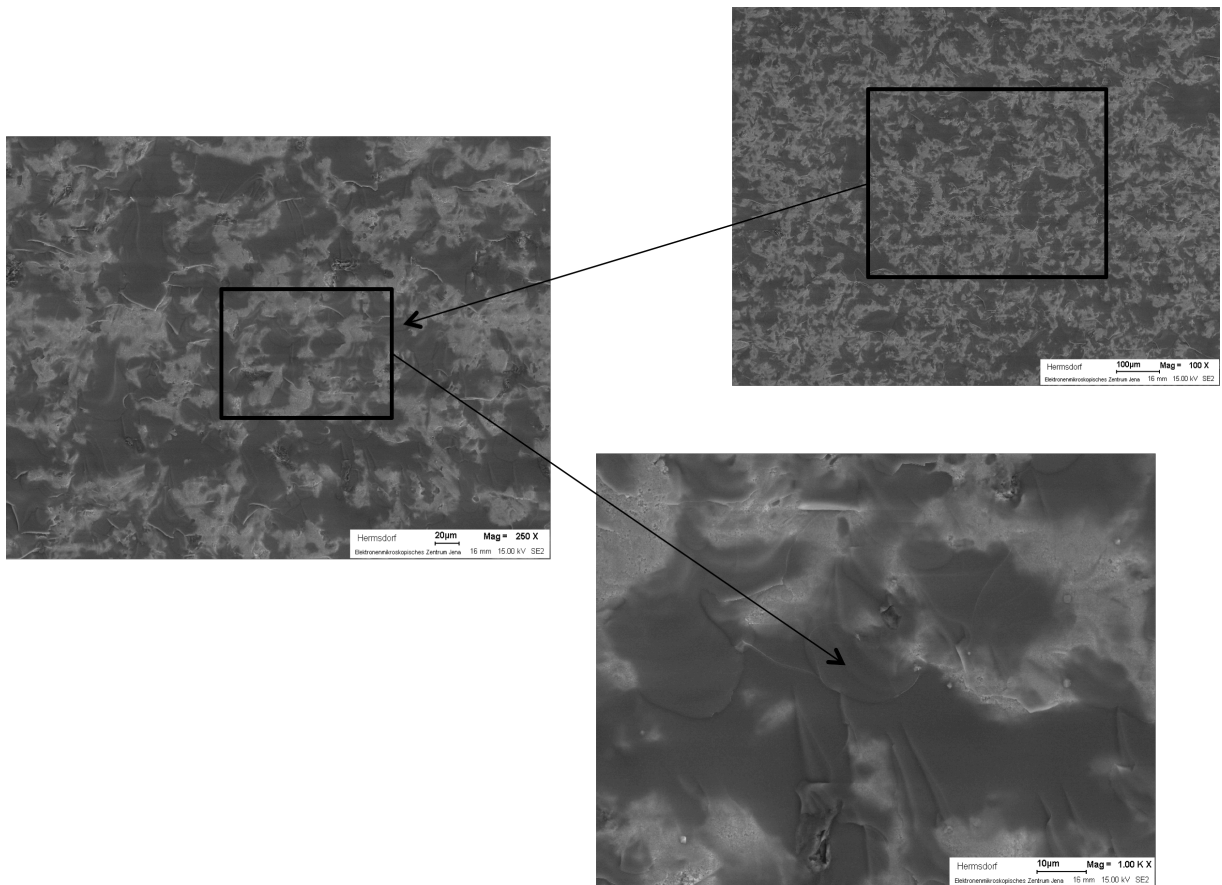


Abb. 24: REM-Aufnahmen; Aufsicht auf verbliebene Kristallstrukturen auf der Oberfläche von Zirkoniumdioxid in unterschiedlichen Vergrößerungen

5.2 Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Modellliner mit Verblendkeramiken

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte ebenfalls unter Beachtung der Herstellerangaben; kein Parameter der Anleitungsvorschrift wurde verändert. Vor dem Aufbrennen der Verblendkeramik wurde ein durch die Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelter

Modellliner auf ein vorgesintertes Zirkoniumdioxidpellet aufgebracht und dichtgesintert. Nach dem Sinterprozess konnte eine in das Zirkoniumdioxid eindiffundierte Verbindungsschicht des Modellliners nachgewiesen werden, auf welche wiederum, gemäß Herstellerangaben, die Verblendkeramik aufgebrannt wurde. Es sollte analysiert werden, inwieweit eine Festigkeitssteigerung des Haftverbundes erreicht werden kann.

Die Brenntabellen der getesteten Systeme sind den Anlagen 1 im Anhang zu entnehmen.

Nach der 24-stündigen Lagerung in Wasser bei 37 °C und der Scherhaftfestigkeitsprüfung konnten unterschiedliche Verbundhaftfestigkeiten ermittelt werden (Abb.25). Das Diagramm gibt die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken wieder

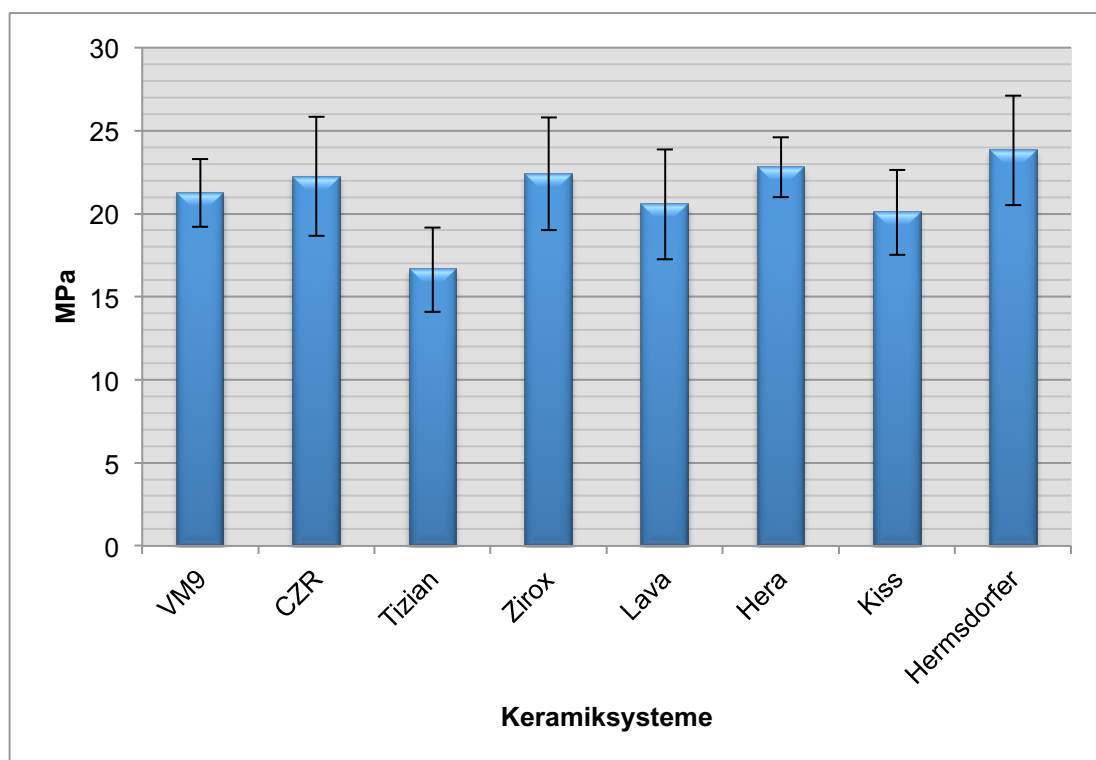


Abb. 25: Verbundhaftfestigkeitswerte der Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid mit Modellliner unter Standardbedingungen

Eine Tendenz zur Festigkeitssteigerung konnte festgestellt, signifikante Unterschiede zwischen der Verblendkeramik Tizian® und Hera® nachgewiesen werden.

Nach der Haftscherwertprüfung wurden sie makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Es war eine Vielzahl von Bruchcharakteristika zu erkennen, die zum Teil erheblich voneinander abwichen. Es konnte ein teilweiser Verbleib der Keramiken auf dem Modellliner auf der Zirkoniumdioxidoberfläche ermittelt werden. Außerdem konnten sowohl Adhäsionsbrüche als auch Kohäsionsbrüche nachgewiesen werden.

5.2.1 Analyse unter dem REM

Zirkoniumdioxid und Modellliner

Die Untersuchung unter dem REM zeigte die Ausbildung einer Diffusionsschicht innerhalb der obersten Schichten des Zirkoniumdioxids

(s. Abb. 26): Die Oberfläche des Zirkondioxids zeigt sich aufgeraut; es sind Porositäten im Bereich der Diffusionszone und der Verbundzone erhalten geblieben, die auf einen Anteil des Modellliners innerhalb des Zirkoniumdioxids schließen lassen.

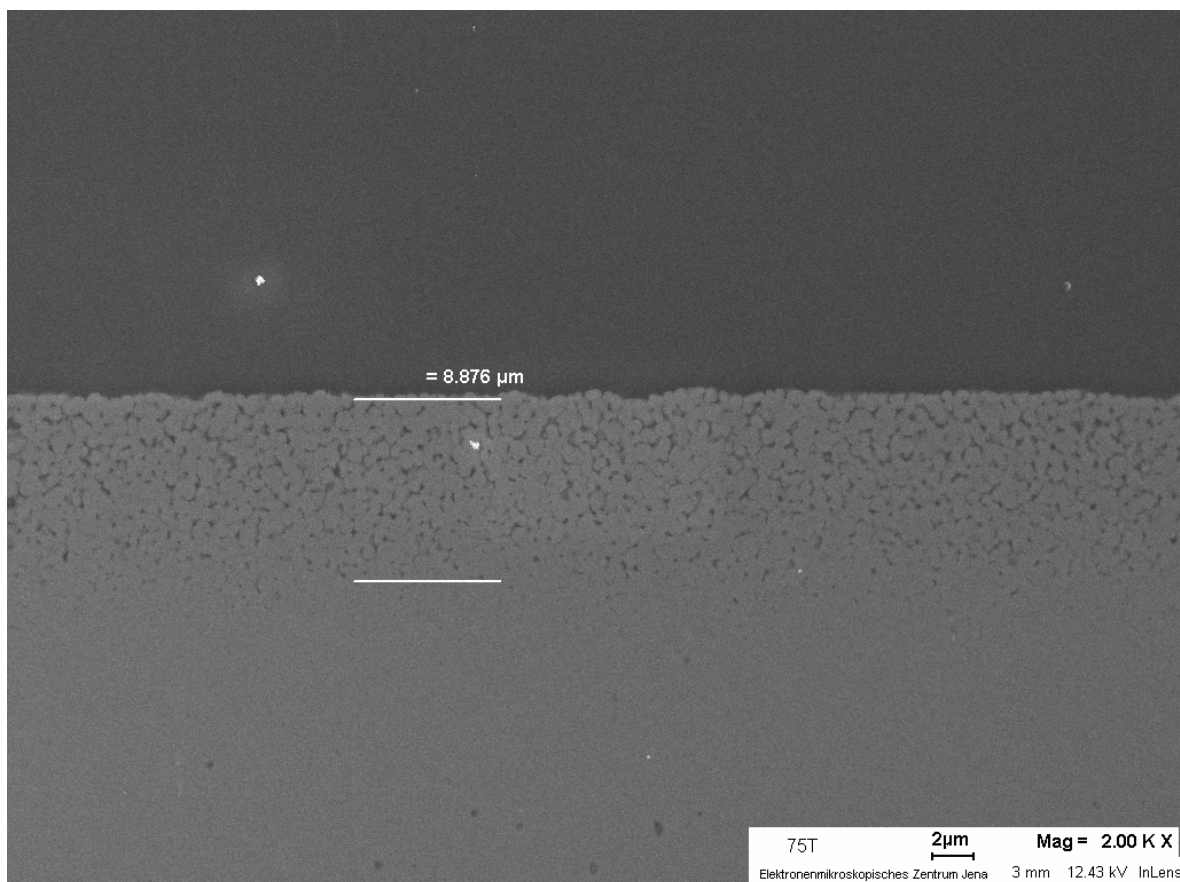


Abb. 26: REM-Aufnahme der Diffusionsschicht zwischen Zirkoniumdioxid und dem Modellliner nach dem Dichtsintern

5.2.2 Linescan und EDX - Analyse

Es sollte weiterhin festgestellt werden, wie hoch die Stoffkonzentrationen und die Stoffverteilung im Bereich der Diffusionszone des Modelliners sind. Dazu wurden an speziell präparierten Probekörpern Messungen auf der Verbundzone angefertigt, die die nachfolgenden Abbildungen wiedergeben.

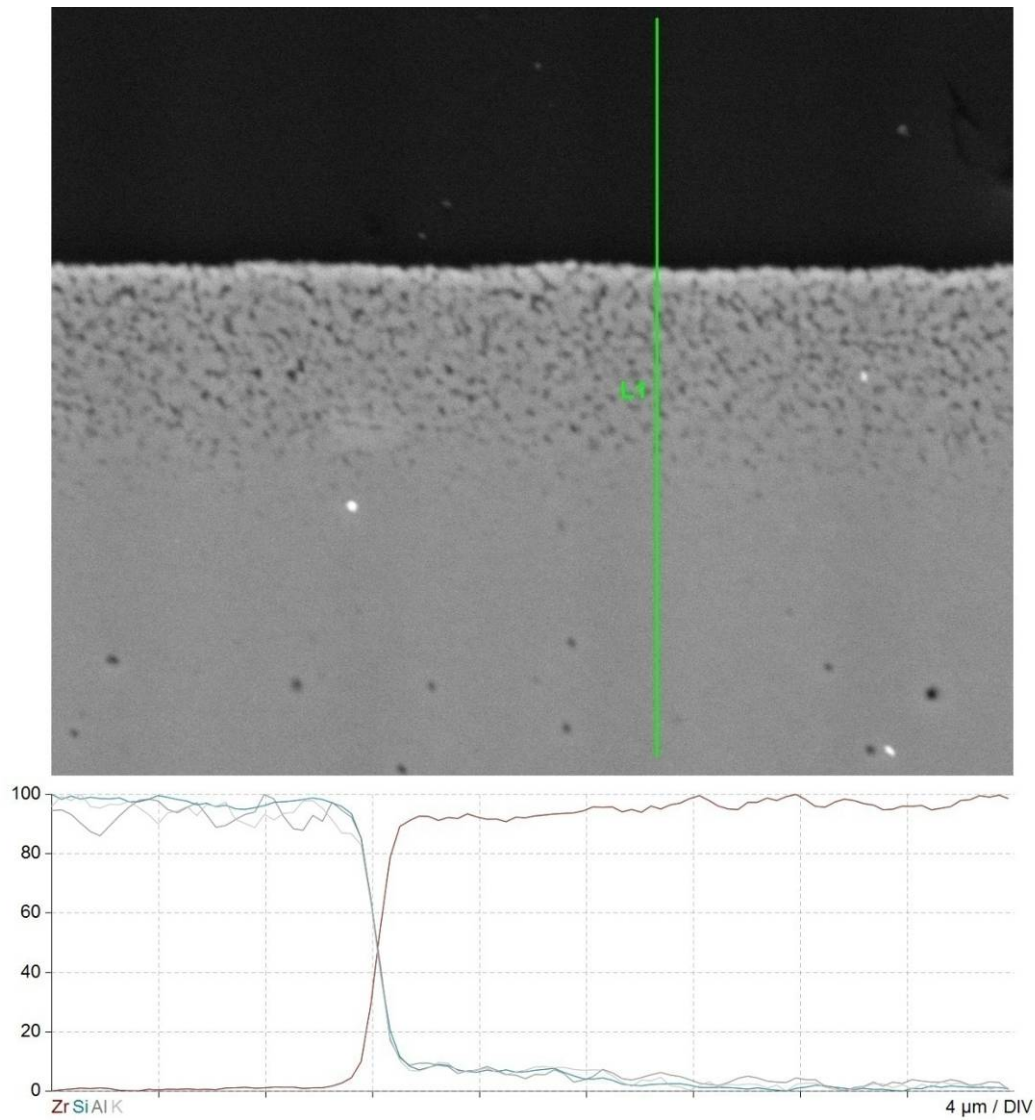


Abb. 27: Linescan durch Schichten des Modelliners und Zirkoniumdioxids

- ➔ Zirkondioxid (Zr)
- ➔ Silizium (Si)
- ➔ Aluminium (Al)
- ➔ Kalium (K)

Erkennbar im oberen Bild der Abbildung 27 ist der Linienverlauf (grün dargestellt) des Linescans beginnend im Bereich des Modelliners, der schwarz dargestellt ist. Er endet unterhalb der Diffusionsschicht in tiefen Schichten des Zirkoniumdioxids. Unterhalb des Bildes ist die Stoffverteilung der gemessenen Schichten der ermittelten Substanzen anhand eines Koordinatensystems angegeben. Es ist wie folgt zu interpretieren:

Auf der Abszisse ist die Schichtdicke in μm dargestellt; auf der Ordinate die ermittelte Stoffmenge der anteiligen Substanzen des Modelliners und des Zirkondioxids in Prozent. Der Linescan beginnt oberhalb der Diffusionszone, verläuft durch sie hindurch und endet in tieferen Schichten des Zirkondioxids. Zu Beginn liegt der ermittelte Si-, Al- und K-Anteil bei nahezu 100%, wohingegen der Zirkondioxidanteil ca. 0% beträgt. Im weiteren Messverlauf erhöht sich der Anteil an Zirkondioxid wohingegen sich der Anteil der anderen Substanzen verringert. Der Schnittpunkt der Kurven liegt ungefähr in der Mitte der Diffusionsschicht; alle gemessenen Stoffmengen sind nahezu im gleichen Verhältnis vorhanden. Im weiteren Verlauf nimmt der Anteil an Zirkondioxid wiederum zu, wohingegen die anderen Substanzen deutlich abnehmen.

Eine EDX – Analyse ist in Abbildung 28 zu sehen. Sie gibt die Anteile der nachgewiesenen Stoffe in der Diffusionszone anhand der Peaks wieder. Der Startpunkt der Analyse liegt etwas unterhalb der Diffusionszone, der Endpunkt darüber. Die einzelnen EDX-Analysen des Modelliners und des Zirkoniumdioxids können dem Anhang entnommen werden.

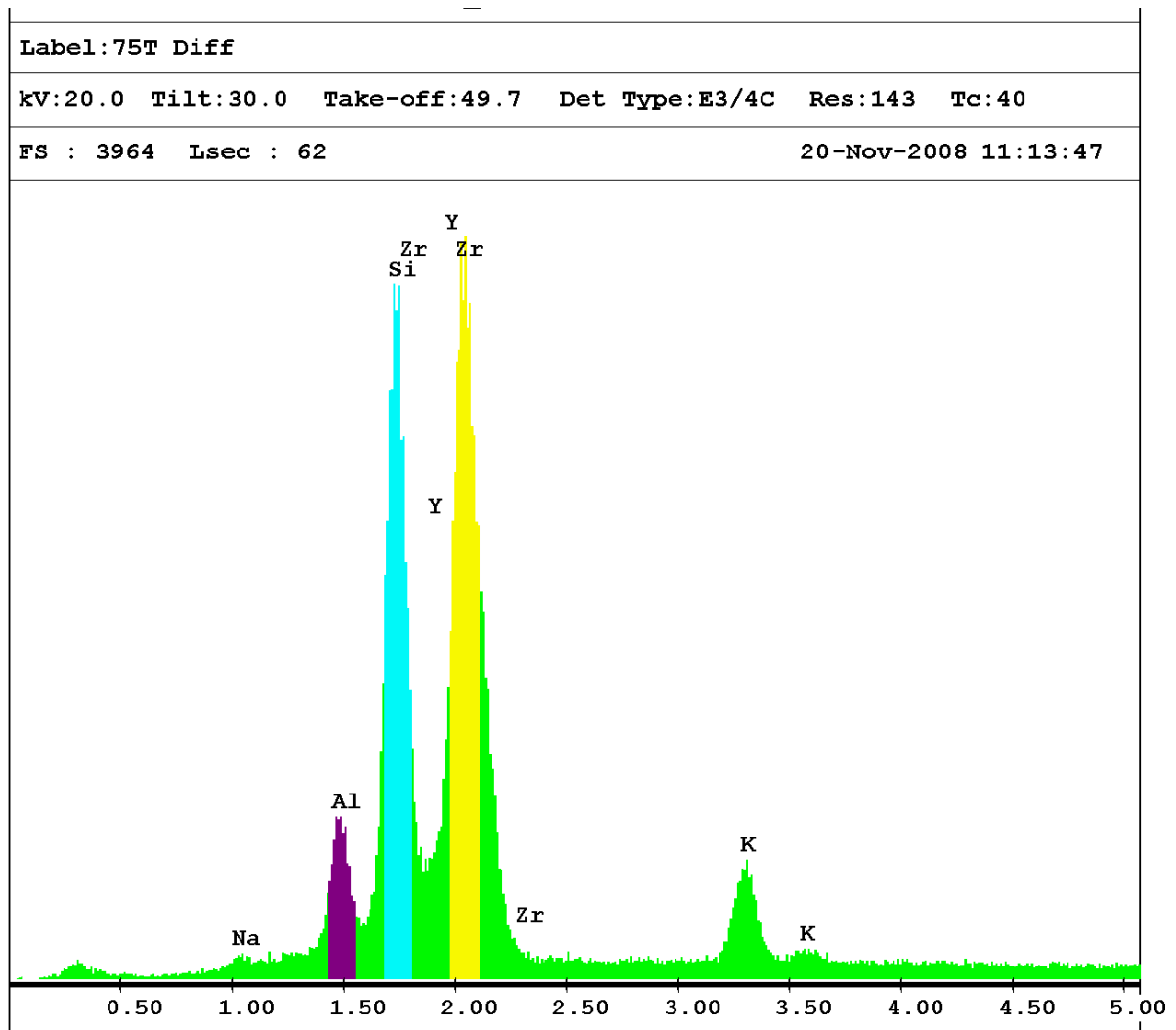


Abb. 28: EDX-Analyse

5.2.3 Mikroskopische Analyse

Die nachfolgenden Aufnahmen (Abb. 29) zeigen eine dünne Schicht verbliebener Verblendkeramik auf der Zirkoniumdioxidoberfläche. Gut erkennbar ist die kristalline Schuppenstruktur der Keramikschicht in der zweiten Aufnahme. Als Verblendkeramiksystem wurde die Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) verwendet.

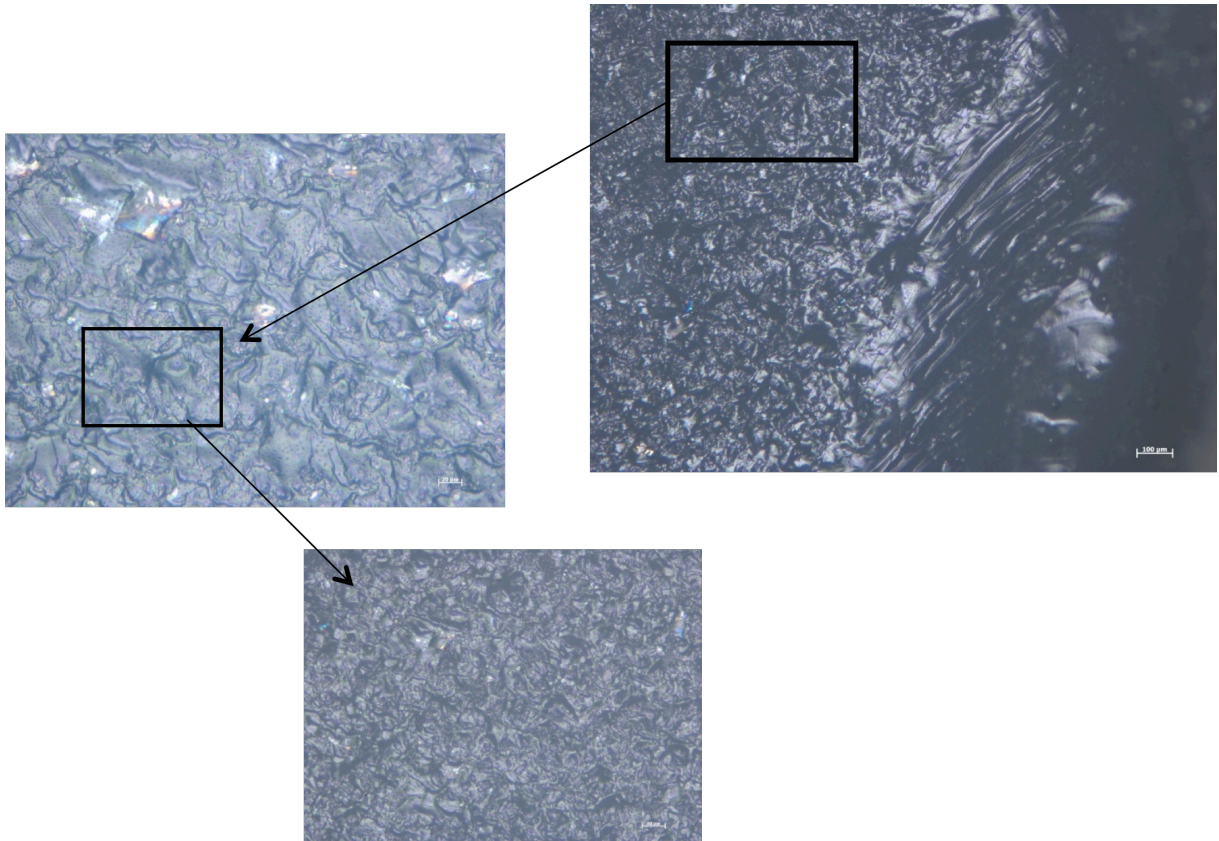


Abb. 29: Mikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach Haftscherwertprüfung mit 50 x, 100 x und 200 x Vergrößerung

Als Vergleich soll die in Abbildung 30 gezeigte Oberfläche eines Zirkoniumdioxid-pellets ohne Keramikauftrag dienen. Erkennbar ist die homogene dichte Oberfläche ohne Kristallstruktur und Porositäten.

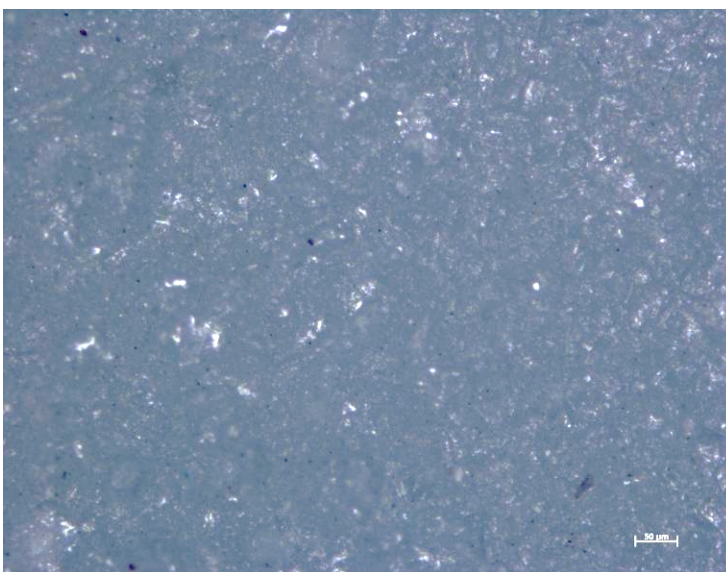


Abb. 30: Mikroskopische Aufnahme einer reinen Zirkoniumdioxidoberfläche nach dem Sintervorgang bei 100 x Vergrößerung

5.2.4 Vergleich der Keramiksysteme mit und ohne Modellliner

Ein wesentlicher Faktor der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der Haftfestigkeit unter dem Gesichtspunkt der Festigkeitssteigerung. Es stellten sich Änderungen nach dem Einsatz des Modellliners heraus. Abbildung 31 zeigt eine Gegenüberstellung der getesteten Keramiksysteme mit und ohne Verwendung des Modellliners. Dunkelblau dargestellt sind die Verblendkeramiksysteme ohne den Einsatz des Modellliners; hellblau dargestellt sind die Keramiken mit Einsatz des Modellliners. Alle Abweichungen sind dargestellt. Es erfolgte eine Erhöhung der Festigkeit bei allen getesteten Systemen, außer Tizian® (Schütz Dental, Rosbach) und der Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf). Nach den Testergebnissen erfolgte eine Signifikanzauswertung, die dem Anhang (Anlage 3) entnommen werden kann. Es liegen signifikante Unterschiede zwischen folgenden Systemen vor:

- VM[®]9 mit/ohne Modellliner
- Lava[®] mit/ohne Modellliner
- Hera[®] mit/ohne Modellliner
- Kiss[®] mit/ohne Modellliner

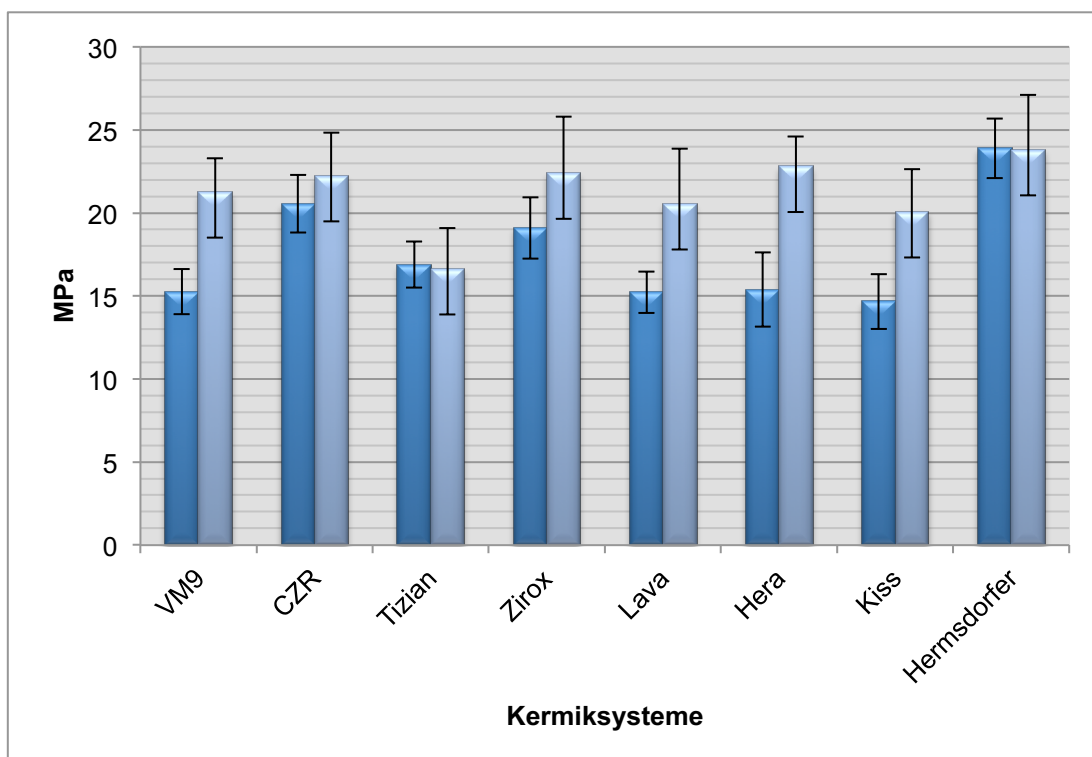


Abb. 31: Gegenüberstellung getesteter Verblendkeramiksysteme mit und ohne Modellliner

5.3 Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid von ausgesuchten Verblendkeramiken bei veränderten Brenntemperaturen

Im Rahmen einer randomisierten, kontrollierten Versuchsreihe wurden die vom Hersteller vorgegebenen Brenntemperaturen der ausgewählten Keramiken verändert, um die daraus resultierenden unterschiedlichen Festigkeitswerte zu vergleichen.

5.3.1 Veränderung der Temperaturwerte bei Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)

Vorversuche ergaben, dass Temperaturschwankungen ab 50°C Einfluss auf die Haftfestigkeit von Keramiken haben; so wurde dieser Wert für die folgenden Versuchsreihen gewählt.

Bei der Verblendkeramik Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) wurde die vorgegebene Brenntemperatur von 930 °C in 50-Grad-Schritten auf 780 °C herabgesetzt. Entsprechend wurde sie von 930 °C auf 1080 °C erhöht. Alle anderen Brennparameter wurden nach Herstellerangaben verwendet (Abb. 32). Das Diagramm gibt die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken wieder.

Erkennbar war eine signifikante Abnahme der Festigkeit bei Reduzierung der Brenntemperatur, wohingegen eine leichte Zunahme, danach eine Reduzierung der Haftfestigkeitswerte bei Erhöhung der Brenntemperatur zu verzeichnen ist. Es zeigte sich keine signifikante Abweichung bei der graduellen Erhöhung der Brenntemperatur auf 1030 °C; ebenso wenig konnte bei weiterer Erhöhung auf 1080 °C eine signifikante Änderung nachgewiesen werden.

Die Abnahme der Verbundfestigkeit zwischen der Stufe der Temperaturabsenkung von 930 °C auf 880 °C war demgegenüber signifikant stärker als bei Temperaturerhöhung von 930 °C auf 1030 °C. Ein weiteres Absenken der Brenntemperatur auf 830 °C und 780 °C hatte eine signifikante Änderung der Haftfestigkeitswerte zur Folge (s. Anhang).

Sowohl die makroskopische Untersuchung als auch die mikroskopische Analyse aller getesteten Probekörper ergab keinen Verbleib der Verblendkeramik auf der

Oberfläche des Zirkoniumdioxidpellets. Weiterhin konnte ein reiner Adhäsionsbruch an der Grenzschicht von Keramik zum Grundkörper nachgewiesen werden.

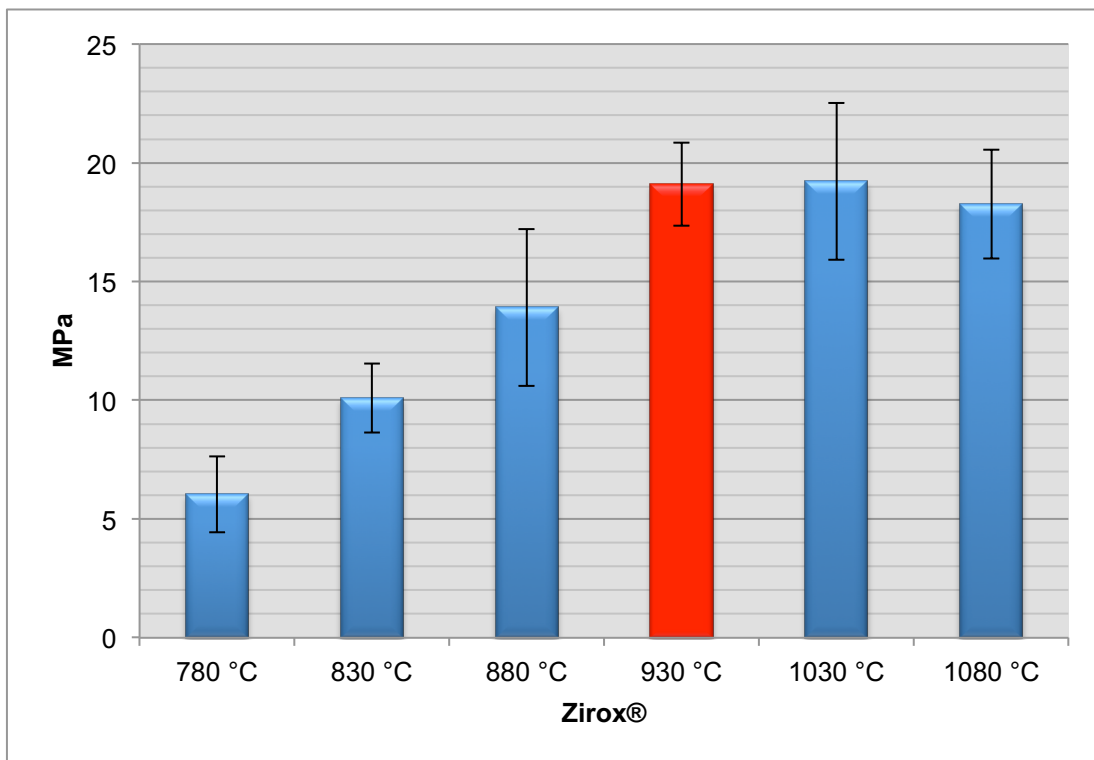
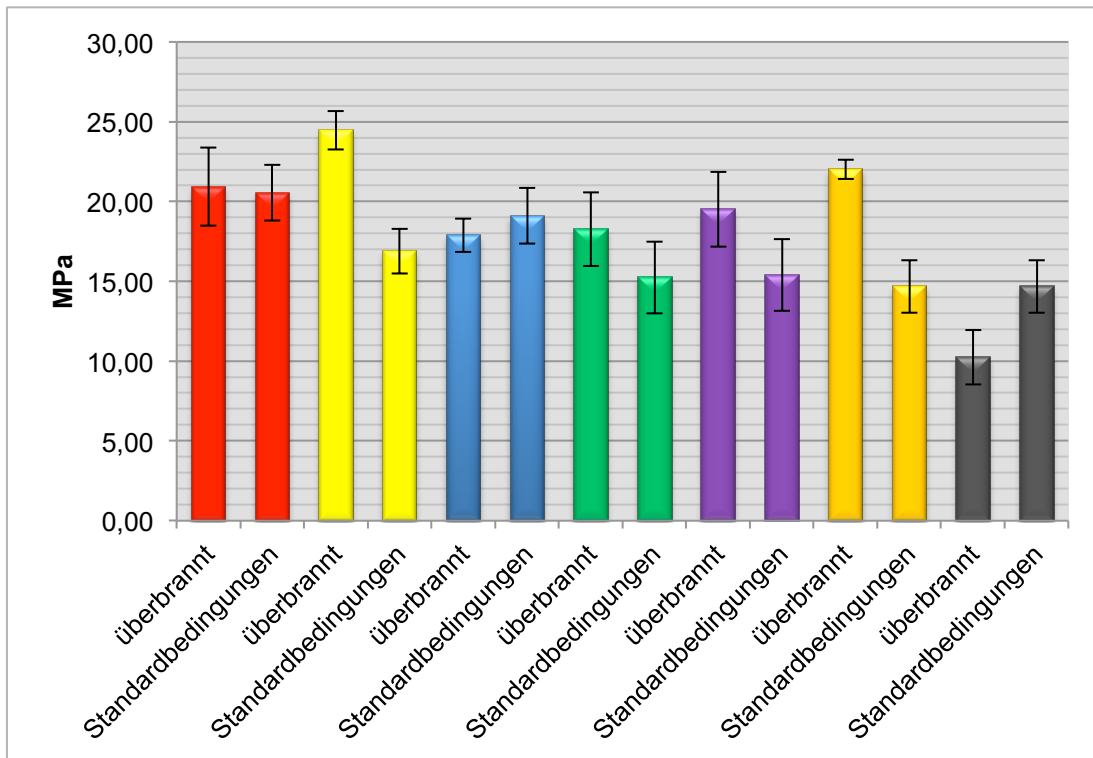


Abb. 32: Verbundhaftfestigkeitswerte aufgrund geänderter Brenntemperaturen bei Zirox® (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)

5.3.2 Gegenüberstellung ausgewählter Verblendkeramiksysteme bei veränderten Temperaturwerten

Um den Einfluss der Temperaturerhöhung auf ausgewählte Verblendkeramiksysteme zu bestimmen, wurden die vom Hersteller vorgegebenen Brenntemperaturen grundsätzlich um 150 °C erhöht. Dabei konnte eine Zunahme der Haftfestigkeitswerte bei Vita VM®9 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen), CZR® (Noritake, Japan), Zirox® (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim), Lava™ (3M ESPE Deutschland GmbH, Neuss) und Hera Ceram Zirkonia® (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau) festgestellt werden. Reduzierte Haftwerte fanden sich bei Tizian® (Schütz Dental, Rosbach) und Cercon Ceram Kiss® (DeguDent GmbH, Hanau) (Abb. 33). Die Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) wurde in die Untersuchung nicht einbezogen. Das Diagramm gibt die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken wieder. Es erfolgte keine Signifikanzberechnung.

Die mikroskopischen und makroskopischen Begutachtungen ergaben auch hier keinen Verbleib von Keramik auf der Zirkoniumdioxidoberfläche. Außerdem ergab die Untersuchung bei allen Keramiken einen Adhäsionsbruch am Übergang zum Zirkoniumdioxid.



- Vita VM[®]9 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen)
- CZR[®] (Noritake, Japan)
- Tizian[®] (Schütz Dental, Rosbach)
- Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)
- Lava[™] (3M ESPE Deutschland GmbH, Neuss)
- Hera Ceram Zirkonia[®] (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau)
- Cercon Ceram Kiss[®] (DeguDent GmbH, Hanau)

Abb. 33: Verbundhafffestigkeitswerte nach Erhöhung der Brenntemperatur um 150 °C und unter Standardbedingungen bei allen Verblendkeramiksystemen

5.3.3 Veränderung der Temperaturwerte bei CZR[®] (Noritake, Japan)

Beim Verblendkeramiksystem CZR[®] (Noritake, Japan) wurden - ausgehend von der vom Hersteller vorgegebenen Brenntemperatur von 930 °C - die Werte in 50-Grad- Schritten bis auf 780 °C abgesenkt. Dies hatte ebenfalls einen dramatischen Einbruch der Festigkeitswerte zur Folge (Abb. 34). Das Diagramm gibt die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken wieder. Es traten signifikante Änderungen in der Haftfestigkeit auf (s. Anhang).

Auch hier ergaben die makroskopischen und die mikroskopischen Bewertungen einen klaren Adhäsionsbruch an der Grenzschicht. Es konnten keine Spuren verbliebener Keramik auf der Oberfläche des Zirkoxidprüfkörpers nachgewiesen werden.

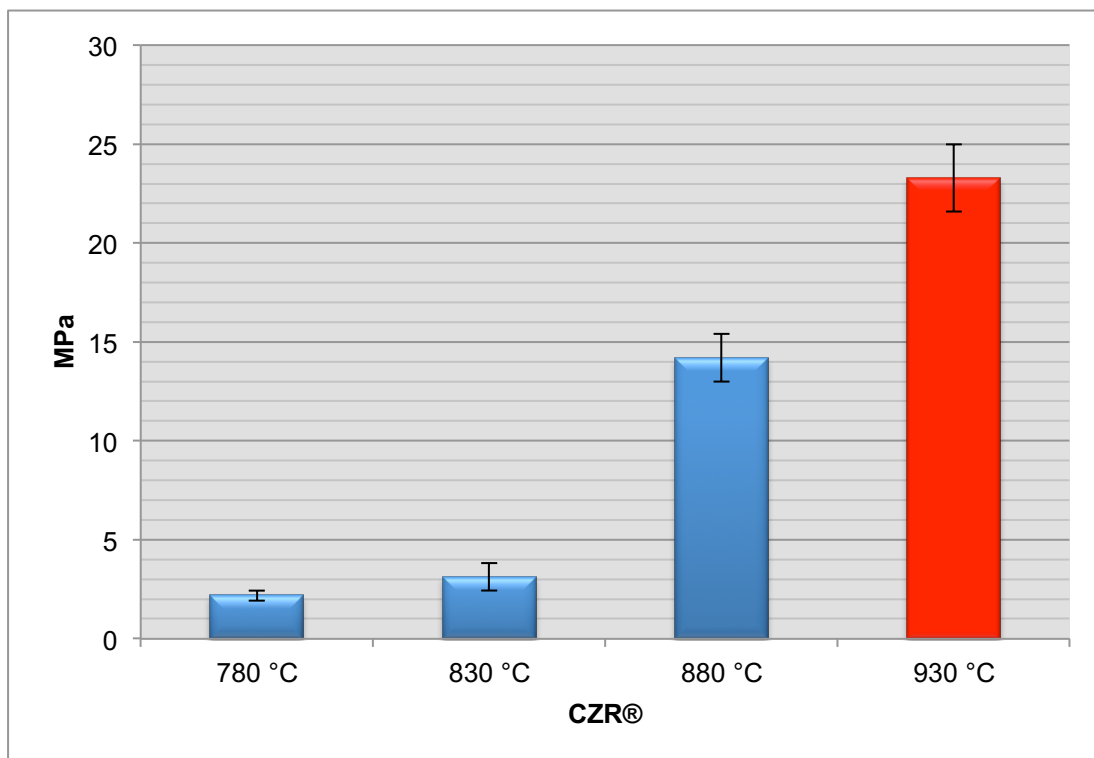


Abb. 34: Verbundhaftfestigkeitswerte nach erniedrigten Brenntemperaturen bei CZR[®] (Noritake, Japan)

5.4 Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken nach Oberflächenmodifikationen

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Modifikationen der Oberfläche des Zirkoniumdioxidpellets. Ausgewählt wurde das Verblendkeramiksystem CZR[®] (Noritake, Japan). Die Oberfläche wurde mit einem Korundstrahlsand mit mittlerem Korndurchmesser von 220 µm gestrahlt; der Strahldruck wurde auf 4 bar erhöht. Andere Modifikationen waren Silikatisierung der Zirkoniumdioxidoberfläche mit einem Silikatbrenner - Entwicklungsmuster der Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena - und Auftragen eines silikathaltigen Liquids mit einem feinen Pinsel und anschließendem Brand. Das Aufbrennen der Verblendkeramik erfolgte nach Herstellerangaben. Die vorgenommenen Modifikationen hatten keinen signifikanten Einfluss auf den Haftverbund. Auch hier ergaben die makroskopischen und die mikroskopischen Bewertungen einen klaren Adhäsionsbruch an der Grenzschicht. Es konnten keine Spuren verbliebener Keramik auf der Oberfläche des Zirkoniumdioxidprüfkörpers nachgewiesen werden. Das Diagramm (Abb. 35) gibt einen Überblick über die ermittelten Werte und die Abweichungen der getesteten Keramiken.

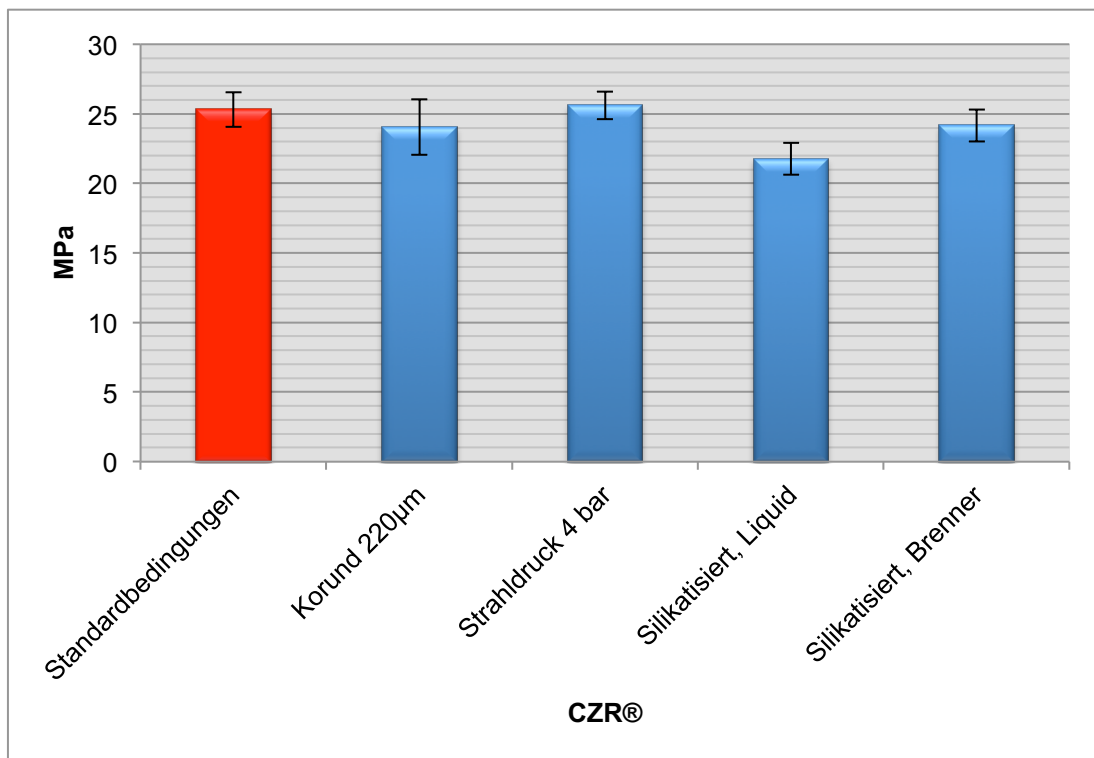


Abb. 35: Verbundhaftfestigkeitswerte nach Oberflächenmodifikationen bei CZR[®] (Noritake, Japan)

5.5 Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik nach Materialstressung

Die Materialstressung erfolgte in Anlehnung an das von Mora und O'Brien 1994 entwickelte Verfahren zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit von Vollkeramiken

(Mora 1994). Modifiziert wurde das Thermo-Schock-Verfahren dadurch, dass die Probekörper einer Festigkeitsprobe unterworfen, und danach mikroskopisch untersucht wurden. Der Versuch wurde mit dem Verblendsystem Zirox® (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) durchgeführt.

Dafür wurden die Prüfkörper in fünf Zyklen mit einer Temperaturerhöhung von jeweils 60 °C/30 min in einem vorgewärmten Ofen erhitzt. Anschließend wurden die Proben in Eiswasser bei 0 - 4 °C getaucht, mit Kunststoffzylindern bestückt und für die Festigkeitsprüfung vorbereitet.

Die Materialstressung hatte erst ab dem fünften Zyklus bei 300 °C signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeit (Anlage 3 im Anhang). Abbildung 36 zeigt die ermittelten Werte ausgehend von der unbehandelten Probe von Zirox®.

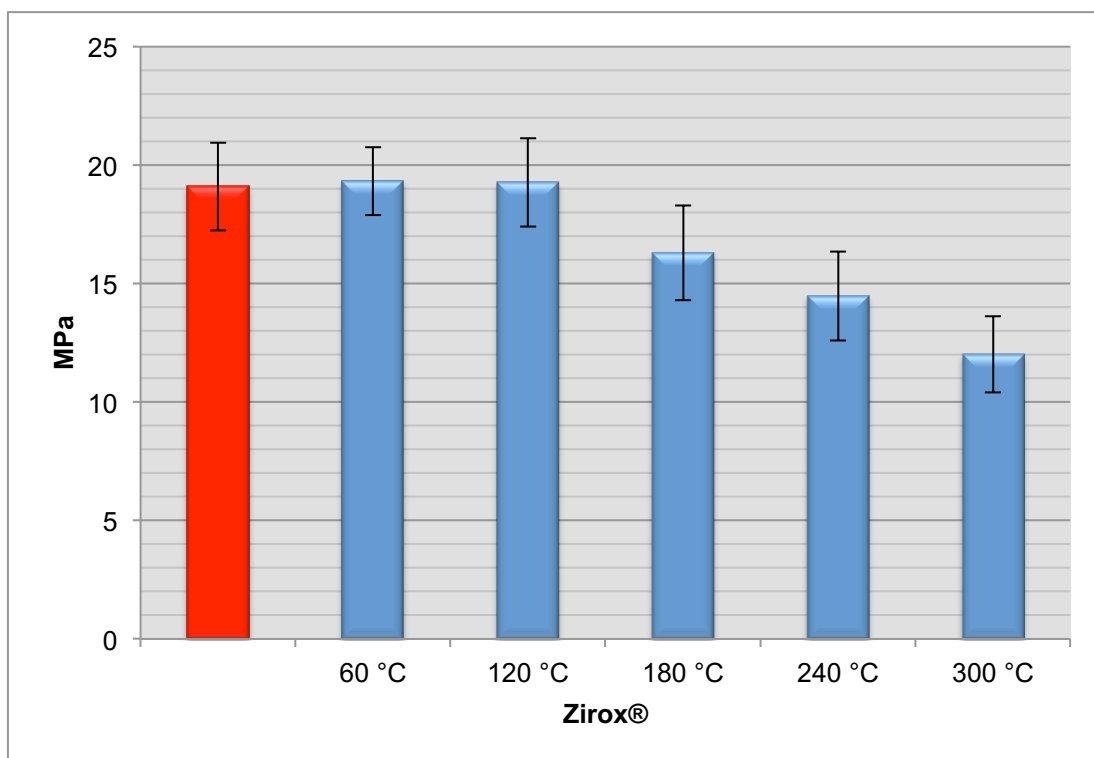


Abb. 36: Verbundhaftfestigkeitswerte nach Materialstressung bei Zirox® (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim)

Die makroskopische und die mikroskopische Untersuchung ergaben keinen Verbleib von Verblendkeramik auf dem Zirkoniumdioxidpellet. Die Fraktur konnte direkt an der Grenzfläche ermittelt werden, sodass hier ein reiner Adhäsionsbruch vorlag (Abb. 36). Zu sehen ist eine nahezu runde Frakturfläche, die der Grundfläche des Scherzylinders entspricht. Gut erkennbar ist hier, dass keine Reste auf der Frakturfläche verblieben sind.

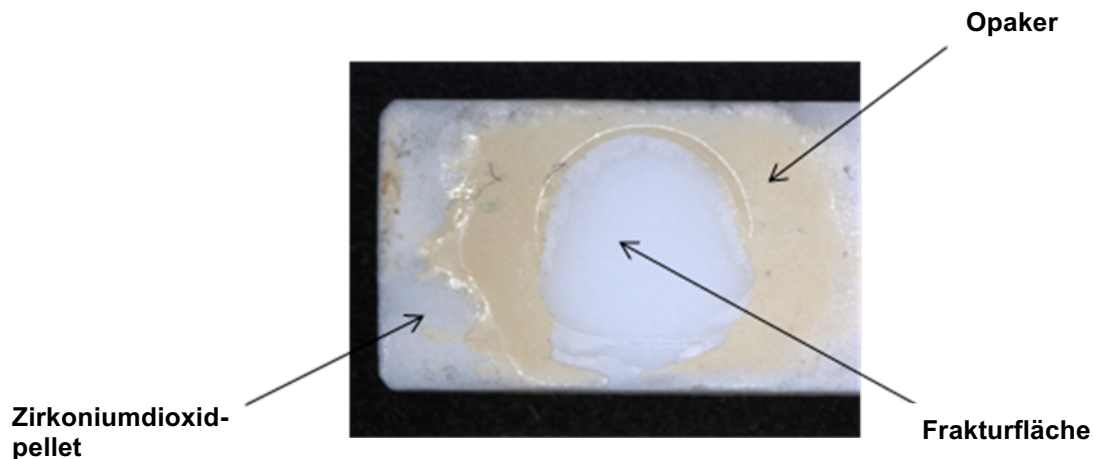


Abb. 36: Frakturfläche eines Probekörpers nach Materialstressung bei 300°C

6 Diskussion

Zahnersatz ist im Mund zahlreichen Kräften und mechanischen Daueranforderungen ausgesetzt. Ständige Wechselbelastungen durch Hitze und Kälte und das feuchte Milieu der Mundhöhle erfordern eine hohe Belastbarkeit eingebrachter Fremdmaterialien (Sommer 1991).

Verschiedene Untersuchungen zum Haftverbund von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken haben gezeigt, dass die entscheidenden Faktoren einer langlebigen Restauration sowohl physikalische als auch chemische Mechanismen der Verbundpartner sind, deren Adhäsionsverhalten den Erfolg eines Verbunds ausmachen.

International wurde bislang noch keine Scherfestigkeitsmindestanforderung des Metallkeramikverbundes beim Test nach Schmitz und Schulmeyer (Schmitz 1975) festgelegt. Für die Verbundfestigkeit zweier Keramiken gibt es ebenfalls keine Anforderung als Vorgabe. Für den Biegescherversuch nach Schwickerath

(1983; DIN EN ISO 9693 2000), der qualitativ und quantitativ vergleichbare Resultate zu dem Schertest nach Schmitz und Schulmeyer (1975) aufweist, wird als Mindestanforderung zur Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik eine Biegescherkraft von 25 MPa (DIN EN ISO 9693 2000) und für Kunststoff von mindestens 10 MPa gefordert (Jakob 1988; Kappert 1989; Ludwig 1996).

6.1 Prüfverfahren

Prüfverfahren sollen eine reproduzierbare Mindestqualität von Verbundsystemen sichern. Nach eingehender Untersuchung ist vom Normausschluss Dental (DIN) im Entwurf 9693 der 3 - Punkt Biegeversuch nach Schwickerath zur Prüfung des Metall-Keramik-Verbundes vorgeschlagen worden. Hierbei wird die durch die Bruchkraft auftretende Spannungsverteilung an der Grenzfläche Metall/Keramik in Abhängigkeit vom E-Modul der verwendeten Legierung berücksichtigt. Dadurch wird ein Vergleich der Biegescherfestigkeit unterschiedlicher Metall-Keramik-Systeme möglich (Walter 1994).

Zur Prüfung des Haftverbundes zwischen Titan und Keramik wird in der Regel der Dreipunktbiegeversuch nach Schwickerath (DIN EN ISO 9693) herangezogen. Hier wird die Ablöse-/Rissbeginnfestigkeit gemessen. Sie entspricht der früheren Bezeichnung Scher-/Verbundfestigkeit (Gürtler 2005). Die Mindestforderung nach DIN EN ISO 9693 an den Haftverbund ist mit 25 MPa angegeben. Gürtler et al ermittelten Haftfestigkeitswerte von 28,9 MPa bis 34,6 MPa.

Da beim Kauen jedoch hauptsächlich Druck- und Scherkräfte auftreten, wird analog der Haftung ein quantitativer Wert benötigt. Hier wird der Schertest nach Schmitz und Schulmeyer favorisiert (Traub 1995). Druckschertests ergeben mit ebener Grenzfläche zwischen Metall und Keramik eine relativ einheitliche Spannungsverteilung und sind die beste Methode zur Prüfung der Verbundfestigkeit (Anusavice 1984). Durch den eingesetzten Kunststoffblock wird eine gleichmäßige Kraftverteilung auf den Verbundbereich gewährleistet, sodass die Entstehung frühzeitiger Spannungen in der keramischen Masse verhindert wird (Walter 1994). Der Abschertest nach Schmitz und Schulmeyer ist jedoch nicht genormt. Es wurde daher entschieden, die Versuchsanordnung nach DIN EN ISO 10477 anzuwenden, die ein Verfahren zur Ermittlung der Druckscherfestigkeit für den Verbund von Kronen- und Brückenkunststoffen darstellt. Sie besitzt viele Parallelen zum klinisch

relevanten Prüfverfahren nach Schmitz und Schulmeyer (DIN EN ISO 10477, 2004 (D)). Im Vordergrund dieses normierten Verfahrens stehen die relativ einfache Herstellung der Prüfkörper, die Reproduzierbarkeit der Prüfkörperherstellung und der Ergebnisse.

6.2 Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid

Die untersuchten Verblendkeramiken zeigen beim Vergleich jeweils gleicher Herstellungsweisen untereinander signifikante Unterschiede in ihrer Verbundfestigkeit und sind somit hinsichtlich ihrer Haftfestigkeit auf dem Zirkoniumdioxid (Y-TZP) als unterschiedlich zu betrachten. Als Gerüstkeramik kamen Wieland Dental Zeno[®] ZrDisc und In-Ceram[®] YZ von Vita zum Einsatz. Beide Werkstoffe haben den gleichen WAK sowie ähnliche Stoffzusammensetzungen. Die Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) erzielte hier den höchsten Haftverbund (23,9 MPa), gefolgt von CZR[®] (Noritake, Japan) mit 20,5 MPa und Zirot[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) mit 19,1 MPa. Den niedrigsten Wert bei der Haftfestigkeit mit 14,6 MPa erreichte Cercon Ceram Kiss[®] (DeguDent GmbH, Hanau). Die Angaben zum WAK der einzelnen Systeme zeigen zwar leichte Unterschiede, diese stehen aber nicht in direktem Zusammenhang mit den hier ermittelten unterschiedlichen Festigkeitswerten. Eine große Rolle spielt ebenso die Benetzbarkeit der Verblendkeramik und des Zirkoniumdioxids, die bei ungenügender Anlagerung zu einer Haftfestigkeitsminderung beitragen kann. Entsprechende Studien zu Aluminiumoxid wurden von Hegenbarth durchgeführt (Hegenbarth 1995). Die Herstellung der Prüfkörper für den Schertest nach Schmitz und Schulmeyer erfolgte aus industriell vorgesintertem und fertiggesintertem Zirkoniumdioxid. Beim Fertigintern des Zirkoniumdioxids kommt es zu einer Schwindung des Materials von ca. 25 %, welche als Fehlerquelle in Betracht gezogen werden kann; diese entfällt, wenn direkt aus fertiggesinterten Zirkoniumdioxidblöcken herausgefräst wird. Manuelle Ungenauigkeiten und materialbedingte Schwankungen konnten trotz sorgfältigem Arbeiten beim Auftragen des Verblendschlickers nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund musste mit einer gewissen Streuung der Messwerte gerechnet werden. Dagegen stellte die Kontraktion der

Verblendkeramik nach dem Aufsintern auf die Gerüstkeramikpellets kein verfahrenstechnisches und die Ergebnisse beeinflussendes Problem dar. Es können Abweichungen bei den einprogrammierten Brennparametern von Dentalöfen auftreten, welche Veränderungen des WAK und der Haftfestigkeit erwarten lassen (Eliades 1995). So kann bei zu langsamem Auskühlen eine vollständige Kristallisation (Auskrystallisation) auftreten, die Einfluss auf die Festigkeit hat (Stephan 1996).

Dentale Brennöfen weisen innerhalb der Brennkammer Brenntemperaturgradienten auf und - ungeachtet der Kalibrierung – es ist mit einer gewissen Schwankung der tatsächlichen Brenntemperatur zu rechnen. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass Maximaltemperaturen um 97,5 °C überschritten, je nach Fabrikat aber auch bis zu 14,8 °C unterschritten werden können (Lindemann 2001; Paarsch 2002). Deshalb kann mit einem erheblichen Auftreten von Fehlern gerechnet werden. In der Literatur sind jedoch keine Studien vorhanden, die Aussagen über die Änderung des Haftverbundes unter dem Einfluss der unvermeidlichen Temperaturschwankungen treffen.

Bei vollkeramischen Kronen verlaufen prinzipiell zwei Schichten parallel (Gerüstmaterial und Verblendkeramik), welche ein komplexes Zusammenspiel von Kräften ableiten können. Sie sind in der Lage, unter klinischen Aspekten hohe Stabilitäts- und Festigkeitswerte aufzubauen. Durch die in diesen Versuchsreihen ausgebliebene vollständige Verblendung des Gerüsts konnten nur näherungsweise Aussagen über die tatsächliche Festigkeit getroffen werden (Gehre 1996). Deshalb können die gemessenen Verbundfestigkeitswerte nur bedingt in die klinische Situation übertragen werden (Tiller 1988). Die Verbundfestigkeit eines prothetischen Ersatzes ist vermutlich größer (Claus 1980).

Im Bereich der Verbundzone kann die Scherhaftung von folgenden Faktoren beeinflusst werden:

- Geringe Reibungskräfte beim Gleiten des Abscherstempels während des Abscherens der Verblendmasse vom Gerüst können eine größere Haftkraft vortäuschen.
- Bei einem kleinen Abstand der Scherkante bzw. des Scherwerkzeugs zum Gerüst kann ein geringer Hebelweg entstehen (Marx 1988). Das entstehende Drehmoment wirkt als zusätzliche Entbindekraft und kann eine kleinere Verbundfestigkeit vortäuschen. Bei einer, im Vergleich zum

Verbund, geringeren Festigkeit der Verblendkeramik kann diese frakturieren, womit die Festigkeit der Verblendkeramik und nicht die des Verbundes geprüft würde (Tiller 1988).

- Vorhandene innere Spannungen im Verbund können zu mikroskopischer Rissbildung sowie zur Ablösung der Verblendung in der Verbundzone führen (Aboushelib 2005; Heerklotz 1990; Kappert 1985).

Die Verbundfestigkeit, die in einem solchen Fall gemessen würde, erscheint kleiner als bei einer fehlerfreien Verbundfläche.

- Es können unregelmäßige Belastungsverteilungen auftreten, bei denen an den Grenzen höhere Kräfte wirken als im Zentrum (Tiller 1988).
- Spannungsüberlagerungen:

Unter realen Bedingungen zeigt sich ein Materialversagen weit unter der kritischen Belastbarkeit, was möglicherweise durch Überlagerung der verschiedenen mechanischen und thermischen Spannungen hervorgerufen wird (Guazzato 2004; Guazzato 2005; Stephan 2000). Die internen Spannungen können so entgegengesetzt wirken, dass dadurch die große Streuung der in der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate erklärt werden kann.

6.3 Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken und Zirkoniumdioxid mit Modellliner

Hinsichtlich der Steigerung der Haftfestigkeit war der Einsatz des Modelliners erfolgreich. Eine signifikante Erhöhung der Haftfestigkeit gegenüber den Probekörpern ohne Modellliner liegt vor bei folgenden Keramiksystemen:

Vita VM9[®] (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen), Hera Ceram Zirkonia[®] (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau) und Cercon Ceram Kiss[®] (DeguDent GmbH, Hanau). Eine leichte Verminderung des Verbundes wurde bei Tizian[®] (Schütz Dental, Rosbach) und der Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) nachgewiesen. Alle weiteren getesteten Systeme zeigten eine deutliche Erhöhung der Haftfestigkeit.

Da es sich um eine experimentelle Variante des eigens hierfür entwickelten Liners handelte, liegen keine Literaturangaben vor. Jedoch kann anhand der

REM-Aufnahmen und der EDX-Analyse vermutet werden, dass es zu einem Eindiffundieren des Liners während des Bestreichens mit dem Pulver-Flüssigkeits-Gemisch gekommen sein muss, der während des Sinterbrandes einen festen Verbund innerhalb der oberen porösen Schichten des Zirkondioxids eingegangen ist. Der Oberfläche des Zirkoniumdioxids liegt nach dem Brand eine feine Schicht des Liners auf. Die beim Aufsintern der Verblendkeramik auftretende Erweichung dieser Schicht kann nun eine Verbindung mit ähnlichen Stoffen in der Keramik eingehen, die aufgrund der Ähnlichkeit eine bessere Haftung zur Folge haben kann. Weiterhin wurde nach dem Abscheren ein teilweiser Verbleib der Verblendkeramik auf dem Modellliner beobachtet, welcher durch mikroskopische Analyse und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden konnte.

6.4 Ergebnisse der Festigkeitswerte von Verblendkeramiken mit Zirkoniumdioxid nach Modifikationen

Im Einzelnen sollen hier unterschiedliche Modifikationen dargestellt werden, die Einfluss auf den Haftverbund haben. Dazu wurden anhand ausgewählter Keramiken verschiedene Verfahren angewendet, die die Breite der Anwendbarkeit und deren Toleranzbereich aufzeigen sollen.

6.4.1 Veränderungen der Temperaturwerte ausgewählter Keramiken

Wie beschrieben, hatte die Absenkung der Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Abnahme der Festigkeit bei Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) und CZR[®] (Noritake, Japan). Zu entnehmen sind die Signifikanzwerte dem Anhang (Anlage 3). Rosi (1995) belegt in Studien über den Verbund herkömmlicher Metall-Keramik-Verbunde, dass insbesondere ein Unterschreiten der optimalen Brenntemperatur zu wesentlich geringerer Haftfestigkeit führt. Unter der Annahme der Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Studien auf Gerüste mit Y-TZP wäre die Temperaturabsenkung die Ursache für die Festigkeitsabnahme. Schon geringe Abweichungen von der optimalen Brenntemperatur können massiv in die Festigkeit des Haftverbundes eingreifen. Auf die Problematik der Temperaturschwankungen ist bereits eingegangen worden.

Jedoch stehen die Temperaturschwankungen innerhalb der Brennkammer im Hintergrund. Vielmehr führen die tatsächlichen Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Brennöfen der verglichenen Modelle der Studie zu einer Verminderung der Haftfestigkeit.

Hinsichtlich der Erhöhung der vorgegebenen Brenntemperatur kann ein leichter Anstieg der Festigkeit beobachtet werden, verbunden mit einer Beeinträchtigung der Färbung der Verblendkeramiksysteme.

6.4.2 Korundstrahlen und Druckerhöhung

Wie in 2.5.4.1 (Einfluss auf die Oberfläche) beschrieben, wurde der Unterschied verschiedener Änderungen in der Wahl des Strahlsandes und des Strahldruckes und deren Einfluss auf die Haftfestigkeit untersucht. Die Literatur bietet widersprüchliche Ergebnisse in Bezug auf die Änderungen in der Festigkeit durch Korundstrahlen. So schreiben Kosmac et. al (1999) dem Abstrahlen der Oberfläche mit Aluminiumoxid einen positiven Effekt auf den Haftverbund zu. Baltzer (2003) belegt in seinen Studien, dass die Haftfestigkeit durch das Strahlen keinen signifikanten Einfluss erfährt. Guazzato et al. (2005) sehen eine Erhöhung der Festigkeit durch Bestrahlen oder Beschleifen, solange es zu keiner Temperaturentwicklung kommt. Wie schon angesprochen führt hier die Entstehung einer kompressiven Schicht an der Oberfläche zu einer Verhärtung und verdichtet bzw. stabilisiert die obersten Schichten.

Bei der vorliegenden Untersuchung konnte anhand der Verblendkeramik CZR[®] (Noritake, Japan) keine signifikante Änderung in der Haftfestigkeit nachgewiesen werden: Weder durch Modifikation der Korngröße des Strahlmittels (Al_2O_3) noch durch Änderungen des Strahldruckes.

6.4.3 Silikatisieren

Durch Silikatisieren der Oberfläche sollte eine siliziumreiche keramische Schicht auf die Oberfläche des Zirkoniumdioxids aufgebracht werden. Da es sich hier in beiden Fällen um Versuchsmuster handelt, bietet die Literatur keine Angaben. Angelehnt an das Prinzip des Silicoater-MD-Verfahrens (Kappert 2008), bei dem eine

Siliziumschicht auf die Oberfläche metallener Gerüstmaterialien aufgesintert wird, sollte in dieser Versuchsreihe durch Erzeugung einer Siliziumschicht auf der Oberfläche des Zirkoniumdioxids eine Verbundschicht hergestellt werden, die mit ähnlichen Stoffen der Verblendkeramik einen Verbund eingehen soll. Beim Silicoater-MD-Verfahren werden Chromoxide an Oberflächen von Legierungen erzeugt. Die Silikatschicht wird als Lösung mit Chrom-Anteilen auf eine sandgestrahlte Legierungsoberfläche aufgetragen und in einer speziellen Vorrichtung (Silicoater MD) mit einer sehr genauen Temperaturführung und –konstanz eingebrannt. Hierbei bildet sich an der Legierungsoberfläche eine Gradientenschicht aus Chromoxiden aus. (Tiller 1990). Das Chromoxid ist einerseits in die Silikatmatrix eingebaut, andererseits ist es auch in der Lage mit bestimmten Legierungsbestandteilen – z.B. Kupferoxiden feuchtstabile Verbindungen (Spinell-Strukturen, Metallchromate) zu bilden. Es entsteht eine Interdiffusionsschicht, welche die Silikatschicht und die Legierung fest verbindet (Göbel 1996).

Es kamen zwei Arten der Beschichtung zum Einsatz. In beiden Fällen konnte jedoch keine signifikanten Steigerungen der Haftfestigkeit nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass sich die Aufbrenntemperatur des Brenners weit unterhalb des Erweichungspunktes - sowohl des Zirkoniumdioxids als auch der Siliziumbestandteile des aufzubrennenden Stoffes - befindet, sodass hier kein Aufschmelzen möglich ist. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass kein Verbinden der Siliziumpartikel während des Aufbrennvorgangs der Verblendkeramik mit der Oberfläche des Zirkoniumdioxids stattgefunden hat, da auch hier die Erweichungstemperatur nicht erreicht wird.

6.4.4 Modifizierter Stresstest

Im Ergebnis der an das Thermo-Schock-Verfahren angelehnten Stressung konnte eine signifikante Abnahme der Festigkeitswerte des Haftverbundes erst ab dem fünften Zyklus bei 300°C festgestellt werden (Anlage 3 im Anhang).

7. Schlussfolgerungen

Die Haftscherfestigkeitsprüfung zeigte signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Verblendkeramiksystemen auf, die im Vorfeld nach Herstellerangaben und ohne Modifikationen der Parameter aufgebrannt und vorbereitet wurden. Hier imponierte die Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf) mit den höchsten Haftverbundwerten, gefolgt von CZR[®] (Noritake, Japan) und Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim). Alle weiteren Systeme liegen darunter.

Eine Verbesserung der Haftfestigkeit bei nahezu allen Keramiken konnte nach dem Aufsintern des Modelliners erzielt werden. Es stellten sich signifikante Unterschiede innerhalb der Versuchsreihen heraus. Hier konnte eine bedeutende Weiterentwicklung hinsichtlich der Haftfestigkeit zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik erzielt werden, die Inhalt weiterer Untersuchungen sein könnte. Hilfreich wären Folgeversuche, die Aussagen über den Einfluss der Dicke des aufgetragenen Modelliners bezüglich der Haftfestigkeit der Verblendkeramiken treffen könnten.

Ein charakteristisches Merkmal fast aller Verblendkeramiksysteme ist der Verlauf der Bruchlinie, der exakt an der Grenzfläche der beiden Keramiken entlangführt. Mehrheitlich handelt es sich um Adhäsionsbrüche. So hat hier die genaue Zusammensetzung der Verblendkeramik großen Einfluss auf den Haftverbund. Erst durch den Einsatz des Modelliners konnte der Bruchverlauf teilweise innerhalb der Verblendkeramik erzeugt werden.

Ebenfalls großen Einfluss auf den Haftverbund hat die exakte Temperaturführung beim Aufsintern des Verblendschlickers. So gehen Erhöhungen der Brenntemperatur mit einer leichten Festigkeitssteigerung, begleitet von Farbänderungen einher. Erst bei massiver Überschreitung der Temperatur erfolgt eine Minderung der Festigkeit. Demgegenüber steht die sehr sensible Reaktion des Materials auf eine Reduktion der Temperatur. So haben schon geringste Abweichungen der Aufbrenntemperatur unterhalb der vorgegebenen Werte gravierende Folgen auf die Festigkeit. Die Kontrolle eines exakten Temperaturgradienten innerhalb der Brennkammer von auf dem Markt befindlichen Sinteröfen ist hier streng erforderlich.

Aufgrund der extremen Härte und Unempfindlichkeit gegenüber moderaten Temperaturschwankungen nach dem Aufsinterprozess hat eine Änderung der Korngröße des Strahlsandes keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit. Untersuchungen zur Oberflächenvergrößerung nach Korundstrahlen an Zirkoniumdioxidoberflächen zeigen, dass kein wesentliches Mikrorelief erzeugt werden konnte. Ebenso wenig hatte hier die Modifikation des Strahlendrucks Einfluss auf den Haftverbund.

Verschiedene Experimente zur Silikatisierung der Oberfläche von Zirkoniumdioxid hatten keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit. Mit den vorgenommenen Maßnahmen konnten keine Temperaturbereiche erzielt werden, in welchen ein Aufschmelzen der Silikatpartikel und deren Einbrennen in oberflächliche Schichten des Zirkoniumdioxids stattgefunden hätte.

Hohe Stabilität bezüglich der Gefügefestigkeit von Verblendkeramiken konnte erfolgreich am Beispiel eines modifizierten Stresstests durchgeführt werden. Es zeigte sich eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber thermischen Wechselbelastungen, wie sie beispielsweise in der Mundhöhle vorliegen. Während der Versuchsreihen konnte jedoch eine signifikante Minderung der Festigkeit bei 300 °C nachgewiesen werden.

8. Literatur-, Quellenverzeichnis

1. 3M ESPE Lava Technisches Produktprofil 2010.
2. Aboushelib MN. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Dent Mater 2005; 21:984-991.
3. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ et al. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations Part II: Zirconia veneering ceramics. Dent Mater 2006; 22:857-863.
4. Anthony DH. Shear tests for measuring bonding in cast gold-alloy-porcelain composites. J Dent Res 1970; 49: 27-33.
5. Anusavice KJ. Effect of Metal Design on Marginal Distortion of Metal-Ceramic-Crowns. J Dent Res 1984; 63.
6. Anusavice K. J. A flexur-shear test for porcelain-fused-to-metal bonding. J Dent Res 1976; 55.
7. Baltzer A, Kaufmann J. Die Belastbarkeit von VITA In-Ceram. Quintessenz Zahnech 2003; 29.
8. Beuer F et al. Marginale und innere Passung von CAM-gefrästen Zirkoniumdioxid-Einzelkronengerüsten bei unterschiedlichen Präparationswinkeln. Dtsch Zahnärztl Z 2003; 58:517-521.
9. Bindl A, Mörmann WH. Marginal and internal fit of all-ceramic CAD/CAM crown-copings on chamfer preparations. J Oral Rehabil 2005; 32:441-447.
10. Carter JM. An investigation into porcelain enameling of metal surfaces. 1975, New York: State University.
11. Chong MP, Beach OR. A simple shear test to evaluate the bond strength of fused to metal. Austral Dent J 1980; 25: 357.
12. Civjan S. Determination of apparent bond strength of alloy-porcelain systems. J Dent Res 1974; 53.
13. Claus H. Das Gefüge und Mikrogefüge der Dentalkeramik in Abhängigkeit von den Brennbedingungen. Quintessenz Zahntech 1990; 16:1479-1495.
14. Claus H. Werkstoffkundliche Grundlagen der Dentalkeramik. Dental-Labor 1980; 10:1743-1750.
15. Claus H. Untersuchungen zur Haftung von Keramik auf Metalllegierungen. Dent Lab 1981; 29: 749 -752
16. Craig RG et al. Zahnärztliche Werkstoffe: Eigenschaften und Verarbeitung. 2006. Michigan, München: Urban&Fischer-Verlag.

17. DeguDent GmbH. Cercon Ceram Kiss Gebrauchsanweisung 2005.
18. Deng Y et al. Characterisation of damage modes in dental ceramic bilayer structures. *J Biomed Mater Res* 2002; 63.
19. Dorfschmidt K. 1991. Herstellung und Eigenschaften von ZrO_2/Al_2O_3 -Mischkeramiken im Hinblick auf das Verhalten bei Temperaturwechselbeanspruchung [Dissertation]. Karlsruhe: Universität (TH).
20. Dorsch P. Die gezielte Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten durch spezifische Brennmethode. *Quintessenz Zahntech* 1989 ;15: 801-808.
21. Eichner K, Kappert HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 2005. Heidelberg, Stuttgart: Thieme Verlag.
22. Eliades MC. 1995. Zur Mikromorphologie und Elementverteilung in der Grenzschicht und zur Säurelöslichkeit von drei Titankeramiksyste men bei Variation der Aufbrenntemperaturen [Dissertation]. Berlin: Freie Universität.
23. Eliades T et al. Failure mode analysis of ceramic brackets bonded to enamel. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1993; 104:21-26.
24. Filser F et al. Materials in Medicine, Materials Day, Department of Materials In: Speidel MO, Uggowitzer PJ. Hrsg. All-Ceramic Dental Bridges by Direct Ceramic Machining (DCM). Zürich: vdf Hochschulverlag AG; 1998.
25. Filser F et al. Vollkeramischer Zahnersatz im Seitenzahnbereich - Bewertung von Werkstoffen hinsichtlich Bruchlast und Zuverlässigkeit. 28; 2002; 1:48-60.
26. Filser F, Kocher P. Direct Ceramic Machining DCM - Rapid Prototyping of Ceramic Materials: All-Ceramic Dental Restorations From Laboratory to Market. Zürich: ETH; 2005.
27. Fischer H et al. Festigkeitsminderung von Zirkonoxidabutments infolge der Bearbeitung ? *Dtsch Zahnärztl Z* 1999; 54:443-445.
28. Gehre G. Keramische Werkstoffe. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Sechste Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag, 326-372; 1996.
29. Gehre G. Keramische Werkstoffe. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Achte Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag, 326-372; 2008.
30. Gehre G, Kappert HF. Vollkeramische Systeme. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Achte Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag; 2008.
31. Guazzato M et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater* 2004; 20:449-456.

32. Guazzato M et al. Influence of surface heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. J Dent 2005; 33.
33. Göbel R, Welker D. Anorganische Legierungs-Kunststoff-Verbundverfahren: Silikatisierung, Silanisierung, Verzinnen. Quintessenz Zahntech 2000; 26.
34. Groll W. 1980 Beurteilung der Festigkeit des Verbundes Metall/Keramik bei Edelmetall-Aufbrennlegierungen.[Diplomarbeit] Erlangen: Friedrich-Alexander-Universität.
35. Gürtler, T. et al. Festigkeit und Bruchcharakteristika von 2 Titankeramiksyste men. ZWR 2005; 114:19-26.
36. Hahn R, Löst C. Konventionelle Dentalporzellane vs. bruchzähe Hochleistungskeramik. Dtsch Zahnärztl. Z 1992; 47.
37. Hahn R, Wolf M. Fraktographische Bruchflächenanalyse laminiertes vollkeramischer Frontzahnkronen. Dtsch Zahnärztl Z 1994; 49.
38. Hajto J, Schenk H. Optische Eigenschaften von Verblendkeramiken auf Grundgerüsten aus Zirkoniumdioxid. Quintessenz Zahntech 2006; 5:466-483.
39. Heerklotz C. 1990. Vergleich von Versuchsmethoden zur Prüfung der metallkeramischen Haftung [Dissertation]. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität.
40. Hegenbarth EA. Die Symbiose aus Computertechnologie und Kreativität. Dent Lab 1995; 18:797-809.
41. Heinenberg BJ. IPS-Empress mit neuer Keramiktechnologie. Quintessenz Zahntech 1991; 17:475-479.
42. Heraeus Kulzer GmbH. Hera Ceram Zirkonia Gebrauchsanweisung (2007).
43. Hill, TJ. Effect of Sandblasting on Bond Strength of Three Zirconia Porcelains Ivoclar Vivadent, Amherst, NY, USA (2007).
44. Ichikawa Y et al. Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. J Prosthet Dent 1992; 68:322-326.
45. Jakob E, Marx R. Silanisierung der Klebebrückenflügel. Zahnärztl Praxis 1988; 17:124.
46. Janda R. Silikatkeramiken. Quintessenz Zahntech 2007; 33:448-456.
47. Kappert HF et al. Eine vergleichende Studie von drei Methoden zur Untersuchung des Metall-Keramik-Verbundes bei NEM-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40.

48. Kappert HF et al. Prüfung der Biegefestigkeit von Metall-Keramik-Verbundsystemen bei Verwendung von verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1988; 43:445-452.
49. Kappert HF et al. Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z 1989; 44:879-881.
50. Kappert HF. Keramik als zahnärztlicher Werkstoff. In: Strub, J.R. et al. Hrsg. Curriculum Prothetik: Artikulatoren, Ästhetik, Werkstoffkunde, Festsitzende Prothetik. Dritte Aufl. Berlin: Quintessenz Verlag; 1994.
51. Kappert HF. New ceramic systems. Dental Materials 1996; 9:180-199.
52. Kappert HF et al. Bruchfestigkeit und Frakturverhalten von DCS-gefrästen Frontzahnkronen nach Verblendung mit Vitadur D und Triceram. ZWR 2001; 110.
53. Kappert HF, Krahe M. Dentalkeramiken und zahntechnische Verfahren zur Herstellung von keramischem Zahnersatz in der Übersicht. Quintessenz Zahntech 2001; 27:666-687.
54. Kappert HF, Eichner K. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Werkstoffe unter klinischen Aspekten Bd. 2. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Achte Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag; 2008.
55. Kern M. Vollkeramik auf einen Blick. Dritte Aufl. Ettligen, Ettligen: Eigenverlag 514-520; 2006.
56. Komine F et al. Influence of framework configuration on the marginal adaptation of zirconium dioxide ceramic anterior four-unit frameworks. Acta Odontol Scand 2005; 63.
57. Kralik M. et al. Fingerprints on the Venus of Vestonice I. Anthropologie 2002.
58. Krumbholz K. Stand und Entwicklung von Dentalkeramiken. ZWR 1996.
59. Kurbad A, Reichel K. Cerec InLab - State of the Art. Quintessenz Zahntech 2001; 27.
60. Lavine M. H., Custer F. Variables affecting the strenght of bond between porcelain and gold. J Dent Res 1966; 45, 32-36.
61. Lenz J. Der Torsionstest zur Bestimmung der Scher-Verbundfestigkeit von Metall und Keramik. Philipp Journal 1990;1: 31-38.
62. Lindemann W. 2001. Vergleichende Temperaturmessungen zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Keramik-Brennöfen verscheidener Fabrikate [Vortrag]. In: Arbeitsgemeinschaft Dentale Technologie. Sindelfingen.

63. Ludwig K. Metall-Kunststoff- Verbundsysteme. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Sechste Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag, 256-272; 1996.
64. Luthardt R, Musil R. CAD/CAM- gefertigte Kronengerüste aus Zirkoniumdioxid Keramik. Dtsch Zahnärztl Z 1997; 52: 380-384.
65. Luthardt RG et al. Kronen aus Hochleistungskeramik. Dtsch Zahnärztl Z 1998; 53: 280-284
66. Luthardt R, Musil R. Zirconia-TZP and Alumina-Advanced Technologies for the Manufacturing of Single Crowns. Eur J Prothodont Rest Dent 1999; 7:113-119.
67. Luthardt R et al. Festigkeit und Randzonenschädigung von Zirconia-TZP-Keramik und simulierter Innenbearbeitung von Kronen. Dtsch Zahnärztl Z 2000; 50:785-789.
68. Luthardt RG et al. Reliability and properties of ground Y-TZP zirconia ceramics. J Dent Res 2002; 81:487-491.
69. Luthardt RG et al. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. Dent Mater 2004; 20:655-662.
70. Marx H. Zur Frage der Festigkeitsprüfung des Metall-Kunststoff-Verbundes. Dtsch Zahnärztl Z 1988; 43:1024-1027.
71. Marx R. Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen-Verstärkung und Bruchzähigkeit. Dtsch Zahnärztl Z. 1993; 48:229-236.
72. Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Wien, München: Carl Hanser Verlag 1988.
73. Mathe von D. Über die Hejcmann`sche Emailkrone. Zahnärztl Welt 1933; 36:1093-1097
74. May KB et al. Precision of fit: The procera AllCeram crown. J Prosth Dent 1998; 80:394-404.
75. Meyer V. 2001. Untersuchungen zum Einfluss von Modifikationen des Druck-Schertests nach Schmitz-Schulmeyer auf die Höhe der Messwerte sowie auf die Messwertstreuungen [Dissertation]. Berlin: Freie Universität.
76. Molin MK et al. Influence of film thickness on joint bend strength of a ceramic/resin joint composite joint. Dent Mater 1996; 12: 245.
77. Mora G, O'Brien W. Thermal shock resistance of core reinforced all-ceramic crown systems. Journal of Biomedical Materials Research 1994; 28:189-194.
78. Munz D, Fett T. Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1989.

79. Mörmann W, Brandestini M. Cerec-System: Computerisierte Inlays, Onlays und Schalen. Zahnärztl Mitt 1987; 7.
80. Nakamura T et al. In vitro study on marginal and internal fit of CAD/CAM all-ceramic crowns. Dent Mater J 2005; 24: 456-459.
81. Noritake. Cerabien CZR Zirkondioxid Verblendkeramik Verarbeitungsanleitung 2007.
82. O'Brien J. Dental Materials: Properties and Selection. 1989.
83. Olio GuE, D. Film thickness of dental luting cements. Dent Mater 1986; 2:85.
84. Paarsch MT. 2002. Zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Dentalbrennöfen für die Titankeramik [Dissertation]. Tübingen: Eberhard-Karls-Universität.
85. Pfeiffer W, Hollstein T. Characterisation and assessment of machined ceramic surfaces. Interceram 1997; 46 (98).
86. Piconi C, Maccauro C. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999; 20:1-25.
87. Pröbster L. Die Entwicklung der vollkeramischen Restauration - ein historischer Abriss 1. Quintessenz 1997; 48:939-947.
88. Pröbster L. Die Entwicklung der vollkeramischen Restauration - ein historischer Abriss 2. Quintessenz 1997; 48:1069-1085.
89. Rinke S et al. Fitting accuracy of all-ceramic posterior crowns produced with three different systems. J Dent Res 2001; 80 (651).
90. Rinke S, Jenatschke R. Neue Perspektiven in der Anwendung vollkeramischer Seitenzahnrestorationen auf Zirkonoxidbasis - Zwei klinische Falldarstellungen. Quintessenz 2001; 52.
91. Riquier R. Digiden t-CAD/CAM in zahntechnischer Hand. Quintessenz Zahntech 2001; 27:1036-1042.
92. Riquier R. Zirkoniumdioxid ist gleich Zirkoniumdioxid. Quintessenz Zahntech 2009; 35:353-358.
93. Ritze H. Untersuchungen einer Gold-Platinlegierung und den dazu aufbrennbaren keramischen Massen unter besonderer Berücksichtigung der
94. Härte, Haftfestigkeit und Homogenität der Werkstoffe. Dtsch ZMK 1966; 47: 346-357
95. Rosentritt Mea. Marginal integrity of CAD/CAM fixed partial dentures. Eur J Dent 2007;

96. Rosi D. 1995. Vergleichende Schlag- und Biege-Scherprüfung an drei Titan-Keramik-Verbundsystemen und einem NEM-Keramik-System in Abhängigkeit von verschiedenen Aufbrenntemperaturen [Dissertation]. Berlin: Freie Universität.
97. Salmang/Scholze. Keramik. Siebte Aufl. Aachen, Berlin: Springer Verlag; 2007.
98. Sced IR, McLean J W. The strenght of metal/ceramic bonds with base metals containing chromium. Brit Dent J 1972; 132: 232-234.
99. Schmid M et al. Chemische und thermische Kompatibilität vollkeramischer Verbundsysteme. Dtsch Zahnärztl. Z 1990; 45:505-508.
100. Schmitz KH, Schulmeyer H. Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dental-Labor 1975; 12:1416-1420.
101. Schütz Dental Group. Technische Daten der Keramikmasse "Tizian[®]" 2005.
102. Schwarz S et al. 1988: Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. Dtsch Zahnärztl 1988; 43:1152-1158.
103. Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold, alloys and porcelain. J Dent Res 1962; 41: 1425.
104. Silver M et al. An evaluation and comparsion of jused to cast metal. J Prost Dent 1960; 33,1055-1064.
105. Sommer M et al. Mechanische Festigkeit von Keramiken für die Verblendung von Titanrestorationen. Dtsch Zahnärztl Z 1991; 46.
106. Stephan M. 1996. Beschichtungsverhalten von Verblendmaterialien auf Dentalkeramiken [Dissertation]. Tübingen: Eberhard-Karls-Universität.
107. Stephan M. 2000. Zur Entwicklung von ZrO₂-verstärkten Dentalkeramiken [Dissertation]. Tübingen: Eberhard-Karls-Universität.
108. Stevens R, Hennike D. Technische keramische Werkstoffe. Köln, Köln: Deutscher Wirtschaftsdienst; 1992.
109. Striezel R. Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme. Bremen, München: Verlag Neuer Merkur 2005.
110. Strub JR et al. Curriculum Prothetik Bd. II. 2005.
111. Kappert HF. Keramik als zahnärztlicher Werkstoff. In: Strub, J.R. et al. Hrsg. Curriculum Prothetik: Artikulatoren, Ästehtik, Werkstoffkunde, Festsitzende Prothetik. Dritte Aufl. Berlin: Quintessenz Verlag; 1994.
112. Sturzenegger B et al. Klinische Studie von Zirkonoxidbrücken im Seitenzahngebiet hergestellt mit dem DCM-System. Acta Med Dent Helv 2000; 5:131-139.

113. Suttor D. Lava Zirconia Crowns and Bridges - Kronen und Brücken aus Lava-Zirkonoxid. *Int J Comput Dent* 2004; 7:67-76.
114. Suttor D. 2007. Möglichkeiten und Grenzen der Vollkeramik. [Abstract] Wilmersdorfer Symposium der Freunde und Förderer der Zahnmedizin. Berlin: Freie Universität.
115. Suttor D et al. LAVA[®] - das neue System von 3M ESPE für vollkeramische ZrO₂-Kronen- und Brückengerüste. *Quintessenz* 2001; 52:1018-1026.
116. Thaller, C. 2008. In- vitro Vergleich der Bruchfestigkeit und Randschlussverhalten von CAD- CAM- gefertigten Zirkoniumdioxidkronen, lasergesinterten und gegossenen Metallkeramikronen [Dissertation]. Regensburg: Universität Regensburg.
117. Tholey MJ. Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen. *Quintessenz Zahntech* 2007; 33:160-168.
118. Tholey MJ et al. Das Brennen von dentaler Verblendkeramik. *Quintessenz Zahntech* 2009; 35:1018-1029.
119. Tholey MJ. Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen. *Quintessenz Zahntech* 2007; 33:160-168.
120. Thompson JY et al. Fracture surface characterisation of clinically failed all-ceramic crowns. *J Dent Res* 1994; 73.
121. Tietz HD. Technische Keramik. Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung. Zwickau, Düsseldorf: VDI Verlag; 1994.
122. Tiller HJ et al. Prüftests für Kunststoff-Metall-Verbunde. Bedeutung und Probleme der Anwendung. *Dent Lab* 1988; 11:1425-1431.
123. Tinschert J, Marx R. Klinische Bewertung von Materialien für die Vollkeramik mit bruchmechanischen Methoden. *Stomatologie* 97 1997; 7.
124. Tinschert J et al. Seitenzahnbrücken aus hochfester Strukturkeramik. *Dtsch Zahnärztl Z* 1999; 54:545-550.
125. Tinschert J, Spiekermann H. Aktuelle Standortbestimmung von Dentalkeramiken. *Dent. Praxis* 2001; 9:293-309.
125. Traub M. 1995. Gegenüberstellung von Titan und CoCrMo-Aufbrennlegierungen (Remanium 2000) für Kronen und Brücken [Dissertation]. Berlin: Freie Universität.
126. Tuan WH, Kuo JC. Effect of abrasive grinding on the strength and reliability of alumina. *J Eur Ceram Soc* 1998; 18.
127. Unterbrink G. IPS-Empress. Ein neues Vollkeramik-System. *ZWR* 1991; 10:786-91.

128. Vita Zahnfabrik. Veneering Material Vita VM9 für vollkeramische Gerüstmaterialien. Verarbeitungsanleitung 2004.
129. Vogel W. Glaschemie. Berlin: Springer Verlag; 1992.
130. Voss R. Eichner K. Orientierende Untersuchungen über die Festigkeit metallkeramischer Kronen aus neuen Werkstoffen. Dtsch Zahnärztl Z 1978 33; 456-460
131. Walter R. 1994. Vergleichende Untersuchung von 4 Abscherverfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen [Dissertation]. Berlin: Freie Universität.
132. Werner R v. Die preussische Expedition nach China, Japan und Siam in den Jahren 1860, 1861 und 1862. Leipzig; 1863.
133. Wieland Dental+Technik GmbH&Co KG. Gebrauchsanweisung Zirox® 2004.
134. Wight TA. Variables affecting the strenght of the porcelain/non-precions alloy bond. J Dent 1977; 37: 570-577.
135. Wolz S. Das WOL-CERAM-EPC-CAM System Teil 1. Dent Lab 2002; 50:1447-1451.
136. Wolz S. Das WOL-CERAM-EPC-CAM System Teil 2. Dent Lab 2002; 50:1637-1641.

9 Tabellenanhang

Anlage 1: Brenntabellen

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	500
Trocknungszeit in min	6
Aufheizrate in °Celsius	55
Vakuumstart in °Celsius	500
Vakuumende in °Celsius	930
Endtemperatur in °Celsius	930
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 1: VM[®]9 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	600
Trocknungszeit in min	2
Aufheizrate in °Celsius	45
Vakuumstart in °Celsius	600
Vakuumende in °Celsius	930
Endtemperatur in °Celsius	930
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	4

Brenntabelle 2: CZR[®] (Noritake, Japan)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	400
Trocknungszeit in min	4
Aufheizrate in °Celsius	60
Vakuumstart in °Celsius	450
Vakuummende in °Celsius	979
Endtemperatur in °Celsius	980
Haltezeit in min	1
Abkühlstufe	4

Brenntabelle 3: Tizian® (Schütz Dental, Rosbach)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	575
Trocknungszeit in min	8
Aufheizrate in °Celsius	45
Vakuumstart in °Celsius	575
Vakuummende in °Celsius	930
Endtemperatur in °Celsius	930
Haltezeit in min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 4: Zirox® (WIELAND Dental +Technik GmbH & Co. KG)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	450
Trocknungszeit in min	4
Aufheizrate in °Celsius	45
Vakuumstart in °Celsius	450
Vakuumende in °Celsius	830
Endtemperatur in °Celsius	830
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 5: Lava™ (3M ESPE Deutschland GmbH, Neuss)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	600
Trocknungszeit in min	6
Aufheizrate in °Celsius	100
Vakuumstart in °Celsius	600
Vakuumende in °Celsius	880
Endtemperatur in °Celsius	880
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 6: Hera Ceram Zirkonia® (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	575
Trocknungszeit in min	6
Aufheizrate in °Celsius	55
Vakuumstart in °Celsius	575
Vakuummende in °Celsius	970
Endtemperatur in °Celsius	970
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 7: Cercon Ceram Kiss® (DeguDent GmbH, Hanau)

	Linerbrand
Starttemperatur in °Celsius	500
Trocknungszeit in min	6
Aufheizrate in °Celsius	55
Vakuumstart in °Celsius	500
Vakuummende in °Celsius	930
Endtemperatur in °Celsius	930
Haltezeit in Min	1
Abkühlstufe	-

Brenntabelle 8: Experimentiervariante des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (Hermsdorf)

Anlage 2: Messergebnisse

Keramiksystem	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
VM9	15,2	2,7	12,6	22,6
CZR	20,5	3,5	16,5	27,7
Tizian	16,8	2,8	14,8	24,1
Zirox	19,1	3,7	14,8	25,6
Lava	15,2	2,5	10,9	19,6
Hera	15,3	4,5	13,5	21,5
Kiss	14,6	3,3	13,0	23,1
Hermsdorfer	23,9	3,6	18,1	26,6

Tab. 1: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken

Keramiksystem	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
VM9	21,2	4,1	15,1	26,5
CZR	22,2	7,2	10,6	30,8
Tizian	16,6	4,9	11,1	23,8
Zirox	22,4	6,8	11,5	27,6
Lava	20,5	6,6	13,2	34,4
Hera	22,8	3,6	16,6	30,0
Kiss	20,0	5,1	11,9	28,3
Hermsdorfer	23,8	6,6	15,5	33,1

Tab. 2: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid mit Modellliner und Verblendkeramiken

Temperatur	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
1080 °C	18,2	4,6	13,8	25,0
1030 °C	19,2	6,6	11,2	30,6
930 °C	19,1	3,7	14,8	25,6
880 °C	13,9	6,6	3,3	20,2
830 °C	10,0	2,9	5,3	13,6
780 °C	6,0	3,2	1,0	10,9

Tab. 3: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) bei geänderten Brenntemperaturen

Keramiksystem	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
VM9	20,9	3,9	17,2	28,3
CZR	24,4	2,4	22,0	28,5
Tizian	17,8	2,1	14,0	20,0
Zirox	18,2	4,6	13,8	25,0
Lava	19,5	2,7	16,1	22,1
Hera	22,0	1,1	21,1	23,7
Kiss	10,2	3,4	8,0	17,8

Tab. 4: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Verblendkeramiken bei Erhöhung der Brenntemperaturen um 150 °C

Temperatur	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
930 °C	23,2	3,4	16,5	27,7
880 °C	14,2	2,4	11,8	18,9
830 °C	3,4	1,4	1,2	4,5
780 °C	2,1	0,5	1,2	2,7

Tab. 5: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und CZR[®] (Noritake, Japan) bei geänderten Brenntemperaturen

Modifikation	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
keine	23,2	3,4	16,5	27,7
Korund 220 µm	24,0	2,3	20,9	26,3
Strahl Druck 4 bar	25,6	2,0	21,9	27,7
Silikat, Liquid	24,1	2,5	21,6	26,9
Silikat, Brenner	21,7	4,0	17,3	27,7

Tab. 6: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und CZR[®] (Noritake, Japan) nach Oberflächenmodifikationen

	Standard- bedingung	60 °C	120 °C	180 °C	240 °C	300 °C
Mittelwert	19,1	12,3	19,2	16,3	14,4	12,0
Standard- abweichung	3,7	0,8	5,9	4,0	3,7	3,2

Tab. 7: Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Zirkoniumdioxid und Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) nach Materialstressung

Anlage 3: Auswertungen des t - Tests

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert CZR [®]	$p=0,0163$ (signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Tizian [®]	$p=0,1698$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,0349$ (signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,4923$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,4767$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,3737$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0010$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Tizian [®]	$p=0,0388$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,2516$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,0067$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,0266$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,0148$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0701$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,1380$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,1556$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,2551$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,1241$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0021$ (signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,0304$ (signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,0765$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,0562$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0479$ (signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,9414$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,7513$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0007$ (signifikant)
Referenzwert Hera [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,7621$ (nicht signifikant)
Referenzwert Hera [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0051$ (signifikant)
Referenzwert Kiss [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0011$ (signifikant)

Tab. 1: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid mit Verblendkeramiken

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert CZR [®]	$p=0,7785$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Tizian [®]	$p=0,1070$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,7350$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,8282$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,5093$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,6676$ (nicht signifikant)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,4441$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Tizian [®]	$p=0,1464$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,9694$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,6819$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,8708$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,5623$ (nicht signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,7050$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,1256$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,2714$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,0330$ (signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,2633$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,0594$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,6460$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,9047$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,5220$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,7275$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,4848$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,8915$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,4164$ (nicht signifikant)
Referenzwert Hera [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,3148$ (nicht signifikant)
Referenzwert Hera [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,7503$ (nicht signifikant)
Referenzwert Kiss [®]	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,3024$ (nicht signifikant)

Tab. 2: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid und Modellliner mit Verblendkeramiken

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Referenzwert VM9 [®]	Referenzwert VM9 [®]	$p=0,0140$ (signifikant)
Referenzwert CZR [®]	Referenzwert CZR [®]	$p=0,6183$ (nicht signifikant)
Referenzwert Tizian [®]	Referenzwert Tizian [®]	$p=0,9133$ (nicht signifikant)
Referenzwert Zirox [®]	Referenzwert Zirox [®]	$p=0,3248$ (nicht signifikant)
Referenzwert Lava [®]	Referenzwert Lava [®]	$p=0,0957$ (signifikant)
Referenzwert Hera [®]	Referenzwert Hera [®]	$p=0,0108$ (signifikant)
Referenzwert Kiss [®]	Referenzwert Kiss [®]	$p=0,0285$ (signifikant)
Referenzwert Ex.Var.	Referenzwert Ex.Var.	$p=0,9774$ (nicht signifikant)

Tab. 3: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid mit Verblendkeramiken mit und ohne Modellliner

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Brenntemperatur 830 °C	Brenntemperatur 780 °C	$p=0,0460$ (signifikant)
Brenntemperatur 880 °C	Brenntemperatur 780 °C	$p=0,0257$ (signifikant)
Brenntemperatur 880 °C	Brenntemperatur 830 °C	$p=0,2246$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 780 °C	$p < 0,0001$ (signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 830 °C	$p=0,0009$ (signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 880 °C	$p=0,1236$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 1030 °C	$p=0,9724$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 1080 °C	$p=0,7375$ (nicht signifikant)
Brenntemperatur 1030 °C	Brenntemperatur 1080 °C	$p=0,7800$ (nicht signifikant)

Tab. 4: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid und Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) bei geänderten Brenntemperaturen

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Brenntemperatur 830 °C	Brenntemperatur 780 °C	$p=0,1602$ (nicht signifikant)
Brenntemperatur 880 °C	Brenntemperatur 780 °C	$p < 0,0001$ (signifikant)
Brenntemperatur 880 °C	Brenntemperatur 830 °C	$p < 0,0001$ (signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 780 °C	$p < 0,0001$ (signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 830 °C	$p < 0,0001$ (signifikant)
Standardbrenntemperatur	Brenntemperatur 880 °C	$p=0,0004$ (signifikant)

Tab. 5: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid und CZR[®] (Noritake, Japan) bei geänderten Brenntemperaturen

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Standardbedingungen	Korund 220 μm	$p = 0,3681$ (nicht signifikant)
Standardbedingungen	Strahldruck 4 bar	$p = 0,8168$ (nicht signifikant)
Standardbedingungen	Silikatisiert; Liquid	$p = 0,4347$ (nicht signifikant)
Standardbedingungen	Silikatisiert; Brenner	$p = 0,0921$ (nicht signifikant)

Tab. 6: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid und CZR[®] (Noritake, Japan) nach Oberflächenmodifikationen

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test ($p < 0,05$)
Standardbrenntemperatur	Zyklus 1; 60 °C	$p = 0,9069$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Zyklus 2; 120 °C	$p = 0,9385$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Zyklus 3; 180 °C	$p = 0,2384$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Zyklus 4; 240 °C	$p = 0,0581$ (nicht signifikant)
Standardbrenntemperatur	Zyklus 5; 300 °C	$p = 0,0055$ (signifikant)

Tab. 7: Ergebnisse des t-Tests von Zirkoniumdioxid und Zirox[®] (WIELAND Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim) nach Materialstressung

Anlage 4: EDX – Analysen

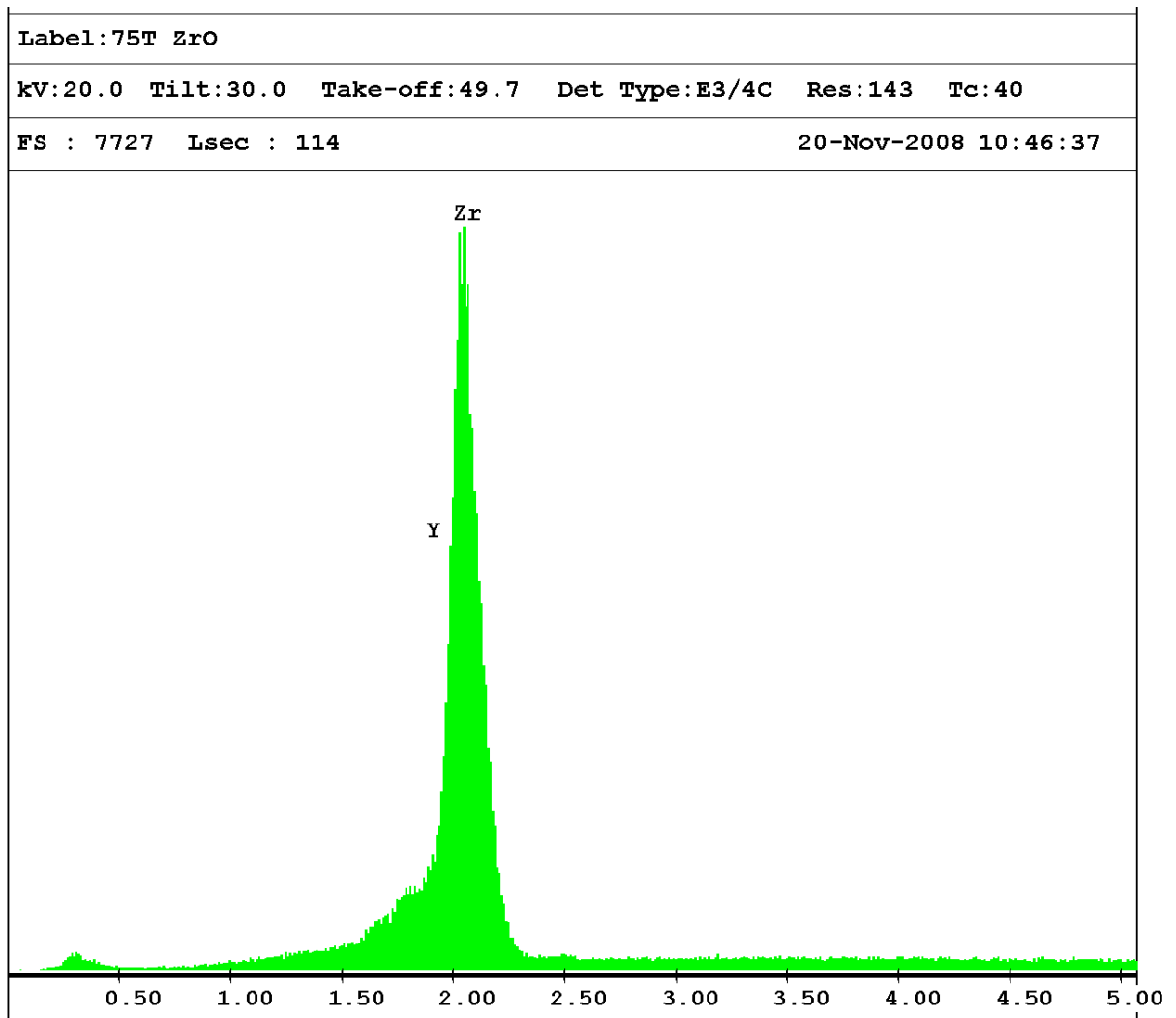


Abb. 1: EDX-Analyse des Zirkoniumdioxids

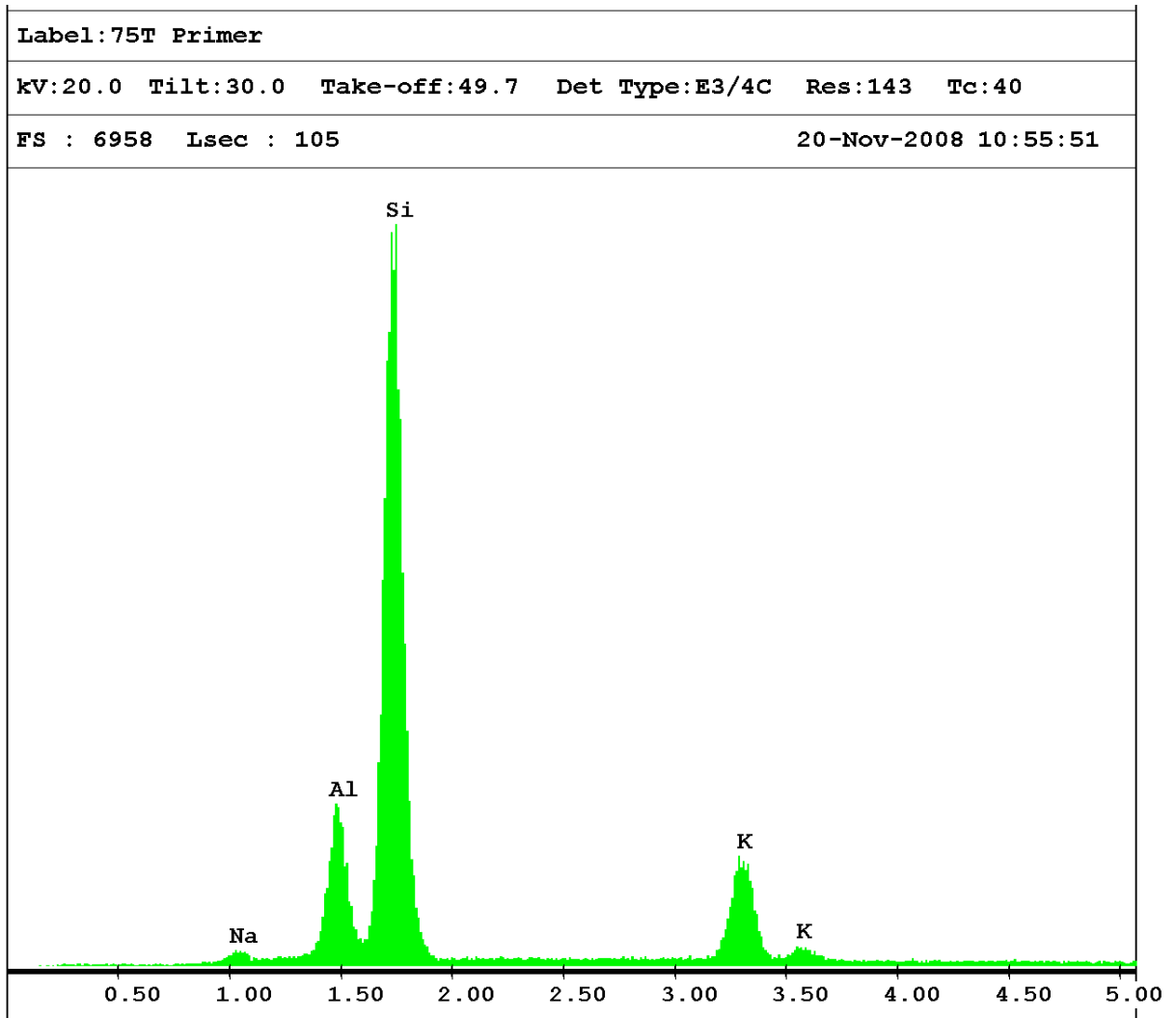


Abb. 2: EDX-Analyse des Modelliners

Ehrenwörtliche Erklärung

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

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

mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben: Herr Dr. R. Göbel sowie die in der Danksagung genannten Personen,

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

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

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

Jena, den 05. Juli 2012

Sebastian Skwara

10. Danksagung

Frau PD Dr. med. dent. M. Schmidt, Bereich Werkstoffkunde und Technologie der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde am Klinikum der Friedrich-Schiller-Universität Jena, danke ich für die Betreuung, die gewährte Unterstützung und das Interesse am Fortgang der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Göbel für die kontinuierliche und immer hervorragende Unterstützung bei praktischen und theoretischen Fragen sowie bei der schriftlichen Ausarbeitung des Themas.

Danken möchte ich Herrn Dipl.-Ing. G. Raser für die Bewältigung der Probenvorbereitung, für die konstruktive Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und für viele nützliche und motivierende Ratschläge.

Frau Dr. A. Rzanny und Herrn Fachet danke ich für viele Anregungen, die zum steten Fortschreiten der Arbeit beigetragen haben.

Dem gesamten Zahntechniker-Team der Abteilung Zahnärztliche Prothetik für die freundlichen und hilfsbereiten Impulse während der praktischen Durchführung; besonders möchte ich Frau S. Schmidt danken, die jederzeit mit Rat und Tat und ihrer Erfahrung zur Seite stand.

Hervorheben möchte ich auch meine Freundin, die mit unentwegter Motivation und ständiger Hilfsbereitschaft zum Fortschritt der Arbeit beigetragen hat.

Meiner Mutter, meiner Großmutter und meinem Bruder gilt Dank für ihre Motivation und ihre aufbauende Unterstützung.