

**Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
der Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff**

Einfluss des Korundstrahlens auf die Festigkeitswerte von Zirkonoxid vor und nach unterschiedlichen Alterungsmethoden

**Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

**vorgelegt von
Julian Schulz
aus Deggendorf
2019**

**Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München**

Berichterstatter: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff

Mitberichterstatter: Prof. Dr. med. dent. Karin Huth

**Mitbetreuung durch die
promovierte Mitarbeiterin:** PD Dr. rer. biol. hum. Dipl. Ing (FH) Bogna
Stawarczyk, MSc

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2019

Meiner Familie in großer Dankbarkeit

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	3
2	LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	Allgemeines zu Zirkonoxid	5
2.2	Die Problematik der Low Temperature Degradation (LTD).....	8
2.3	Einfluss des Abstrahlens auf die Biegefestigkeit	18
2.4	Alterung von Zirkonoxid	20
2.5	Messmethoden der mechanischen und Oberflächeneigenschaften	22
3	MATERIALIEN UND METHODEN.....	28
3.1	Studiendesign und Studienziel.....	28
3.2	Herstellung der Prüfkörper.....	29
3.3	Randomisierte Einteilung der Zirkonoxid-Prüfkörper	33
3.4	Vorbehandlung durch Korundstrahlen.....	34
3.5	Alterung der Prüfkörper.....	35
3.6	Messung der 3-Punkt-Biegefestigkeit.....	37
3.7	Messung des Kontaktwinkels und der Grenzflächenspannung	39
3.8	Messung der Oberflächenrauigkeit	40
3.9	Messung der Phasenumwandlung durch XRD-Microdiffraktion.....	41
3.10	Statistische Auswertung der Ergebnisse	42
4	ERGEBNISSE.....	43
4.1	3-Punkt-Biegefestigkeit	43
4.2	Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenspannung	47
4.3	Phasenumwandlung	49

5	DISKUSSION	57
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	64
7	ZUSAMMENFASSUNG	65
8	TABELLENVERZEICHNIS	78
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	79
10	DANKSAGUNG	81
11	EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG.....	82

1 Einleitung

Zirkonoxid ist ein Werkstoff, der seit vielen Jahren bei der Behandlung von Patienten verwendet wird [3]. In der Zahnmedizin wird es heutzutage zum Einen als Material für Implantate [4, 5] und Abutments [6] eingesetzt, zum Anderen auch als Gerüstmaterial für vollkeramische Kronen und Brücken [7-11]. Die Herstellung von monolithischen, unverblendeten Kronen stellt eine weitere Verwendung des Zirkonoxids für prothetischen Zahnersatz dar [12]. Die Vorteile dieser vollkeramischen Versorgung im Vergleich zur klassischen Metallkeramik sind die weiße Farbe und das verbesserte ästhetische Erscheinungsbild [13-15]. Zirkonoxid weist unter den Dentalkeramiken die höchsten mechanischen Eigenschaften auf [16-18], was zum Teil auf das Vorliegen eines Transformationsverhaltens zurückgeführt werden kann. Diese Eigenschaft ist durch die Transformation von der stabilisierten tetragonalen in die monokline kristalline Phase nach einer mechanischen Belastung oder Bearbeitung zu erklären. Durch die damit verbundene Volumenvergrößerung von 4 – 5 % entsteht eine Spannung im Gefüge, wodurch die Rissflanke geschlossen und der Rissfortschritt gebremst wird [19, 20]. Als weiterer Vorteil kann die hervorragende Biokompatibilität im Gegensatz zu Kunststoffen und Metall-Legierungen genannt werden [19, 21].

Einen möglichen zahntechnischen Nachteil dieser Keramik stellt die nach dem Sinterprozess entstehende glatte Oberfläche und die damit verbundene schlechte Benetzbarkeit für den Auftrag einer Sinterkeramik dar. Der Verbund der Keramikverblendung am Gerüstmaterial wird dadurch erschwert und wird als schwächste Struktur der prothetischen Versorgung angesehen [22].

Dieses Problem soll durch das Abstrahlen der Oberfläche umgangen werden. Diese Vorbehandlung erhöht die Oberflächenrauigkeit, schafft Makro- und Mikroretentionen und führt zu einer verbesserten Benetzbarkeit [23, 24].

Das Korundstrahlen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Biegefestigkeit und Langzeitstabilität. Dazu gibt es kontroverse Meinungen und Untersuchungen, die eine positive [25, 26] oder negative [27, 28] Wirkung feststellen.

Einen wichtigen Einfluss auf die Langzeitstabilität haben sowohl die Produktion der Rohlinge, die Vorbehandlung des Gerüsts vor dem Verblenden und das umgebende feuchte oder flüssige Milieu [15]. Der negative Einfluss eines feuchten Milieus auf die Langzeitstabilität wurde in mehreren Untersuchungen bestätigt und es konnte eine gewisse Anfälligkeit für eine Alterung des Zirkonoxids unter Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf festgestellt werden [2, 29-33]. Obwohl das Material seit fast 20 Jahren verwendet wird, ist die Frage des Korundstrahlens vor der Befestigung bzw. vor der Verblendung noch nicht geklärt. Eine frühere In-vitro Studie hat gezeigt [34], dass ein Korundstrahlen von Zirkonoxidkronen nach der Alterung in einem Kausimulator zu einer Abnahme der Bruchlast geführt hatte. Andere Studien beobachteten dagegen keinen negativen Einfluss des Korundstrahlens auf die Festigkeitswerte nach einer Alterung im Kausimulator [35, 36]. Die Normprüfkörper für die Festigkeitsprüfung hatten eine Schichtstärke von 4 mm. Dabei handelt es sich um Schichtstärken, die in dem Ausmaß klinisch nicht relevant sind. Deswegen wurde in der vorliegenden Dissertation der Einfluss des Korundstrahlens auf die Biegefestigkeit, die Oberflächenrauigkeit, die Benetzbarkeit und die Phasenumwandlung an Prüfkörpern mit einer klinisch relevanten Schichtstärke von 1 mm geprüft.

2 Literaturübersicht

2.1 Allgemeines zu Zirkonoxid

Zirkonoxid hat sich in der Zahnmedizin als Werkstoff etabliert, der als Gerüstmaterial für vollkeramische Kronen und Brücken im Front- und Seitenzahnbereich und seit einiger Zeit auch für monolithische Restaurationen verwendet wird [12]. Das Besondere an Zirkonoxid ist der Polymorphismus, die Eigenschaft, dass es abhängig von der Temperatur in verschiedenen Kristallformen vorliegt. Reines Zirkonoxid existiert in drei verschiedenen Phasen, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur ausbilden. Von Raumtemperatur bis 1173 °C ist die monokline Phase stabil. Bei Temperaturen über 1173 °C bis 2370 °C liegt die tetragonale Phase vor. Über 2370 °C ist die kubische Phase stabil. Der Schmelzpunkt von ZrO_2 liegt bei 2690 °C [37]. Die drei Phasen sind in Abbildung 1 dargestellt.

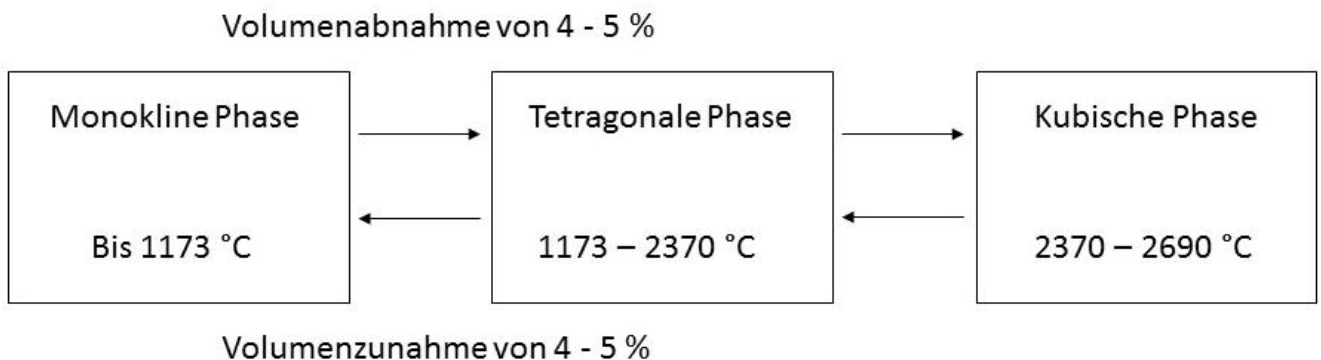


Abbildung 1: Die drei Phasen des Zirkonoxids, Quelle: <http://www.wjgnet.com>

Bei der Abkühlung während der Herstellung einer Struktur wandelt sich die tetragonale Phase bei etwa 1173 °C in die monokline Phase um und es findet eine Volumenzunahme um etwa 4 - 5 % statt.

Diese Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase kann jedoch innerhalb des Zirkonoxids Spannungen und Inhomogenitäten verursachen, die das Gefüge bruchanfälliger gegenüber mechanischer Belastung werden lassen [38]. Wird dabei die Elastizitätsgrenze überschritten kann es zu Rissen und Schwachstellen in der Keramik kommen [37]. Deshalb sollte reines Zirkonoxid als Werkstoff nicht für die Herstellung von prothetischen Versorgungen im Mund verwendet werden, da die Gefahr plötzlich auftretender Materialfehler bestehen würde [38].

Aus diesem Grund werden dem Zirkonoxid bei der Herstellung stabilisierende Oxide wie MgO, CaO und Y_2O_3 zugefügt. Bei Raumtemperatur liegt dadurch nach dem Sintern eine metastabile tetragonale Phase vor [19]. Durch diese Stabilisatoren können Keramiken mit hoher Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit, hoher Härte und guter chemischer Widerstandsfähigkeit verwirklicht werden. Das in der Zahnmedizin verwendete Zirkonoxid wird fast ausschließlich mit Y_2O_3 als Stabilisator verwendet [39]. Die Keramik wird dann als 3Y-TZP (Yttrium stabilized-tetragonal-zirconia-polycrystal) bezeichnet und weist einen Y_2O_3 -Anteil von 3 mol% auf. Bei dieser Zusammensetzung liegt ein mehrphasiges Gefüge vor, bei dem der Anteil der tetragonalen Phase überwiegt und nur geringe monokline Anteile vorhanden sind [19]. Bei den neueren Zirkonoxid-Generationen wurde der Y_2O_3 -Anteil auf < 4 mol% erhöht und es liegen größere Anteile an kubischer Phase in dem Gefüge vor [40]. Es gibt mehrere Ursachen, die die stattfindende Phasenumwandlung verursachen und beeinflussen: die Erhöhung der Temperatur, die Anwesenheit von Feuchtigkeit, die Korngröße des Gefüges und die Konzentration des Stabilisators [15].

Für teilstabilisiertes Zirkonoxid liegt die kritische Partikelgröße zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ bis $1\ \mu\text{m}$. Innerhalb dieser Spanne kann die tetragonale Phase stabilisiert werden. Bei Korngrößen unter $0,3\ \mu\text{m}$ kann keine Phasenumwandlung stattfinden [15].

Die Biegefestigkeit ist eine wichtige Materialeigenschaft für spröde Materialien wie Keramiken. Sie wird aus der Bruchlast berechnet, also der Kraft pro Fläche, die aufgewendet werden muss bis ein Prüfkörper frakturiert. Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab und wird maßgeblich durch Fehler und Defekte an der Materialoberfläche beeinflusst [41].

Die hohen mechanischen Eigenschaften des Zirkonoxids ergeben sich aus zwei Besonderheiten, die mit der Phasenumwandlung in Verbindung gebracht werden: Das Phänomen der Risshemmung [15] und die Transformationsverstärkung. Bei hohen mechanischen Belastungen entstehen lokale Spannungsspitzen, die zur Bildung von Mikrorissen führen können. Das Spannungsfeld an der Risspitze induziert die Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase. Durch die dabei verursachte Volumenzunahme von ca. 4 - 5 % werden die Rissflanken zusammengedrückt und der Rissfortschritt gebremst (Abb. 2). Die Umwandlungsverstärkung oder „Transformation toughening“ wird folgend beschrieben [42]:

Durch die mechanische Bearbeitung entsteht eine monokline Phasenschicht an der Oberfläche des Prüfkörpers. Durch die Volumenzunahme von 4 – 5 % entstehen Druckkräfte auf die Nachbarpartikel und die monokline Oberfläche wirkt als Schutzschicht für die tieferen Schichten der Keramik.

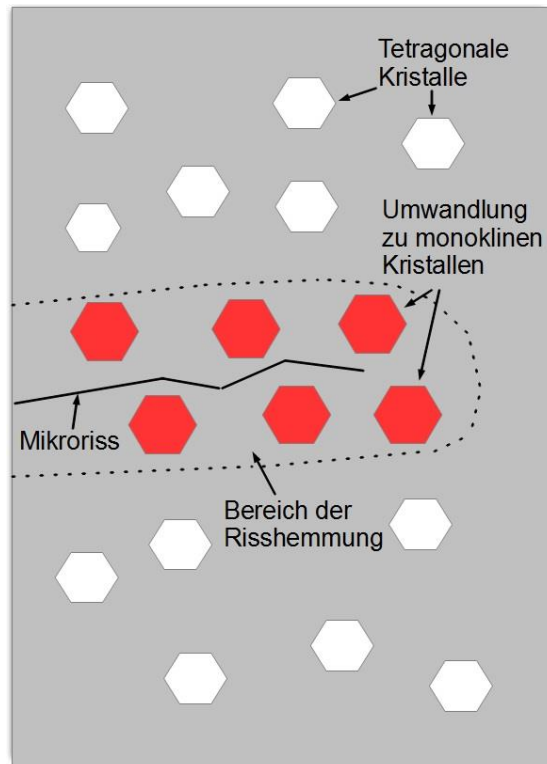


Abbildung 2: Das Phänomen der Rissstoppung, Quelle: <https://pocketdentistry.com>

2.2 Die Problematik der Low Temperature Degradation (LTD)

Ein wesentlicher Nachteil von Zirkonoxid besteht in dem möglichen Zerfall bei niedrigen Temperaturen (low temperature degradation = LTD). Die Alterung von Zirkonoxid tritt theoretisch spontan auf und ist ein fortschreitender Vorgang, der durch die Anwesenheit von Flüssigkeiten oder feuchtem Milieu noch verstärkt wird [29, 30]. Die LTD hat viele Auswirkungen auf den Werkstoff Zirkonoxid, wie die Oberflächenabnutzung, die Entstehung von Mikrorissen und eine Verschlechterung der Alterungsbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften [26, 27, 43, 44].

Folgende Vorgänge werden zu LTD beschrieben [2]: Die Alterung beginnt in einzelnen Partikeln an der Oberfläche durch eine langsame

Phasentransformation von der metastabilen tetragonalen in die stabile monokline Phase. Es kann zu Frakturen des Gerüsts kommen, wenn ein großer Anteil monokliner Phase im Gefüge vorhanden ist [45, 46]. Wirken auf einzelne Zirkonoxid-Partikel an der Oberfläche starke Kräfte durch Belastung oder Reibung ein, kann sich die metastabile tetragonale Struktur in die stabilere monokline Form umwandeln. Der Grund für diese Umwandlung kann die Folge eines Ungleichgewichts im Gefüge sein, das durch folgende Parameter ausgelöst werden kann: größere Partikel [47], geringerer Yttriumgehalt, Spannungen im Gefüge [48] oder einzelne kubische Partikel [49]. Die Phasenumwandlung zeichnet sich durch eine Keimbildung und anschließendes Wachstum aus. Dadurch wird eine Kaskade ausgelöst: durch die Volumenzunahme des Startpartikels von 4 – 5 % wirken Kräfte und Spannungen auf die angrenzenden Partikel. Diese werden leicht komprimiert und es kann zu Mikrorissen und subkritischem Risswachstum kommen. Der Rissfortschritt hängt dann von der Gefügequalität des Zirkonoxids ab, wie Porosität, Korngröße und Spannungen im Gefüge. Durch die winzigen Risse kann sich schließlich Wasser oder Speichel einen Weg bahnen (Abb. 3 – 5). Dort finden Reaktionen auf chemischer und atomarer Ebene statt, die allerdings noch nicht genau geklärt sind. Es existieren mehrere Theorien: Zirkoniumhydroxid kann entstehen, was zu einem Rissfortschritt führen kann. Dadurch können die Dichte und Biegefestigkeit herabgesetzt werden. Dies kann im schlimmsten Fall zu einer Fraktur der Restauration führen [2, 31-33]. Wasser und wasserfreie Flüssigkeiten können an der Oberfläche der Risse mit den Zr-O-Zr-Bindungen reagieren und Zr-OH-Bindungen können entstehen. Dadurch wird der stabilisierende Druck auf die tetragonalen Partikel

herabgesetzt und die Phasenumwandlung kann stattfinden [29]. Wasser spaltet sich durch Hydrolyse und reagiert mit Y_2O_3 und Anhäufungen von $Y(OH)_3$ können sich bilden. Das Y_2O_3 steht dann nicht mehr zur Stabilisierung der tetragonalen Phase bereit und die Phasenumwandlung findet statt [33]. Eine weitere Theorie beschreibt ein mehrstufiges Modell, bei dem die Anionendiffusion für die LTD verantwortlich sein soll. Durch die Anlagerung von Wasser an der Oberfläche bilden sich Zr-OH- und Y-OH-Bindungen. Durch die Trennung der Zr-O- und Y-O-Bindungen treten mechanische Spannungen auf, die zur Rissbildung führen. Daraufhin binden sich OH-Moleküle an freie Sauerstoff-Leerstellen. Die OH⁻ Anionen können sich durch die geringere Ladung bei gleicher Größe schneller bewegen als O²⁻ Ionen. Die Spannungen an der Rissspitze nehmen zu bis zum Überschreiten der kritischen Umwandlungsspannung [50]. Die Entstehung von O²⁻ Ionen ist verantwortlich für die Zerstörung der Sauerstoffbindungsstellen. Diese O²⁻ Ionen wandern in das Gitter der tetragonalen Partikel ein und destabilisieren dieses, was die Phasenumwandlung stattfinden lässt [51]. Sauerstoffbindungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der tetragonalen und kubischen Partikel [52]. Die Besetzung der freien Sauerstoffbindungen mit O²⁻ (entstehen bei der Aufspaltung von Wasser) statt mit OH⁻ führt zur Phasenumwandlung [45]. Sauerstoff-Leerstellen im Kristallgitter stabilisieren die tetragonale Phase. Diese werden durch OH⁻ -Ionen besetzt während die H⁺ -Ionen nur teilweise an diese gebunden sind und Protonendefekte bilden (OH⁺ -Ionen). Durch die Besetzung der Sauerstoff-Leerstellen wird die tetragonale Phase destabilisiert. Die für die Diffusion an den Leerstellen notwendigen hohen Temperaturen werden aber normalerweise bei der LTD nicht erreicht. Allerdings sind für die

Diffusion der Protoneneffekte auch schon niedrigere Temperaturen ausreichend [53-55].

Durch die Volumenzunahme der darunterliegenden Zirkonoxidschichten kommt es zu einer Erhebung an der Oberfläche. Wirkt auf diese Erhebung noch weitere mechanische Belastung ein, können einige oberflächliche Partikel durch die Scherwirkung abgesprengt werden und es können Krater im Werkstück entstehen [2].

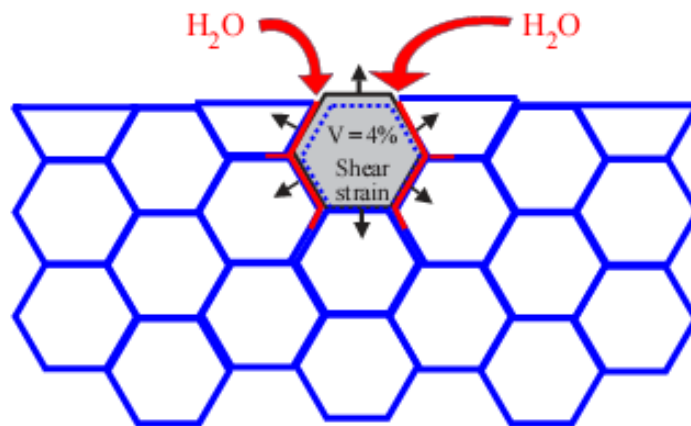


Abbildung 3: Alterungsprozess im Querschnitt. Quelle: Chevalier 2006 [2]

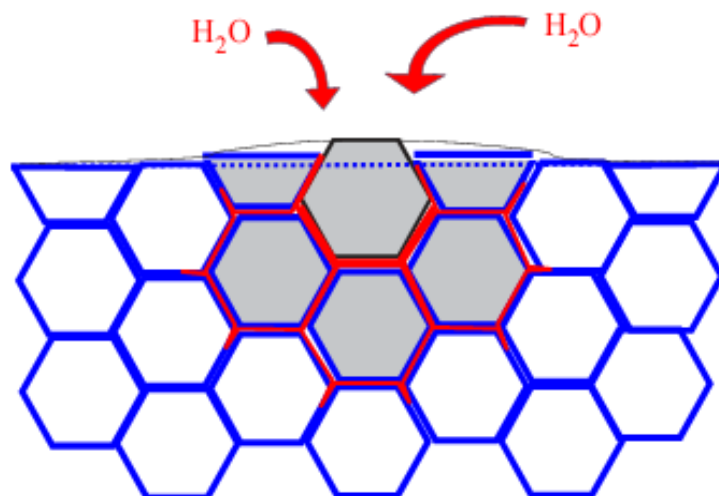


Abbildung 4: Keimbildung an der Oberfläche. Entstehung von Mikrorissen und Spannung auf die Nachbarpartikel. Quelle: Chevalier 2006 [2]

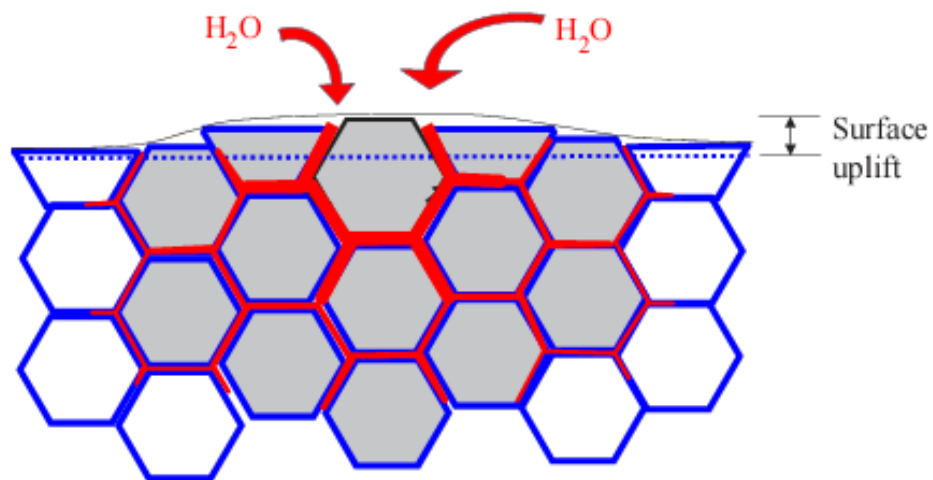


Abbildung 5: Ausbreitung der Phasenumwandlung, Wachstum der Mikrorisse und Eindringen von Wasser.
 Quelle: Chevalier 2006 [2]

Die Alterung des Zirkonoxids hat mehrere Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Durch die Volumenzunahme findet eine Erhebung an der Oberfläche statt [2]. Dadurch steigt die Oberflächenrauigkeit [2]. Die entstandenen Mikrorisse breiten sich aus und es kommt zu subkritischem Risswachstum. Die Materialfehler breiten sich mit der Zeit langsam aus und sind eine der Hauptursachen für Komplikationen bei keramischen Materialien [2]. Die Ursache für die Ausbreitung ist die anhaltende Belastung im Mund und die stattfindenden korrosiven Vorgänge und Spannungen in der Region an der Rissspitze. Das Ausmaß des subkritischen Risswachstums hängt von mehreren Faktoren ab, die die Ausbreitung beeinflussen. Die Größe, Tiefe und Breite der Materialfehler beeinflussen den Spannungsintensitätsfaktor [47]. Im klinischen Umfeld sorgt die ständige Belastung für eine weitere Ausbreitung der Mikrorisse bis zu einer Schwelle, bei der der Rissfortschritt nicht mehr durch das Risshemmungsphänomen kompensiert werden kann [47]. In feuchtem Milieu ist eine erhöhte Ausbreitung der Mikrorisse zu beobachten. Dies wird auf

die Anwesenheit von einer Vielzahl an Wassermolekülen an der Rissspitze erklärt. Diese Umgebung begünstigt die Rissausbreitung durch eine Trennung der Zr-O-Zr Bindungen an der Rissspitze [56].

Ein weiterer negativer Aspekt der Phasenumwandlung ist die Veränderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) des Zirkonoxids. Der WAK der Verblendkeramik sollte etwa 10% kleiner sein als der WAK des Gerüstmaterials [57]. Dadurch kommt es zu einer erwünschten stabilisierenden Druckbelastung auf die Verblendkeramik und die unerwünschte Zugspannung kann weitestgehend vermieden werden [58]. Der WAK einer Y_2O_3 -stabilisierten Zirkonoxidkeramik liegt bei $10,5 \cdot 10^{-6}/K$ während der WAK bei der monoklinen Phase nur $7 \cdot 10^{-6}/K$ beträgt [59]. Die Verblendkeramik ist auf die tetragonale Phase abgestimmt und sollte deshalb geringfügig kleiner gewählt werden. Bei zu geringen Werten kommt es zu Zugspannungen in der Verblendung und es können Risse entstehen [60].

Wenn das Zirkonoxid-Gerüst monokline Anteile aufweist stellt sich der auf die tetragonale Phase angepasste WAK als zu hoch dar. Bei dieser Situation können sich Anteile im Grenzbereich der Keramikverblendung ablösen [61].

Liegen in einem Kronen- oder Brückengerüst tetragonale und monokline Bereiche nebeneinander, kommt es durch die verschiedenen WAK-Werte zu Spannungen in der Verblendkeramik und es kann zu einer Fraktur der Verblendung kommen [62]. Dieses so genannte Chipping ist eine der häufigsten Ursachen für Misserfolge bei vollkeramischen Restaurationen [63]. Dabei kommt es meistens zu Abplatzungen der Verblendkeramik, die von kleinen Arealen bis zur kompletten Verblendung bis auf das Gerüst reichen können. Je nach Ausmaß der Abplatzung können verschiedene Methoden zur

Wiederherstellung der Funktion und Ästhetik notwendig sein. Bei kleineren Abplatzungen reicht oftmals eine Politur der Verblendkeramik aus [64]. Sind größere Defekte vorhanden, sollte die fehlende Substanz durch Komposit wiederhergestellt werden. Wenn das Chipping bis auf das Gerüstmaterial reicht und die Reparatur durch Komposit nicht mehr möglich ist, kann sogar ein Austausch der prothetischen Versorgung indiziert sein [64]. In einem systematischen Review wurden die klinischen Überlebensraten von 595 Zirkonoxid- und Metallkeramikkronen bei einer durchschnittlichen klinischen Tragedauer von 3 Jahren untersucht [64]. Bei den Metallkeramikkronen kam es in 3% der Fälle zu Chipping während bei den Zirkonoxidkronen 10% der Kronen betroffen waren. Gerüstfrakturen, die zu einem Austausch der Restauration führten, waren bei den Metallkeramikkronen nicht vorhanden, während dies in 1% der Fälle bei den Zirkonoxidkronen vorkam. In einer weiteren Studie wurde die Überlebensrate von Einzelkronen im Seitenzahnbereich untersucht [65]. Dabei wurden 60 Patienten mit je einer Krone versorgt. Die klassische Versorgung mit Metallkeramikkronen wurde mit der Versorgung mittels Vollkeramikkronen verglichen. Es wurden Procera (Nobel Biocare, Kloten, Schweiz) und LAVA (3M, Seefeld, Deutschland) als Gerüstmaterial verwendet. Nach einer klinischen Tragedauer von 5 Jahren wiesen die Metallkeramikkronen eine Überlebensrate von 95% auf, wohingegen diese bei den Vollkeramikkronen nur 79% (Procera-Gerüst) bzw. 85% (LAVA-Gerüst) betrug. In fast allen klinischen Studien überragen die Überlebensraten von Metallkeramikrestaurationen die der vollkeramischen Versorgungen. Deswegen ist es nachvollziehbar, dass die prothetische Versorgung mit Metallkeramikrestaurationen bezogen auf die Überlebensrate

nach wie vor als Goldstandard definiert wird. Die Gründe für das erhöhte Aufkommen von Chippingfrakturen bei Vollkeramikrestaurationen mit Zirkonoxidgerüst werden in der Literatur diskutiert [66-68]: Die mechanische Belastung und das feuchte Milieu kann zu Mikrorissen an den kaubelasteten Bereichen und in der Folge zu Chipping führen [68]. Des Weiteren scheinen das Gerüstdesign der Restauration und die Art der Verblendung einen Einfluss zu zeigen [9, 69]. Die mangelnde Duktilität von Zirkonoxid im Gegensatz zu Metall kann als ein Faktor angesehen werden [70]. Bei einer Abweichung des WAK-Wertes von Gerüstmaterial und Verblendung kann ein Metallgerüst auftretende Spannungen besser kompensieren als der spröde Werkstoff Zirkonoxid [70].

Einfluss auf die Low Temperature Degradation (LTD)

Mehrere Faktoren wirken sich auf die Alterungsbeständigkeit von Zirkonoxid aus, sowohl bei der Herstellung der Restauration im Labor als auch durch die Vorbehandlung in der Praxis. In einer Studie wurden der Einfluss der Sintertemperatur und der Korngröße auf die Qualität des Gefüges untersucht [71]. Dabei wurden Prüfkörper aus Zirkonoxid bei 1350°C, 1450°C und 1600°C mit einer Haltezeit von 2 Stunden bei der Endtemperatur gesintert. Im Anschluss erfolgte eine mechanische Bearbeitung durch Korundstrahlen. Es wurden 50 und 110 µm Aluminiumoxid und 30 und 110 µm siliziumummanteltes Aluminiumoxid verwendet. Eine Alterung der Prüfkörper erfolgte bei 134 °C bei einem Wasserdampfdruck von 2,3 bar für 2 Stunden im Autoklaven. Die Phasenumwandlung, die chemische Zusammensetzung und die

Oberflächentopographie wurden untersucht. Es zeigte sich, dass der Anteil der monoklinen Phase bei Erhöhung der Sinter Temperatur größer wurde. Das Korundstrahlen und die künstliche Alterung im Autoklaven führten zu einer zusätzlichen Erhöhung der monoklinen Anteile. Die niedrigsten Werte zeigten sich bei der Sinter Temperatur von 1350°C, bei der die Alterung und das Korundstrahlen zu keiner deutlichen Erhöhung der monoklinen Anteile geführt haben. Die höchsten Werte waren bei den Prüfkörpern erkennbar, die bei 1600°C gesintert und korundgestrahlt wurden. Bei der Oberflächentopographie zeigten sich ähnliche Ergebnisse. Die Oberflächenrauigkeit erhöhte sich mit steigender Sinter Temperatur, wobei hier auch die Alterung zu einer weiteren Erhöhung führte. Bei den bei 1600°C gesinterten Prüfkörpern zeigte sich eine Erhebung der Oberfläche; Hohlkörper und monokline Körner waren im tetragonalen Gefüge erkennbar. Bei steigender Sinter Temperatur erhöhte sich auch die Korngröße. Überschreitet diese die Größe von 0,3 µm kann die Phasenumwandlung stattfinden, die entscheidend für die Alterung von Zirkonoxid ist. Das Korundstrahlen hatte einen Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit, wobei die Mikrorisse und die Größe der Abstrahlpartikel keinen entscheidenden Einfluss zeigten.

Die Ausbreitung der monoklinen Phase von der Oberfläche eines Prüfkörpers in das Innere ist abhängig von der Temperatur und des wässrigen Milieus.

Die Phasenumwandlung findet bei Temperaturen unterhalb von 400 °C statt und schreitet zwischen 200 °C und 300 °C am schnellsten fort [19, 47].

Der Einfluss von Feuchtigkeit auf die LTD wurde in zahlreichen Studien erforscht und diskutiert [33, 50, 72-74]. Bei Körpertemperatur finden diese Vorgänge nur sehr langsam statt und die Auswirkungen sind oft erst nach

Jahren erkennbar [75]. Um diese Problematik zu umgehen und schnellere Ergebnisse zu erhalten, werden die Prüfkörper in den meisten Studien künstlich bei erhöhten Temperaturen gealtert [76]. Allerdings sind dadurch eine realitätsnahe Simulation des Risswachstums und der Verschleiß des Materials im Körper nur ungenügend möglich. Es kann nicht genau vorhergesagt werden, ob die Phasenumwandlung bei erhöhten simulierten Temperaturen wie bei den viel niedrigeren Temperaturen im Körper abläuft.

Die mechanische Behandlung des Zirkonoxids spielt ebenfalls eine Rolle. In einem systematischen Review wurde der Einfluss des Abstrahlens auf die Phasenumwandlung untersucht [77]. Die Autoren verglichen 44 Studien miteinander und kamen zu dem Ergebnis, dass es bei den ungealterten oder bis zu 2 Stunden gealterten Prüfkörpern im Vergleich zu den jeweiligen unbehandelten Prüfkörpern zu erhöhten Anteilen monokliner Phase kam. Dabei zeigten die verwendeten Parameter wie Abstrahlzeit, Abstrahldruck, und die Korngröße des Strahlmittels keinen signifikanten Einfluss. Nach einer Alterung von mindestens 12 Stunden lagen jedoch die gegenteiligen Verhältnisse vor, die abgestrahlten Prüfkörper zeigten im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe niedrigere monokline Anteile. Hier wird der Effekt der Umwandlungsverstärkung auf die erhöhte Alterungsbeständigkeit durch die mechanische Vorbehandlung deutlich erkennbar. Die entstandene oberflächliche Schutzschicht [35, 78] verhindert den Alterungseffekt des Zirkonoxids [79, 80].

2.3 Einfluss des Abstrahlens auf die Biegefestigkeit

Im Gegensatz zu Silikatkeramiken besitzt Zirkonoxid keine Glasphase und lässt sich daher nicht mit Fluorwasserstoffsäure anätzen. Dadurch ist eine chemische Anhaftung zum Befestigungsmaterial schwieriger zu ermöglichen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Haftung ist die Schaffung von Mikroretentionen an der Oberfläche. Als geeignetes Mittel hierfür hat sich das Abstrahlen der Oberfläche mit Aluminiumoxid erwiesen, um die Oberfläche zu reinigen und Unreinheiten zu entfernen. Die Oberflächenrauigkeit wird größer und es zeigen sich kleinere Kontaktwinkel und damit eine verbesserte Benetzbarkeit. Außerdem können Strahlpartikel in der Oberfläche impaktiert werden und so zusätzlich die Retention erhöhen [26, 44, 81]. Dies ist vorteilhaft für den Halt des klassischen Zements oder des adhäsiven Befestigungsmaterials [23]. Weiterhin ist ein Einfluss auf die Biegefestigkeit des Zirkonoxids zu erkennen. Zu dieser Thematik gibt es kontroverse Studien und Meinungen, die eine positive wie auch negative Auswirkung auf die Biegefestigkeit und Alterungsbeständigkeit des Zirkonoxids gefunden haben. Einige Autoren sind der Meinung, dass durch die freiwerdende Energie beim Auftreffen der Strahlpartikel auf die Oberfläche des Zirkonoxids Mikrorisse und Veränderungen in der Oberfläche entstehen, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Keramik herabgesetzt werden [82, 83]. In anderen Studien wird die Meinung vertreten, dass die Strahlpartikel eine ausreichende Größe aufweisen müssen, um die gewünschte Aufrauung der Oberfläche zu verwirklichen. Bei steigender Korngröße würde wiederum die negative Wirkung auf die Biegefestigkeit zunehmen [36, 84-86]. Einige Autoren äußern auch die Überlegung, dass zu große Strahlpartikel in Kombination mit zu hohem

Strahlendruck zu einer Beschädigung der Oberfläche mit Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften führen kann [27, 28, 87, 88].

Die negative Auswirkung des Korundstrahlens wird beschrieben [28]: In dieser Untersuchung wurden Zirkonoxid-Plättchen an Polycarbonatoberflächen geklebt und dann im Kausimulator gealtert. Die Klebeflächen wurden korundgestrahlt oder mit Diamantschleifkörpern bearbeitet. Die Prüfkörper zeigten eine herabgesetzte Festigkeit durch die Bearbeitung. Nach der simulierten Alterung durch ein Jahr okklusaler Belastung im Kausimulator zeigten die unbearbeiteten Prüfkörper eine fast um die Hälfte herabgesetzte Festigkeit. Bei den korundgestrahlten Prüfkörpern sank die Festigkeit nach mehreren hundert Belastungszyklen um weitere 20% – 30%. Die Autoren stellten fest, dass durch das Korundstrahlen die negative Auswirkung auf die Festigkeit des Zirkonoxids überwiegt. Die entstandenen Mikrorisse setzen die Festigkeit in größerem Maße herab, als durch die Umwandlungsverstärkung und die Risshemmung ausgeglichen werden kann. Andere Autoren sehen jedoch eher die positiven Auswirkungen des Korundstrahlens. Sie bestätigen zwar eine mögliche Beschädigung der Oberfläche durch das Abstrahlen, allerdings nicht in so großem Ausmaß [25, 26, 56, 89]. Die entstandenen Mikrorisse und Defekte würden ihrer Meinung nach in der äußersten Schicht liegen, wo sie durch die Volumenzunahme um 4 – 5 % bei der Phasenumwandlung kompensiert werden können [89]. Durch diese Umwandlungsverstärkung und die damit assoziierte Druckspannung an der Oberfläche des Gefüges könnten die negativen Auswirkungen des Abstrahlens ausgeglichen werden [25, 26]. Die entstandene oberflächliche Schutzschicht könnte das Zirkonoxid soweit verstärken, dass höhere Belastungen notwendig

wären, um Mikrorisse entstehen zu lassen. Dadurch würden die mechanischen Eigenschaften wie die Biegefestigkeit erhöht werden [56].

2.4 Alterung von Zirkonoxid

Die Langzeitstabilität von in den Körper eingebrachten Restaurationen ist vor der klinischen Anwendung abzuschätzen, da sich die mechanischen Eigenschaften bei längerer Verweildauer im Mund durch Verschleiß und Beanspruchung verändern können.

Es gibt verschiedene Methoden der experimentellen künstlichen Alterung, die die tatsächlich im menschlichen Körper auftretenden Belastungen mehr oder weniger realitätsnah simulieren können. Die Prüfkörper können sowohl im Wasserbad bei 37 °C als auch mittels Thermolastzyklen bei 5 °C und 55 °C gealtert werden. Dabei werden zum einen die Temperaturen im Körper oder bei heißen und kalten Nahrungsmitteln als auch das feuchte Mundmilieu simuliert [90]. Bei der momentanen Studienlage liegen dabei große zeitliche Unterschiede vor, die sich in einem Zeitraum von 24 Stunden [91-93] bis zu einem Jahr [94-96] bewegen. Alleine durch diesen langen Zeitraum der Lagerung konnte eine Phasenumwandlung nachgewiesen werden [97].

Eine weitere Art der Alterung kann im Autoklaven simuliert werden. Dabei wird eine Sterilisation simuliert, wie sie bei wiederverwendbaren medizinischen Instrumenten vor Benutzung aber auch beispielsweise Implantaten vor Einbringung in den Körper durchgeführt wird. Eine Stunde Alterung der Prüfkörper bei 134 °C entspricht dabei einer Verweildauer im Körper von 3 bis 4 Jahren [98]. Diese Arten der Alterung entsprechen jedoch den tatsächlich im

Mund vorherrschenden Verhältnissen nur ungenügend, da keine mechanische Belastung simuliert wird. Um diesen Faktor zu berücksichtigen gibt es noch die Möglichkeit, Prüfkörper im Kausimulator zu altern. Dabei erfolgt eine zyklische mechanische Belastung auf die Prüfkörper, die der physiologisch auftretenden Kaubelastung auf prothetische Versorgungen im Mund beim Zerkleinern von Nahrungsmitteln entsprechen soll. Die angedachte simulierte Kaukraft beträgt meistens 50 N. Diese Kraft gilt als Wert, der bei der physiologischen Zerkleinerung der Nahrung auf den Zahn einwirkt [99, 100]. Die Anzahl der im Mund auftretenden Kaubelastungen können zwischen 58 und 120 pro Minute betragen [101]. Pro Jahr können im Mund somit bis zu 250.000 Kauzyklen stattfinden. Eine Anzahl von 1.200.000 Kauzyklen soll eine klinische Verweildauer im Mund von 5 Jahren simulieren [102-104]. Bei einigen Kausimulatoren ist die Option des Thermocyclings integriert. Wasser mit Temperaturen von 5 °C und 55 °C werden abwechselnd in die Kammern eingefüllt und wieder abgepumpt. Das Thermocycling soll die wechselnden Temperaturen im Mund beim Essen von warmen und kalten Speisen und das Vorhandensein von Speichel simulieren [90]. Studien haben gezeigt, dass sich die Alterung in einem Kausimulator negativ auf die Festigkeit und die Bruchlastwerte auswirkt und es zu einer Schwächung der Keramik kam [105-110]. Als Ursache hierfür wird das Vorhandensein von Mikrorissen im Material genannt, was zu einer Abnahme der Festigkeit führen kann und abhängig von Dauer und Intensität der einwirkenden Kraft ist [110-112].

2.5 Messmethoden der mechanischen und Oberflächeneigenschaften

Die **Biegefestigkeit** ist eine wichtige Materialeigenschaft für spröde Materialien wie Keramiken. Sie wird aus der Bruchlast berechnet, also der Kraft pro Fläche, die aufgewendet werden muss damit ein Prüfkörper frakturiert. Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab, maßgeblich von Fehlern und Defekten an der Materialoberfläche [41]. Es gibt verschiedene Methoden zur Messung der Biegefestigkeit [113]:

Bei der 3-Punkt-Biegeprüfung liegt der Prüfkörper auf zwei Rollen auf, die beweglich gelagert sind und sich so dem Profil des Prüfkörpers anpassen können. Dabei sollen auftretende Torsionsbelastungen vermieden werden, die das Ergebnis verfälschen könnten. Eine dritte Rolle trifft von oben genau zwischen den zwei unteren Rollen auf und belastet den Prüfkörper senkrecht.

Die Formeln zur Berechnung lauten:

3-Punkt-Biegefestigkeit

$$\sigma = 3Fl / 2bh^2$$

4-Punkt-Biegefestigkeit

$$\sigma = 3F(L - l) / 2bh^2$$

- σ : Biegefestigkeit (MPa)
- F: Kraft bis zur Fraktur (N)
- L/l: Abstand zwischen den Auflagern (mm)
- b: Breite des Prüfkörpers (mm)
- h: Dicke des Prüfkörpers (mm)

Bei der 4-Punkt-Biegeprüfung wird der Prüfkörper durch zwei Rollen von oben belastet. Werden die zwei Methoden miteinander verglichen, liefert die 3-Punkt-Biegeprüfung höhere Festigkeitswerte. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Zugspannung auf eine größere Oberfläche wirkt und so auch Defekte im

Material mit größerer Wahrscheinlichkeit erfasst werden. Als Alternative dazu gibt es noch die biaxiale Biegeprüfung. Hier liegt der Prüfkörper als Scheibe auf drei Stahlkugeln, die im 120°-Winkel zueinander liegen. Die Belastung erfolgt durch einen Stempel von oben mittig auf den Prüfkörper. Der Vorteil liegt in einer relativen Unabhängigkeit von Normprüfkörpern und standardisierten Parametern wie Prüfkörperdimension und den eingestellten maschinellen Parametern. Als Nachteile sind die aufwendigere Auswertung der Ergebnisse und der Vergleich mit anderen Studien zu sehen. Die Berechnung erfolgt mit folgender Formel:

$$S = - 0,2387 P (X-Y)/d^2$$

S: maximale Biegefestigkeit [MPa]

P: Gesamtbruchlast [N]

$X = (1+\nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2](r_2/r_3)^2$

$Y = (1+\nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu)(r_1-r_3)^2$

V: Poisson-Verteilung, Wert hier 0,2387

r1: Radius der Trägerscheibe [mm]

r2: Radius des belasteten Bereichs [mm]

r3: Radius des Probekörpers [mm]

d: Dicke des Probekörpers [mm]

Die Messung der taktilen **Oberflächenrauigkeit** erfolgt durch einen Tastarm, der über eine festgesetzte Strecke über den Prüfkörper fährt. Bei mehrmaliger Messung des gleichen Prüfkörpers kann so ein Mittelwert berechnet werden. Dabei ist die exakte flache Lagerung des Prüfkörpers wichtig. Bei nicht waagerechter Lage müsste der Tastarm durch die Steigung zusätzliche Kraft aufwenden, was zu verfälschten Ergebnissen führen könnte. Eine weitere berührungslose Messung kann durch die Konfokaltechnik erfolgen [114]. Dabei

wird ein Prüfkörper optisch untersucht. Der Beleuchtungsstrahlengang und der Beobachtungsstrahlengang sind konfokal zueinander angeordnet und besitzen einen gemeinsamen Brennpunkt. Durch die Messung vieler einzelner Punkte an der Oberfläche kann ein dreidimensionales topografisches Bild des Prüfkörpers berechnet werden und damit Rückschlüsse auf die Oberflächenrauigkeit gezogen werden. Eine große Anzahl von Erhebungen und Kratern zeigt eine ungleichmäßige Oberfläche, einen erhöhten Ra-Wert und einen Aufschluss über die Gefügequalität des Prüfkörpers.

Die **Benetzbarkeit** eines Festkörpers gibt sein Bestreben an, eine Grenzfläche mit einer sich darauf befindenden Flüssigkeit zu bilden [115]. Je besser die Benetzbarkeit einer Oberfläche, umso besser kann ein Tropfen darauf verlaufen und umso kleiner ist der gebildete Kontaktwinkel am Rand des Tropfens. Die Messung der Benetzbarkeit erfolgt durch zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität, wobei Wasser als polare Flüssigkeit und Diiodomethan als disperse Flüssigkeit dient. Sind die polaren und dispersen Anteile bekannt, kann durch das Messen der Kontaktwinkel der beiden Flüssigkeiten die Grenzflächenspannung berechnet werden. Diese beschreibt die Arbeit, die aufgewendet werden muss um die Grenzfläche des Tropfens auf dem Festkörper zu vergrößern. Die Berechnung erfolgt durch die Young'sche Gleichung:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta$$

σ_s : Freie Oberflächenenergie des Festkörpers

σ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\cos\theta$: Kontaktwinkel

Es stehen mehrere Methoden zur **Messung des monoklinen Anteils** eines Prüfkörpers zur Verfügung. Da die Phasenumwandlung an der Oberfläche stattfindet und sich dann in das Innere fortsetzt, ist der monokline Anteil zu einem bestimmten Zeitpunkt immer vom Tiefenaufklärungsvermögen der verwendeten Testmethode abhängig [75]. Die meisten Verfahren sind nur oberflächensensitiv, nur die Raman-Spektroskopie und die Röntgendiffraktometrie besitzen eine ausreichende Tiefeninformation. Die Röntgendiffraktometrie stellt eine einfach durchzuführende Methode mit einer Tiefenaufklärung von etwa 13 μm dar [116]. Um die XRD-Messdaten verschiedener Studien miteinander vergleichen zu können, muss die Strahlungsart angegeben werden, da diese die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material erheblich beeinflusst. So beträgt die Eindringtiefe einer Cu-K α -Strahlung etwa 15 μm [117] während die in der vorliegenden Studien verwendete Co-K α -Strahlung bei etwa 5,5 μm liegt [75]. Hat die Phasenumwandlung zum Zeitpunkt der Messung noch nicht die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung erreicht, erscheinen die gemessenen Anteile monokliner Phase im Verhältnis daher zu gering. Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 6 verdeutlicht.

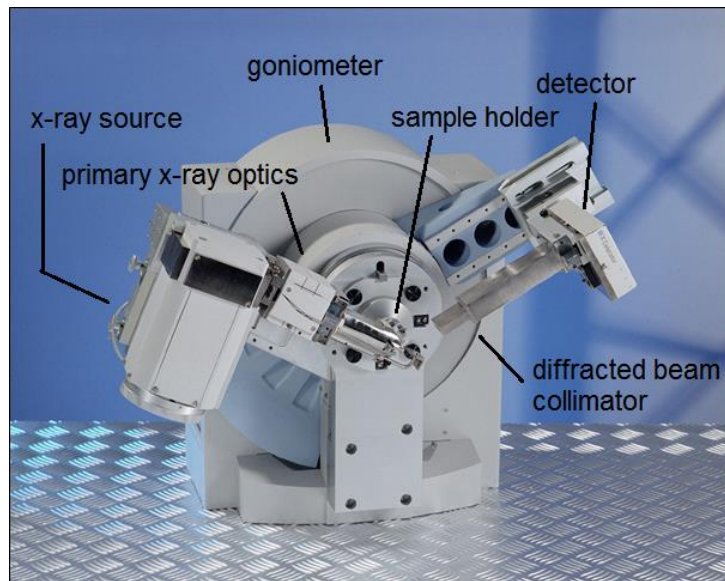


Abbildung 6: Aufbau eines XRD, Quelle: <http://www.xrpd.eu>

Die Raman-Spektroskopie [118] stellt eine weitere Methode zur Untersuchung der einzelnen Kristallformen dar. Dabei wird der Prüfkörper mit einem Laser bestrahlt und die reflektierte Strahlung durch einen Detektor aufgenommen. Der Raman-Effekt beschreibt die Wechselwirkung des Lichts mit der Materie des Prüfkörpers, es kann Energie vom Laser an die Materie oder von der Materie an den Laser abgegeben werden. Die Änderung der Energie des Lichts führt auch zu einer Änderung dessen Welllänge. Die Raman-Verschiebung beschreibt eine Änderung der Wellenlänge des reflektierten Lichts gegenüber dem eingestrahlteten Licht. Diese Raman-Verschiebung stellt eine Änderung der reflektierten Frequenz des Lichts dar, die charakteristisch für jedes Material ist. Mit der Raman-Spektroskopie können die einzelnen Kristallformen des Zirkonoxids dargestellt werden. Eine stattgefundenene Phasenumwandlung (tetragonal \rightarrow monoklin) kann durch eine Änderung der Intensität oder das Neuauftreten einer charakteristischen monoklinen Bande erkannt werden.

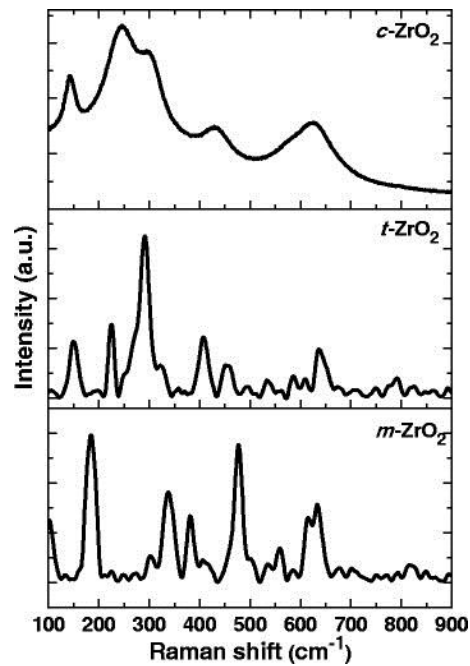


Abbildung 7: Raman-Spektroskopie: Charakteristische Banden der Kristallphasen [1]

Der **Weibull-Modul** ist ein Maß für die gleichmäßige Verteilung von Inhomogenitäten im Gefüge und damit für die Zuverlässigkeit eines Werkstoffes [119, 120]. Die Verteilung von Gefügefehlern folgt keiner Normalverteilung, sondern liegt asymmetrisch vor. Ein hoher Wert spricht für ein homogenes Gefüge und eine gleichmäßige Verteilung von Inhomogenitäten und Defektfehlern darin.

Die vorliegende Dissertation soll den Einfluss des Korundstrahlens auf die Festigkeitswerte, die Oberflächenrauigkeit, die Benetzbarkeit und die Phasenumwandlung von Zirkonoxid-Prüfkörpern in einer klinisch relevanten Schichtstärke von 1 mm untersuchen. Die durchgeführten Alterungsmethoden sollen die klinische Verweildauer im Patienten und die dadurch stattfindenden Vorgänge simulieren. Durch die Untersuchung aller genannten Aspekte soll diese in vitro-Studie klinisch relevante Ergebnisse und Empfehlungen für den praktischen Alltag liefern.

3 Materialien und Methoden

3.1 Studiendesign und Studienziel

In der vorliegenden Dissertation wurde der Einfluss des Korundstrahlens auf die Festigkeitswerte vor und nach unterschiedlichen Alterungsmethoden untersucht.

Dazu wurden 180 Zirkonoxid-Prüfkörper in vier Gruppen eingeteilt und unterschiedlich vorbehandelt. Die Gruppen 1 und 2 wurden mit 50 µm und 105 µm Aluminiumoxid bei einem Strahldruck von 2 bar für 20 s abgestrahlt. Gruppe 3 wurde mit Rocatec Soft bei 2,8 bar für 20 s abgestrahlt. Gruppe 4 blieb nach dem Sintern unbehandelt. Nach dieser Vorbehandlung wurden die 45 Prüfkörper pro Gruppe weiter aufgeteilt und einer künstlichen Alterung unterzogen, die entweder im Kausimulator oder im Autoklaven stattfand. 15 Prüfkörper pro Gruppe erfuhren keine Alterung und dienten als Kontrollgruppe. Nach Abschluss der Prüfkörperherstellung wurden diese auf ihre 3-Punkt-Biegefestigkeit, die Oberflächenrauigkeit, die Grenzflächenspannung und die stattgefundenen Phasenumwandlung untersucht.

Die wissenschaftliche Hypothese lautet, dass das Korundstrahlen und die Alterungstechnik keinen Einfluss auf die Biegefestigkeitswerte haben.

3.2 Herstellung der Prüfkörper

Insgesamt wurden für die Messungen 180 formkongruente Zirkonoxidstäbe angefertigt. Als Zirkonoxid wurde das Material Ceramill ZI (Lot. 1206080; AmanGirrbach, Koblach, Österreich) im Weißzustand in folgender Zusammensetzung verwendet (Tabelle 1):

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Zirkonoxids

Oxid	Massenprozent
$ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$	> 99,0
Y_2O_3	4,5 – 5,6
HfO_2	< 5
Al_2O_3	< 0,5
Andere Oxide	< 0,5

Die Herstellung der Stäbe erfolgte im CAD/CAM Verfahren. Dazu wurde das System Ceramill Motion 2 (AmanGirrbach) verwendet. Im ersten Schritt wurde ein Zirkonoxid-Rohling vorsichtig in der CAM (Computer Aided Manufacturing) Einheit eingespannt. Die Daten der CAD (Computer Aided Design) Master Datei wurden an die CNC-Maschine übermittelt und der Schleifvorgang gestartet.

Aus einem Rohling konnten 27 Prüfkörper gewonnen werden (Abb. 8). Diese wurden dann mit einem in ein K5plus-Handstück (KAVO, Biberach, Deutschland) eingespannten Fissurenbohrer (Komet, Lemgo, Deutschland) vorsichtig an einer Seite bei ca. 10.000 U/min aus dem Rohling herausgelöst.



Abbildung 8: Zirkonoxid-Rohling nach dem Fräsen; die Prüfkörper wurden noch nicht heraus getrennt

Politur

Die herausgelösten Prüfkörper wurden daraufhin poliert, um eine einheitliche Oberfläche vor dem Sintern ohne Ausbrüche oder Rattermarken der CAD/CAM-Fräse zu erreichen. Die Politur erfolgte mittels Siliziumkarbid-Nassschleifpapier (SCAN-DIA, Hagen, Deutschland) in den Körnungen 600 und 1.000. Die Prüfkörper wurden mit leichtem Druck vorsichtig mit Zeige- und Mittelfinger für etwa 10 s über das mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtete Schleifpapier bewegt, um einen gleichmäßigen Abtrag und einheitliche Dimensionen zu gewähren. Es wurden alle sechs Seiten so lange poliert, bis eine gleichmäßig matt glänzende Oberfläche erreicht wurde (Abb. 9).

Um die Oberflächenrauigkeit und die Oberflächenspannung messen zu können, mussten zusätzliche größer dimensionierte Prüfkörper hergestellt werden. Um neue Prüfkörper herstellen zu können, wurde ein Rohling (AmannGirrbach) aus seiner Kunststofffassung mit einer Trennscheibe herausgelöst und auf 2 große Blöcke der Maße 21 x 16 x 80 mm aufgeteilt.

Aus beiden Blöcken wurden dann etwa 2,5 mm dicke Scheiben gesägt. Benutzt wurde die Säge Secotom-50 mit dem Sägeblatt M1D13 (Struers, Willich, Deutschland) bei 3.500 Umdrehungen/Minute und 0,130 mm Vorschub/Sekunde. Die Blöcke wurden mit Sekundenkleber auf eine Schneidehilfe aufgeklebt um einen sicheren und festen Halt zu garantieren. Die so entstandenen Scheiben wurden wie die anderen Prüfkörper poliert.

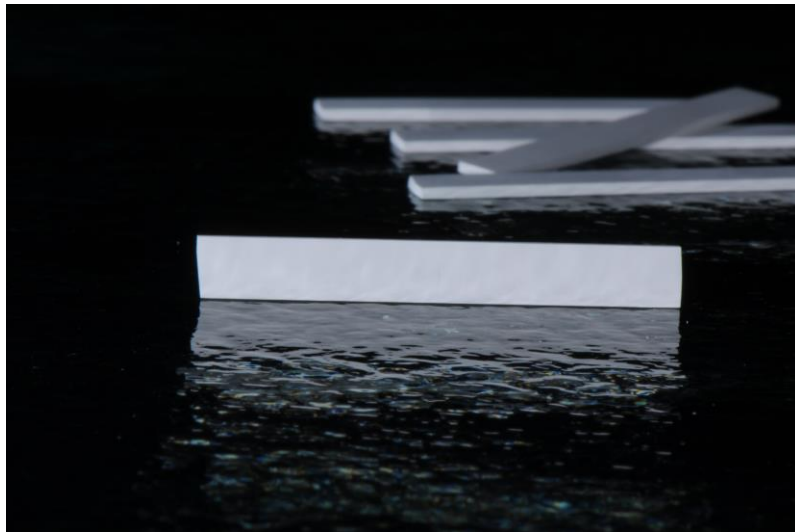


Abbildung 9: Zirkonoxid-Prüfkörper nach der Politur

Sintern

Die polierten Prüfkörper wurden daraufhin im Sinterofen Ceramill Therm (AmanGirrbach) gesintert. Dazu wurden die Prüfkörper mit ca. 5 mm Abstand zueinander in eine mit Sinterkugeln (1mm Durchmesser, AmannGirrbach) gefüllte Sinterschale gelegt und mit den vorgegebenen Parametern nach Herstellerangaben gesintert (Abb. 10 - 11).

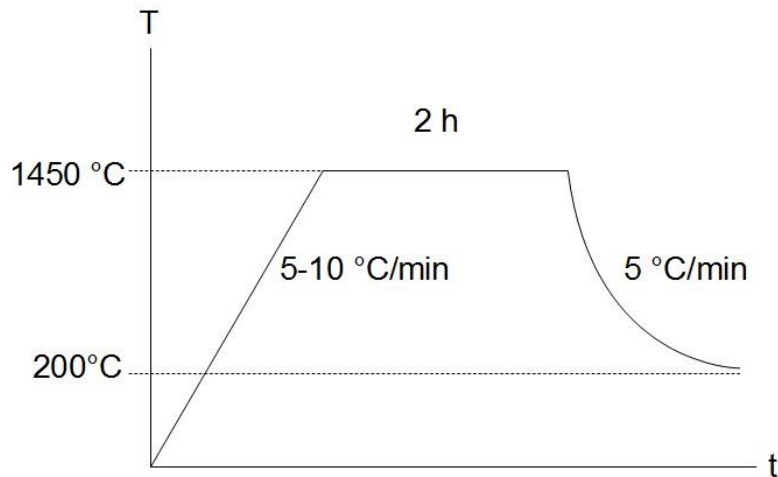


Abbildung 10: Verwendete Sinterparameter

Die fertig gesinterten Prüfkörper wiesen die Dimensionen 25 x 4 x 1 mm ($\pm 0,02$) auf.

Die entstandene Sinterschicht wurde mit einem Siliziumkarbid-Nassschleifpapier (SCAN-DIA) der Körnung 4.000 entfernt. Dazu wurden die Prüfkörper wie bei der Politur vorsichtig mit Zeige- und Mittelfinger für etwa 5 s über das Schleifpapier bewegt.

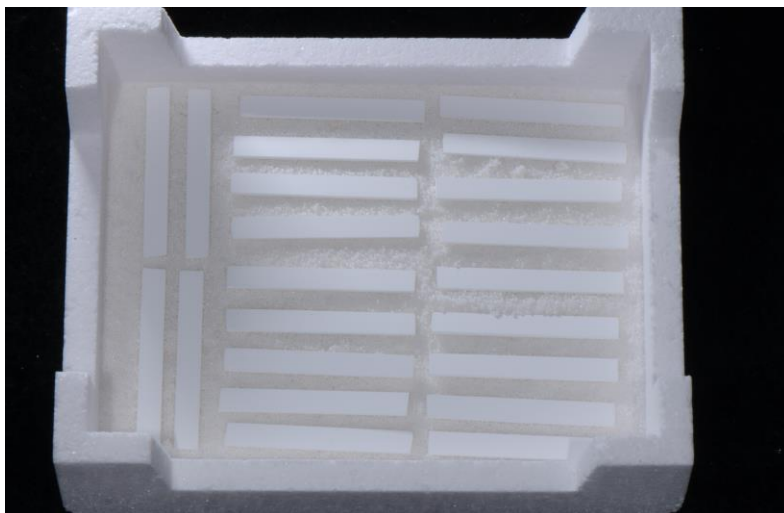


Abbildung 11: Gesinterte Prüfkörper in Sinterschale

3.3 Randomisierte Einteilung der Zirkonoxid-Prüfkörper

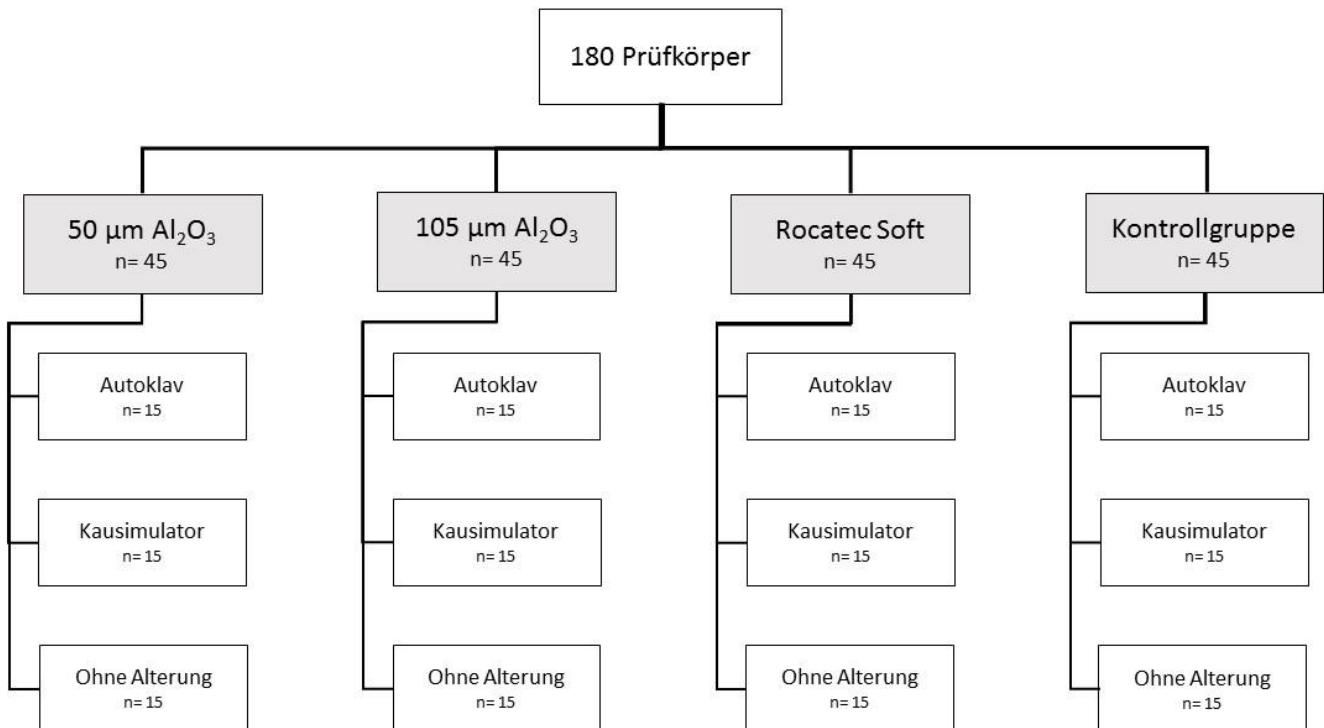


Abbildung 12: Randomisierte Gruppeneinteilung

Die 180 gesinterten Prüfkörper wurden randomisiert auf vier Gruppen verteilt, die je unterschiedlich vorbehandelt wurden. Dabei wurden die 27 Prüfkörper pro Rohling auf die 4 Gruppen aufgeteilt um eine ausgewogene Verteilung innerhalb der Gruppen zu gewährleisten (Abb. 12). Die 4 Gruppen stellen sich folgendermaßen dar:

A) Korundstrahlen mit 50 µm Al₂O₃ (Hasenfratz, Assling, Deutschland) für 20 s und einem Druck von 2 bar (0,2 MPa) aus einer Distanz von 10 mm und einem Winkel von 45° von jeder Seite.

B) Korundstrahlen mit 105 μm Al_2O_3 (Hasenfratz) für 20 s und einem Druck von 2 bar (0,2 MPa) aus einer Distanz von 10 mm und einem Winkel von 45° von jeder Seite.

C) Korundstrahlen mit 30 μm Rocatec Soft Pulver (3M, Seefeld, Deutschland) für 20 s und einem Druck von 2,8 bar (0,28 MPa) aus einer Distanz von 10 mm und einem Winkel von 45° von jeder Seite.

D) keine Vorbehandlung

Die 45 Prüfkörper pro Vorbehandlungs-Gruppe wurden erneut randomisiert auf drei Untergruppen verteilt, die eine unterschiedliche Alterung durchliefen:

1) Alterung im Autoklaven bei 134 °C unter Wasserdampfdruck von 2,3 bar für 2 Stunden.

2) Alterung im Kausimulator bei 10 N axialer Belastung für 1,2 Mio. Kauzyklen und 6.000 Thermolastzyklen (5 °C/ 55 °C).

3) keine Alterung, Kontrollgruppe.

3.4 Vorbehandlung durch Korundstrahlen

Die Vorbehandlung erfolgte in Form von Korundstrahlen mit den Strahlmitteln Aluminiumoxid (50 μm und 105 μm) und Rocatec Soft Pulver (30 μm). Dieser Vorgang erfolgte standardisiert, um einen gleichmäßigen Materialabtrag zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde eine Halterung konstruiert, die es erlaubte, das Handstück des Strahlgerätes Sandmaster FG 3-92 (Hasenfratz) fest einzuspannen um einen festen Winkel von 45° und einen frei einstellbaren Abstand zum Prüfkörper zu erhalten. Der Sandmaster FG 3-92 (Hasenfratz)

wurde für die beiden Strahlmittel 50 $\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ und 105 $\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Korund verwendet. Für das Strahlpulver Rocatec Soft 30 μm wurde das Strahlgerät Rocatec delta verwendet (3M). Das Rocatec-System wird zum Silikatisieren von Metall, Keramik und Kunststoff eingesetzt, um durch einen mechanischen und chemischen Verbund die Haftkraft des Grundmaterials zu erhöhen oder erst zu ermöglichen. Das Silikatisieren erfolgt durch Abstrahlen der Oberfläche mit einem speziellen Strahlmittel. Dabei handelt es sich um Aluminiumoxid, das mit Siliziumdioxid ummantelt ist. Der Rocatec delta besitzt eine spezielle Düsengeometrie und einen erhöhten Strahldruck (2,8 bar). Dadurch kann das Strahlmittel mit der notwendigen Geschwindigkeit auf die Oberfläche aufgebracht werden, um durch die freiwerdende Energie die Siliziumschicht des Strahlmittels auf die Oberfläche aufzuschmelzen.

Um 20 s Strahlzeit sicher einhalten zu können, wurde eine Stoppuhr mit akustischem 3-Sekunden Countdown verwendet.

3.5 Alterung der Prüfkörper

Alterung im Autoklaven

Die Prüfkörper für die Alterung im Autoklaven (Vacuklav 31-B, Melag, Berlin, Deutschland) wurden einzeln in Klarsicht-Sterilisierpackungen (Melafol, Melag) eingeschweißt und beschriftet. Sie wurden insgesamt für 2 Stunden mit Wasserdampfdruck von 2,3 bar bei 134 °C behandelt, was ca. 24 Sterilisationszyklen entspricht. Die Temperatur von 134 °C wurde pro Sterilisierungsvorgang für 5,5 min gehalten (Abb. 13).

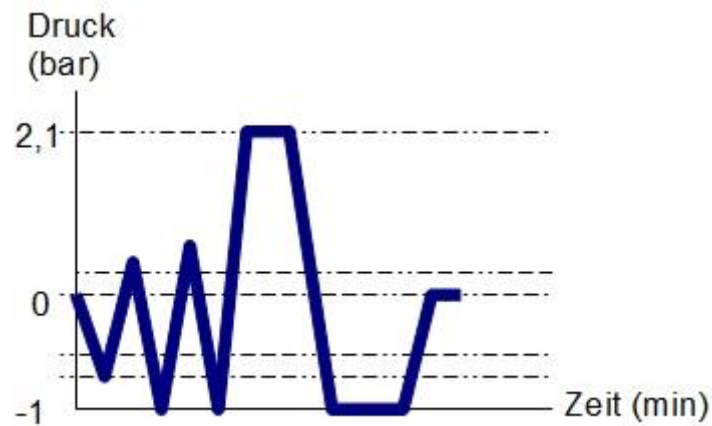


Abbildung 13: Alterung im Autoklaven

Alterung im Kausimulator

Zur Simulation von Kaulastzyklen wurde der Chewing Simulator CS-4 (SD-Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) verwendet. Benutzt wurden die Parameter:

- Verfahrweg Z nach unten: 3 mm
- Verfahrweg X lateral: 0 mm
- Abwärtsgeschwindigkeit: 20 mm/s
- Aufwärtsgeschwindigkeit: 60 mm/s
- Verweildauer Kalt-/Warmwasser: 30 s

Die Prüfkörper wurden in speziell angefertigte Kunststoffhalterungen eingelegt, bei der auf beiden Seiten eine Auflage eingearbeitet war. Der abgerundete Metallantagonist mit 4 mm Durchmesser traf mittig auf die so frei

durchhängenden Prüfkörper und die aufgewendete Kraft konnte axial auf die Prüfkörper einwirken. Das Thermocycling war bei diesem Kausimulator inkludiert: das Wasser mit Temperaturen von 5 ± 5 °C und 55 °C wurde alle 120 s automatisch eingefüllt und wieder abgepumpt. Benutzt wurde eine Kraft von 10 N. In Vorversuchen wurde eine für den Hauptversuch angemessene Kaukraft erprobt. Die ursprünglich geplante Kraft von 50 N erwies sich als zu hoch, da alle Prüfkörper bereits bei der ersten Belastung zerbrachen. Daher wurde die applizierte Kraft schrittweise reduziert, bis schließlich bei 10 N alle Prüfkörper 1,2 Mio. Kauzyklen sicher überstanden haben (Tabelle 2).

Tabelle 2: Testversuche zur Ermittlung der Kraft im Kausimulator

Kraft (N)	Frakturierte Prüfkörper	Durchlaufene Zyklen
50	4/4	0
30	3/4	3000
20	1/4	12000
10	0/4	1,2 Mio.

3.6 Messung der 3-Punkt-Biegefestigkeit

Die Versuche für die 3-Punkt-Biegefestigkeit wurden mit der Universalprüfmaschine 1445 (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) durchgeführt. Bei jedem der 180 Prüfkörper wurde dazu mit einer Mikrometer-Bügelmessschraube (Mitutoyo, Neuss, Deutschland) die Breite und die Dicke auf 3 Nachkommastellen genau gemessen und in die dazu gehörige Software testXpert II (Zwick) eingegeben.

Die Prüfvorrichtung bestand aus zwei drehbar gelagerten Auflagern mit 12 mm Abstand zueinander und einem Belastungstempel mit 1 mm Radius, der diese Fläche mittig belastete (siehe Abb. 14). Der Prüfkörper wurde auf den beweglichen Auflagern platziert und mit 1 mm/min bis zum Bruch belastet. In testXpert II (Zwick) konnte die Biegefestigkeit und die maximal einwirkende Kraft abgelesen werden. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur bei normaler Luftfeuchtigkeit. Mittels folgender Formel wurde die Biegefestigkeit berechnet:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

σ : Biegefestigkeit (MPa)

F: Kraft bis zur Fraktur (N)

l: Abstand zwischen den Auflagern (mm)

b: Breite des Prüfkörpers (mm)

h: Dicke des Prüfkörpers (mm)

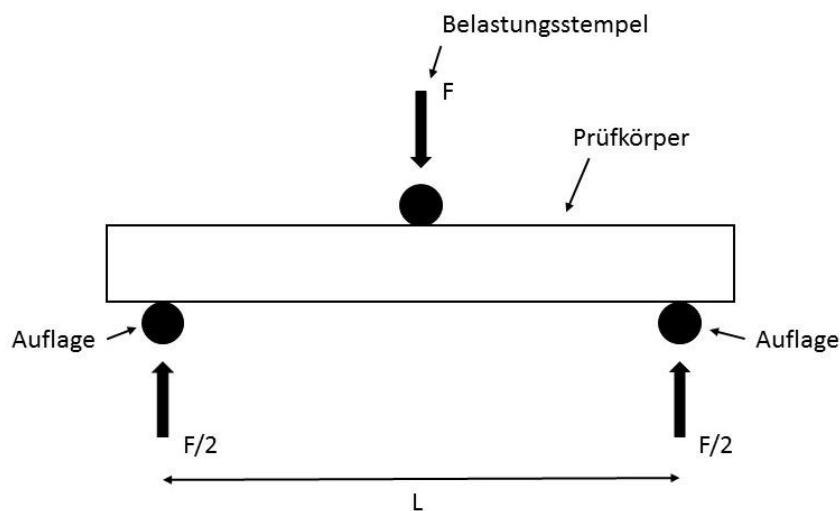


Abbildung 14: Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegeprüfung

3.7 Messung des Kontaktwinkels und der Grenzflächenspannung

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde das Gerät easydrop mit der Software DSA4 (Krüss, Hamburg, Deutschland) verwendet. Die Messung erfolgte mit jeweils drei Tropfen von zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität. Diese waren destilliertes Wasser (polar) und Diiodomethan (dispers), die aus der Ström-Datenbank ausgewählt wurden.

Die Messung mit destilliertem Wasser erfolgte mit 10 Einheiten aus der Pipette mittels des „Tangenten-1“ Messinstruments; bei Diiodomethan wurde 5 Einheiten und das „circle fitting“ Messinstrument verwendet. Nach Absetzen des Tropfens auf dem Prüfkörper wurde 5 s gewartet und dann das Kamerabild eingefroren. Die Baseline wurde genau zwischen dem Tropfen und seiner Spiegelung eingezeichnet und die Messung gestartet (Abb. 15). Das Ergebnis wurde gespeichert, der Prüfkörper ein kleines Stückchen weitergeschoben und ein neuer Tropfen für eine neue Messung wurde aufgetragen. Nachdem die Messung je Prüfkörper mit drei Tropfen Wasser und drei Tropfen Diiodomethan abgeschlossen wurde, konnte die komplette Messung gespeichert und ausgewertet werden. Dazu wurde die Methode nach Owens-Wendt-Kaelble benutzt und man erhielt folgende Messwerte:

- Mittelwert Kontaktwinkel dest. Wasser
- Mittelwert Kontaktwinkel Diiodomethan
- Grenzflächenspannung (IFT)
- Polarer Anteil
- Disperser Anteil

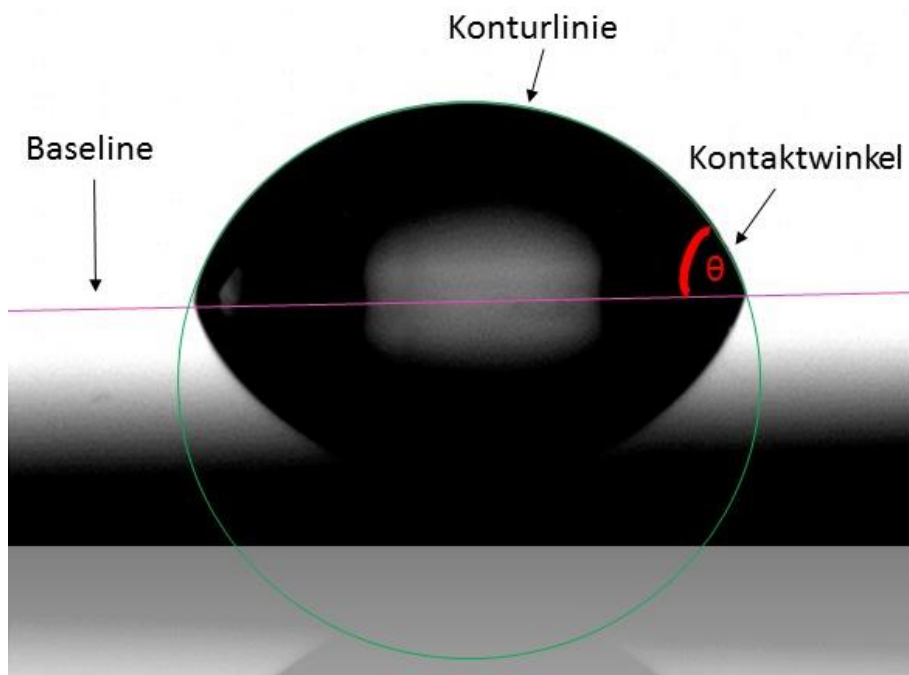


Abbildung 15: Kontaktwinkelmessung: Wassertropfen auf einem Prüfkörper mit eingezeichneten Messlinien

3.8 Messung der Oberflächenrauigkeit

Für die Messung der Oberflächenrauigkeit wurde das Gerät MarSurf SD 26 (Mahr, Göttingen, Deutschland) verwendet. Die Prüfkörper wurden auf eine ebene Fläche gelegt und die horizontale Ausrichtung der Messeinheit mit einer Wasserwaage überprüft. Als Messlänge wurde 5,6 mm gewählt. Beim Starten der Messung übte der Messfühler eine Kraft von 5 N auf den Prüfkörper aus und nach 5,6 mm Messstrecke wurde der Wert R_a ermittelt (Abbildung 16). Pro Prüfkörper wurde die Messung zweimal durchgeführt.

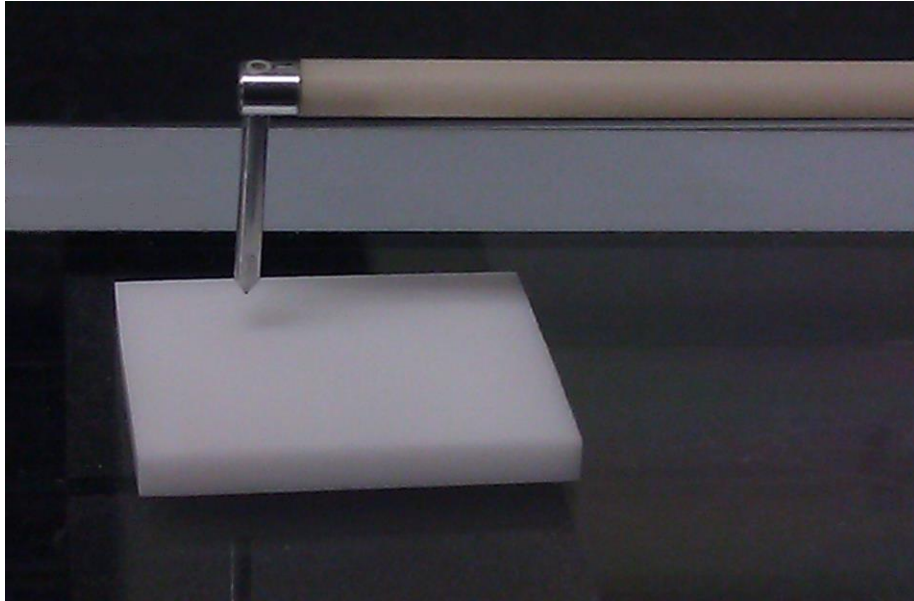


Abbildung 16: Messung der Oberflächenrauigkeit mit einem Profilometer

3.9 Messung der Phasenumwandlung durch XRD-Microdiffraktion

Um eine Veränderung im Kristallgefüge der Prüfkörper durch die verschiedenen Vorbehandlungen und Alterungsmethoden ermitteln zu können, wurde eine Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Dazu wurde ein Prüfkörper pro Gruppe randomisiert ausgewählt und zunächst in Silicagel (nagamil, Göttingen, Deutschland) gelagert. Für die Untersuchung wurde ein Bruker D8 DIS-COVER GADDS XRD² Microdiffraktometer mit einem Standard Röntgentubus und einer Kobaltanode, einem Graphit-Monochromator und einem 2-dimensionalem HI-STAR Detektor verwendet. Der Röntgentubus besaß den fest eingestellten Winkel von 10° zur Oberfläche des Prüfkörpers und die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung betrug $5,5 \mu\text{m}$. Bei der grafischen Auswertung waren die für jedes Material charakteristischen Beugungsreflexe erkennbar. Bei den vorliegenden Zirkonoxid-Prüfkörpern entsprachen diese dem tetragonalen Hauptreflex.

3.10 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mittels der Software IBM SPSS Statistics 23.0 (IBM, New York, USA). Die Überprüfung der Normalverteilung wurde mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test und dem Shapiro-Wilk-Test durchgeführt. Durch die einfaktorielle ANOVA konnte signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen ermittelt werden. Als Post-Hoc Test wurde die Scheffé-Prozedur verwendet. Das Weibull-Modul und die charakteristische Festigkeit wurde mit dem jeweiligen 95%-Konfidenzintervall berechnet, um die Zuverlässigkeit des Materials beurteilen zu können. Dazu wurde das Excel-template „Weibull.YonX.XonY.Calculator.xlsx“ verwendet [119]. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha=0,05$ festgesetzt.

4 Ergebnisse

4.1 3-Punkt-Biegefestigkeit

Die Werte der 12 gemessenen Gruppen zeigten keine Abweichung der Normalverteilung ($p \geq 0,136$ bei Kolmogorov-Smirnov und $p \geq 0,075$ bei Shapiro-Wilk) und wurden aus diesem Grund statistisch parametrisch ausgewertet.

Die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegefestigkeit und des Weibullmoduls sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegefestigkeit und der Weibullverteilung mit Mittelwert, Standardabweichung und 95 % Konfidenzintervall

Vorbereitung	Alterung	Normalverteilung		Weibullverteilung	
		Mittelwert \pm Standardabweichung [MPa]	95% Konfidenzintervall [MPa]	Weibull-Modul mit 95% Konfidenzintervall	Charakteristische Festigkeit mit 95 % Konfidenzintervall [MPa]
50 μ m	Autoklav	955 \pm 103 ^{A,b}	(896; 1013)	10,7 ^{A,a} (6,2; 18,3)	998 ^{AB,b} (948; 1051)
	Kausimulator	1082 \pm 144 ^{A,a}	(1001; 1162)	8,7 ^{A,a} (5; 14,9)	1141 ^{A,a} (1071; 1215)
	keine	949 \pm 156 ^{AB,b}	(860; 1037)	6,7 ^{B,a} (3,8; 11,4)	1014 ^{B,b} (933; 1101)
105 μ m	Autoklav	935 \pm 82 ^{AB,b}	(888; 982)	12,9 ^{A,a} (7,5; 22)	971 ^{B,b} (930; 1014)
	Kausimulator	1070 \pm 145 ^{A,a}	(988; 1151)	8,1 ^{A,a} (4,7; 13,8)	1132 ^{A,a} (1058; 1212)
	keine	1083 \pm 96 ^{A,a}	(1028; 1138)	13,7 ^{A,a} (8; 23,3)	1122 ^{A,a} (1078; 1169)
Rocatec Soft	Autoklav	951 \pm 178 ^{AB,a}	(851; 1051)	5,7 ^{B,a} (3,2; 9,7)	1026 ^{A,a} (931; 1131)
	Kausimulator	940 \pm 244 ^{AB,a}	(804; 1077)	4,3 ^{B,a} (2,4; 7,3)	1031 ^{B,a} (906; 1172)
	keine	880 \pm 207 ^{B,a}	(764; 997)	4,3 ^{B,a} (2,5; 7,4)	966 ^{BC,a} (850; 1097)
keine, Kontrollgruppe	Autoklav	822 \pm 104 ^{B,a}	(763; 881)	8,7 ^{AB,a} (5,0; 14,9)	867 ^{C,a} (813; 924)
	Kausimulator	785 \pm 147 ^{B,a}	(702; 867)	5,4 ^{AB,a} (3,1; 9,3)	851 ^{C,a} (768; 941)
	keine	793 \pm 144 ^{B,a}	(711; 873)	5,6 ^{B,a} (3,2; 9,6)	855 ^{C,a} (776; 943)

- ^{ABC} beschreiben die signifikanten Unterschiede zwischen den Vorbereitungen innerhalb einer Alterungsmethode
- ^{abc} beschreiben die signifikanten Unterschiede zwischen den Alterungsmethoden innerhalb einer Vorbereitung

Alterung innerhalb der Vorbehandlung

3-Punkt-Biegefestigkeit

Bei der Gruppe, die mit 50 µm Aluminiumoxid gestrahlt wurde, zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen den nicht gealterten und den im Kausimulator gealterten Prüfkörpern ($p = 0,038$). Alle weiteren Werte wiesen keine signifikanten Unterschiede auf ($p \geq 0,050$).

Bei der mit 105 µm Aluminiumoxid gestrahlten Gruppe zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den nicht gealterten und den im Kausimulator gealterten Prüfkörpern ($p = 0,945$). Es zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen den nicht gealterten und den im Autoklaven gealterten Prüfkörpern ($p = 0,003$). Die Alterung im Kausimulator führte im Vergleich zur Alterung im Autoklaven zu signifikant unterschiedlichen Werten ($p = 0,008$).

Bei der Vorbehandlung mit Rocatec Soft zeigten sich keine signifikanten Unterschiede beim Vergleich der verschiedenen Arten der Alterung ($p \geq 0,660$).

Bei der Kontrollgruppe ohne Vorbehandlung zeigte die Art der Alterung keine signifikanten Unterschiede auf die Festigkeit ($p \geq 0,742$).

Die **Weibull-Module** weisen bei allen geprüften Gruppen keine signifikanten Unterschiede auf.

Charakteristische Festigkeit

Bei der Vorbehandlung mit 50 µm lieferte die Alterung im Kausimulator eine signifikant höhere charakteristische Festigkeit als die Alterung im Autoklaven und den Prüfkörpern ohne Alterung. Die anderen Alterungsmethoden zeigten keine signifikanten Unterschiede zueinander.

Bei der Vorbehandlung mit 105 μm lieferte die Alterung im Autoklaven eine signifikant niedrigere charakteristische Festigkeit als die Alterung im Kausimulator und den Prüfkörpern ohne Alterung. Die anderen Alterungsmethoden zeigten keine signifikanten Unterschiede zueinander. Bei den anderen Gruppen waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den Alterungsmethoden erkennbar.

Vorbehandlung innerhalb der Alterung

3-Punkt-Biegefestigkeit

Die Alterung im Autoklaven ergab einen signifikanten Unterschied zwischen der Kontrollgruppe im Vergleich zur Vorbehandlung mit 50 μm Aluminiumoxid ($p = 0,042$). Alle weiteren Werte wiesen keine signifikanten Unterschiede auf ($p \geq 0,050$).

Die Alterung der Prüfkörper im Kausimulator zeigte signifikante Unterschiede zwischen der unbehandelten Kontrollgruppe im Vergleich zur Vorbehandlung mit 50 μm ($p < 0,001$) und der Behandlung mit 105 μm ($p = 0,001$). Die anderen Werte zeigten keine signifikanten Unterschiede ($p > 0,128$)

Bei den ungealterten Prüfkörpern zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollgruppe ohne Vorbehandlung im Vergleich zur Behandlung mit 105 μm ($p < 0,001$). Weitere signifikante Unterschiede waren zwischen der Vorbehandlung mit 105 μm im Vergleich zur Behandlung mit Rocatec Soft zu erkennen ($p = 0,010$). Alle anderen Werte zeigten keine Signifikanz ($p \geq 0,071$).

Weibull-Module

Die Alterung im Autoklaven und im Kausimulator zeigte signifikant unterschiedliche Weibullmodule zwischen den mit Rocatec Soft vorbehandelten Prüfkörpern im Vergleich zu den anderen Vorbehandlungen aber keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe. Die anderen Werte zeigten keine signifikanten Unterschiede.

Bei den ungealterten Prüfkörpern führte die Vorbehandlung mit 105 μm zu signifikant höheren Werten im Vergleich zu den anderen Vorbehandlungen und zur Kontrollgruppe. Alle anderen Werte zeigten keine Signifikanz.

Charakteristische Festigkeit

Bei der Alterung im Autoklaven führte das Abstrahlen mit Rocatec Soft zu keinen Unterschieden der charakteristischen Festigkeit im Vergleich zur Vorbehandlung mit 50 μm aber zur Vorbehandlung mit 105 μm und zur Kontrollgruppe. Die unbehandelten Prüfkörper zeigten eine signifikant niedrigere charakteristische Festigkeit als alle behandelten Prüfkörper.

Bei der Alterung im Kausimulator zeigten die unbehandelten Prüfkörper und das Abstrahlen mit Rocatec Soft signifikante Unterschiede zueinander und zu allen anderen Gruppen. Die anderen Werte zeigten keine Signifikanz.

Bei den ungealterten Prüfkörpern zeigte das Abstrahlen mit 105 μm die höchste charakteristische Festigkeit. Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft und 50 μm lieferte keine signifikanten Unterschiede zueinander aber zu den anderen Gruppen. Die unbehandelten Prüfkörper wiesen die signifikant niedrigste charakteristische Festigkeit auf

4.2 Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenspannung

Die Ergebnisse der Messungen für die Oberflächenrauigkeit und die Grenzflächenspannung (IFT) sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenspannung mit Mittelwert, Standardabweichung und 95 % Konfidenzintervall

Vorbehandlung	IFT [N/m]		Oberflächenrauigkeit [μm]	
	Mittelwert \pm Standardabweichung	95% Konfidenzintervall	Mittelwert \pm Standardabweichung	95% Konfidenzintervall
50 μm	56,4 \pm 6,5 ^{b*}	(50; 62)	0,392 \pm 0,039 ^a	(0,363; 0,421)
105 μm	51,6 \pm 3,1 ^{bc}	(48; 55)	0,369 \pm 0,057 ^a	(0,327; 0,410)
Rocatec Soft	64,2 \pm 4,8 ^a	(59; 69)	0,281 \pm 0,047 ^b	(0,246; 0,315)
keine	46,1 \pm 5,3 ^c	(41; 51)	0,334 \pm 0,073 ^{ab}	(0,281; 0,387)

^{abc} beschreiben die signifikanten Unterschiede zwischen den Vorbehandlungen

* beschreibt eine nicht normal verteilte Gruppe

Bei der Oberflächenrauigkeit waren alle getesteten Gruppen normal verteilt

($p = 200$ bei Kolmogorov-Smirnov und $p \geq 0,153$ bei Shapiro-Wilk).

Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft zeigte signifikante Unterschiede im Vergleich zur Vorbehandlung mit 50 μm ($p = 0,001$) und 105 μm ($p = 0,011$) Aluminiumoxid. Es waren keine weiteren signifikanten Unterschiede erkennbar ($p \geq 0,162$).

Bei der Grenzflächenspannung war die mit 50 μm abgestrahlte Gruppe nicht normal verteilt ($p = 0,034$ Kolmogorov-Smirnov und $p = 0,049$ bei Shapiro-Wilk).

Signifikante Unterschiede waren im Vergleich der Kontrollgruppe mit der 50 µm Gruppe ($p = 0,001$) und der Rocatec Soft Gruppe ($p < 0,001$) erkennbar. Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft zeigte signifikante Unterschiede im Vergleich zur Kontrollgruppe ($p < 0,001$), zur Vorbehandlung mit 50 µm ($p = 0,016$) und zur Vorbehandlung mit 105 µm ($p < 0,001$) Aluminiumoxid. Es waren keine weiteren Signifikanzen erkennbar ($p \geq 0,142$).

4.3 Phasenumwandlung

Das Ausmaß der Phasenumwandlung durch die unterschiedlichen Vorbehandlungen und Alterungsmethoden werden in den folgenden Diagrammen dargestellt.

- **Kontrollgruppe, ohne Alterung**

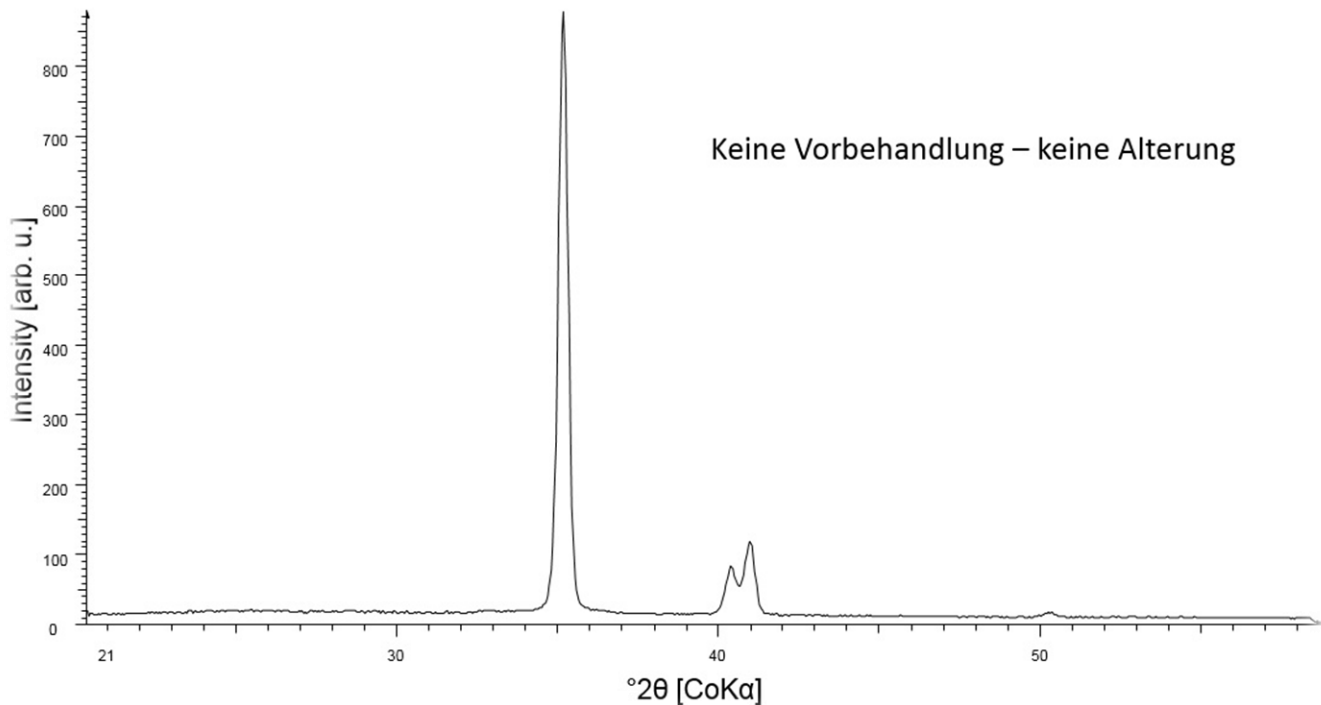


Abbildung 17: XRD: Kontrollgruppe ohne Alterung

Bei der Kontrollgruppe ohne Vorbehandlung und ohne Alterung zeigten sich keine Anzeichen für Anteile monokliner Phase. Der Hauptreflex der tetragonalen Phase befindet sich bei 35°.

- **Kontrollgruppe, gealtert**

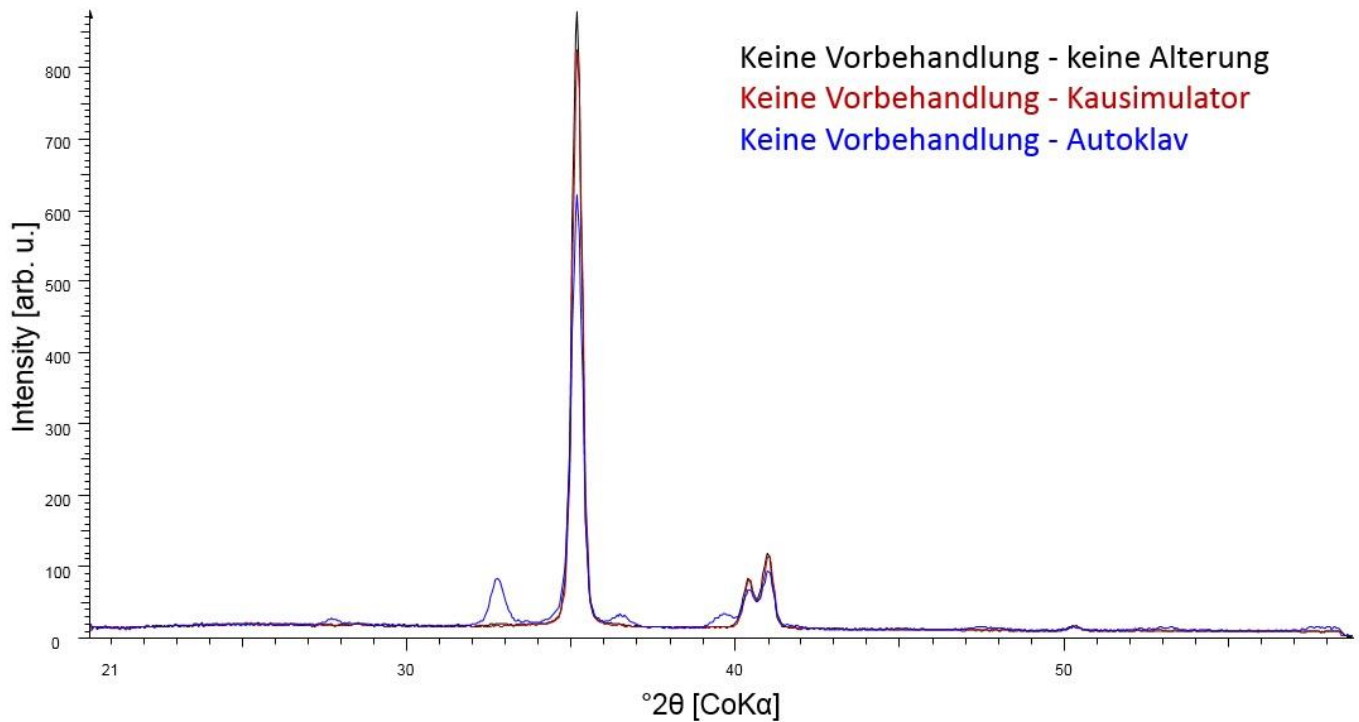


Abbildung 18: XRD: Kontrollgruppe mit Alterung

Bei dem unbehandelten Prüfkörper zeigte die Alterung im Autoklaven deutliche monokline Anteile von etwa $17\% \pm 5\%$. Ein minimaler Intensitätsverlust des tetragonalen Hauptreflexes nach Alterung im Kausimulator ist erkennbar, d.h. minimale monokline Anteile in Höhe von $11\% \pm 5\%$ liegen vor.

- **Unterschiedliche Vorbehandlungen, keine Alterung**

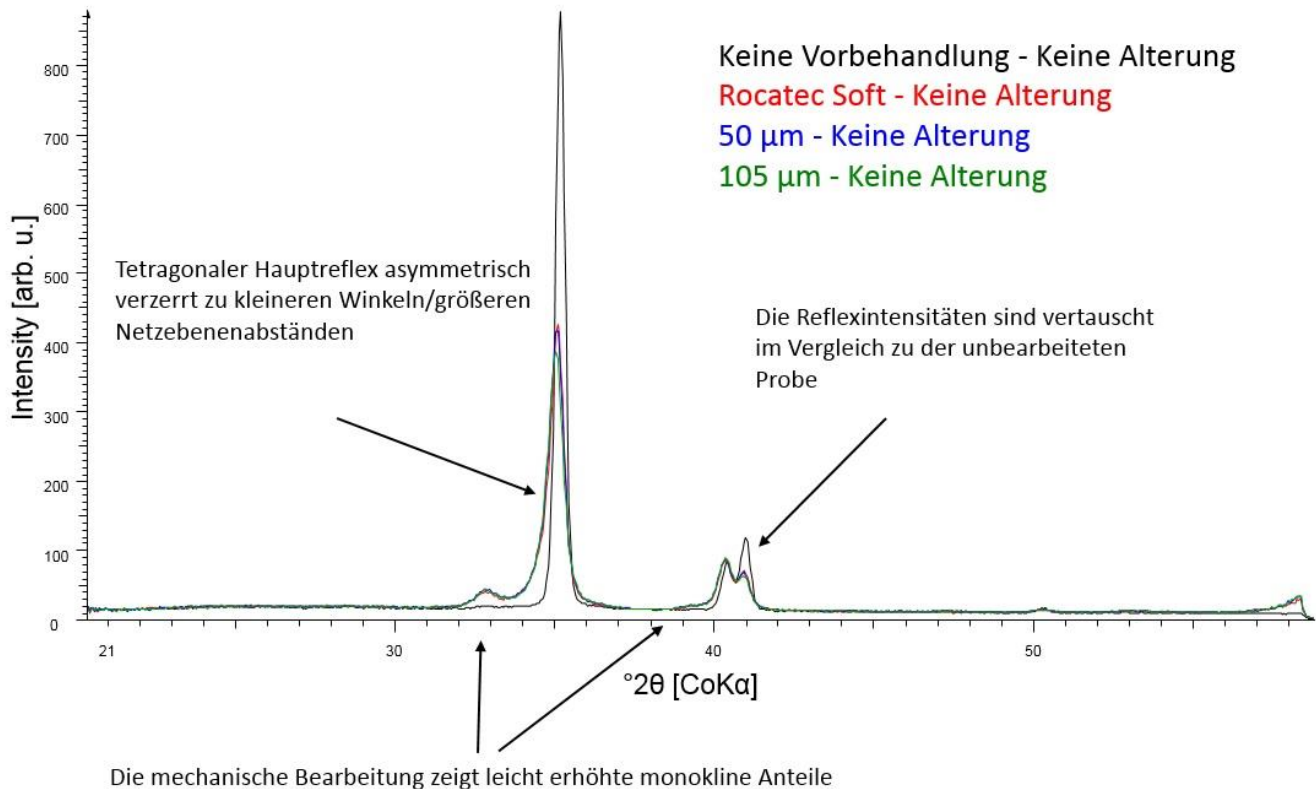


Abbildung 19: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlungen ohne Alterung

Bei den vorbehandelten Prüfkörpern zeigte sich ein asymmetrisch verzerrter tetragonaler Hauptreflex in Richtung kleinerer Winkel bzw. größerer Netzebenenabständen, dies ist ein deutliches Anzeichen für mechanische Bearbeitung. Die Reflexintensitäten der mechanisch bearbeiteten Prüfkörper bei 40° bis 41° sind vertauscht, auch hier ist deutlich eine mechanische Bearbeitung erkennbar.

Die mechanische Vorbehandlung brachte leicht erhöhte monokline Anteile mit sich: minimal erhöhte monokline Anteile bei der Vorbehandlung mit 105 µm Aluminiumoxid gegenüber der 30 µm und 50 µm Bearbeitung.

Der monokline Anteil bei allen vorbehandelten Prüfkörpern lag bei 11 % ± 5 %.

- **Unterschiedliche Vorbehandlungen, Alterung im Kausimulator**

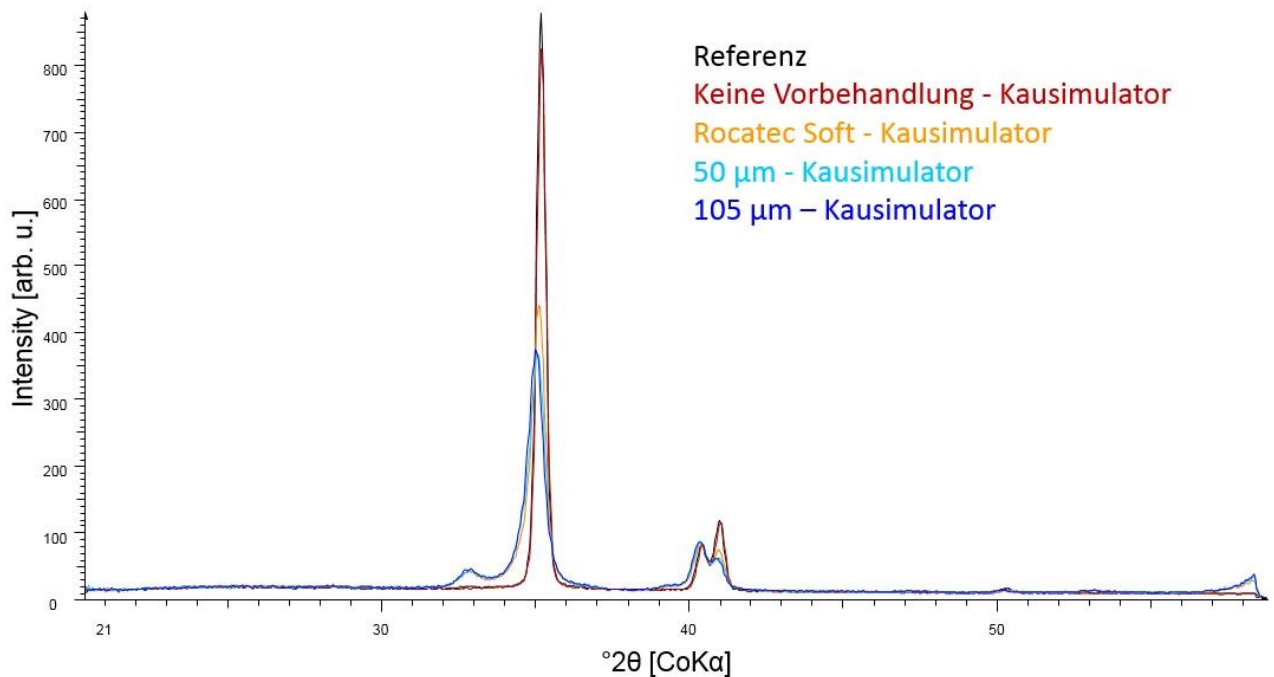


Abbildung 20: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlung mit Alterung im Kausimulator

Bei der unbehandelten Kontrollgruppe ist ein minimaler Intensitätsverlust im tetragonalen Hauptreflex erkennbar. Dies ist auf eine Verringerung der tetragonalen Phase und eine Erhöhung der monoklinen Phase zurückzuführen. Diese ist bei den vorbehandelten Prüfkörpern deutlicher zu erkennen als bei den unbearbeiteten.

Die Alterung im Kausimulator zeigte keine deutliche Erhöhung der monoklinen Phase bei den vorbehandelten Prüfkörpern, sie lag weiterhin bei 11 % ± 5 %.

- **Unterschiedliche Vorbehandlungen, Alterung im Autoklaven**

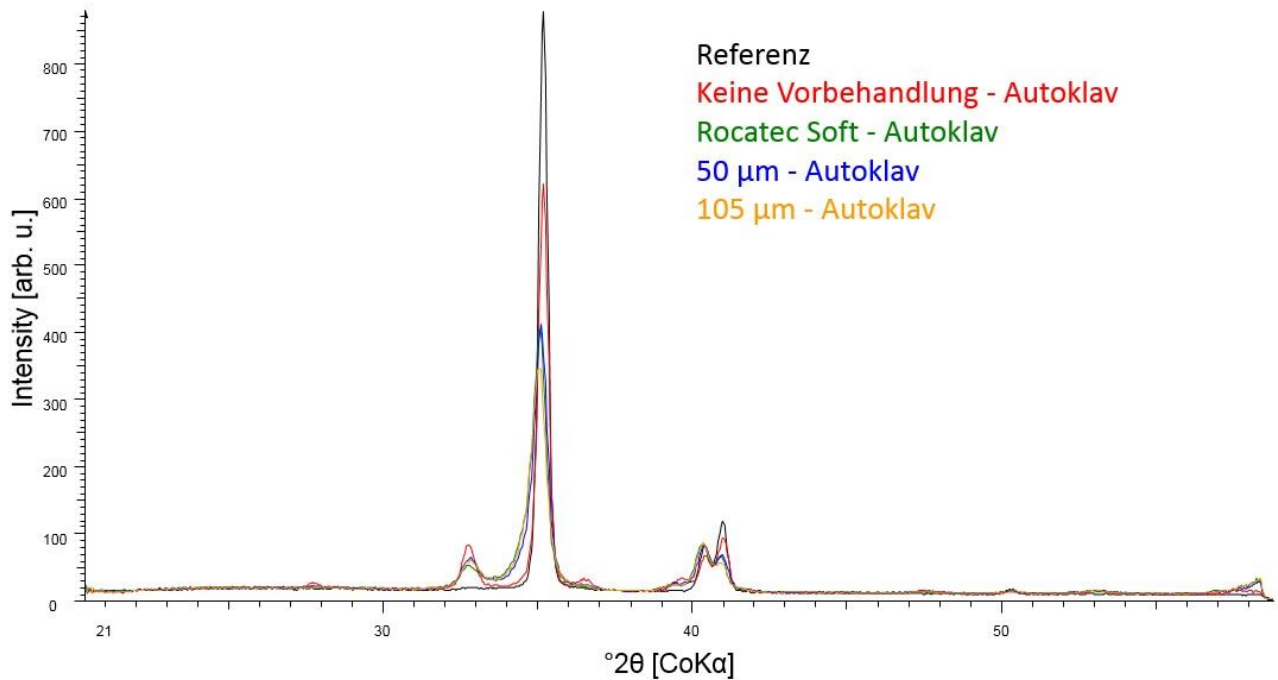


Abbildung 21: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlung mit Alterung im Autoklaven

Die Alterung im Autoklaven ergab nur eine leichte Erhöhung der monoklinen Anteile in den vorbehandelten Prüfkörpern. Dieser lag bei $11 \% \pm 5 \%$.

Nur bei der unbehandelten Gruppe zeigte sich eine deutlichere Erhöhung durch leichte Erhebungen bei 28° und $36,5^\circ$, der monokline Anteil betrug $17 \% \pm 5 \%$.

- Vorbehandlung mit 50 μm , verschiedene Alterungsmethoden

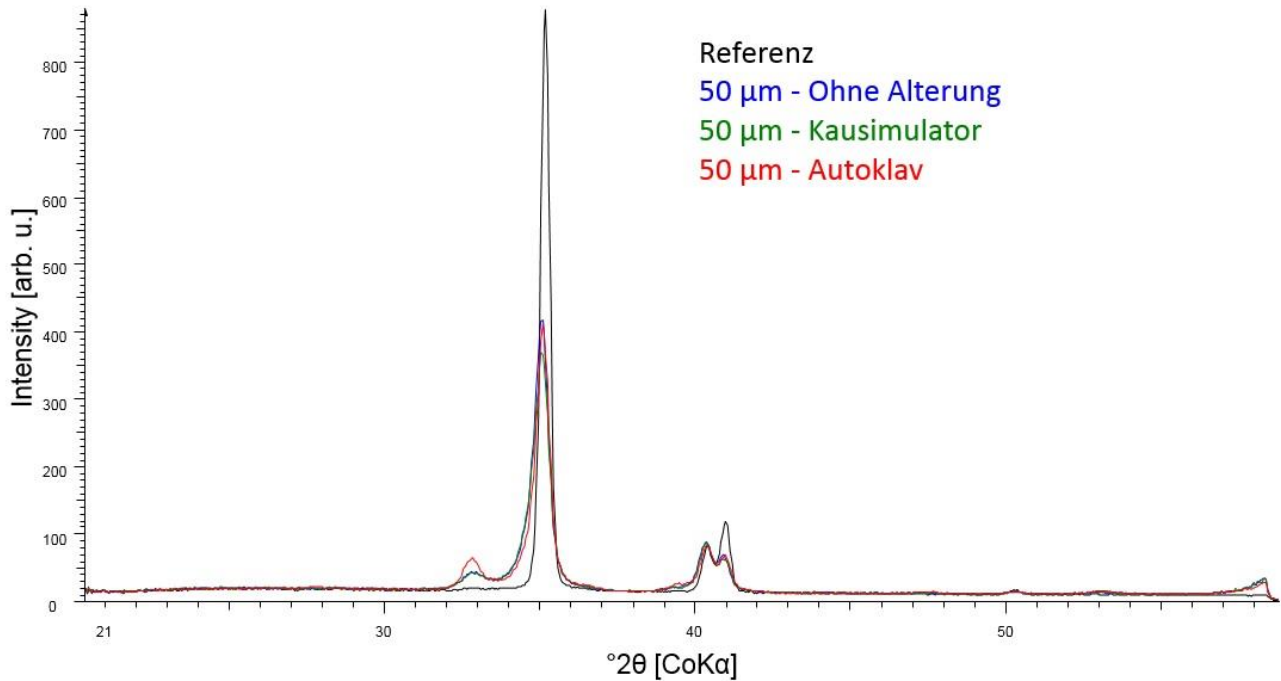


Abbildung 22: XRD: Vorbehandlung mit 50 μm , verschiedene Alterungsmethoden

Durch die Alterungsmethoden erfolgte keine deutliche Erhöhung der monoklinen Phase.

Bei der Alterung im Autoklaven kann eine zusätzliche leichte Erhöhung der monoklinen Phase festgestellt werden. Der monokline Anteil beträgt weiterhin 11 % \pm 5 %.

- **Vorbehandlung mit 105µm Aluminiumoxid, verschiedene Alterungsmethoden**

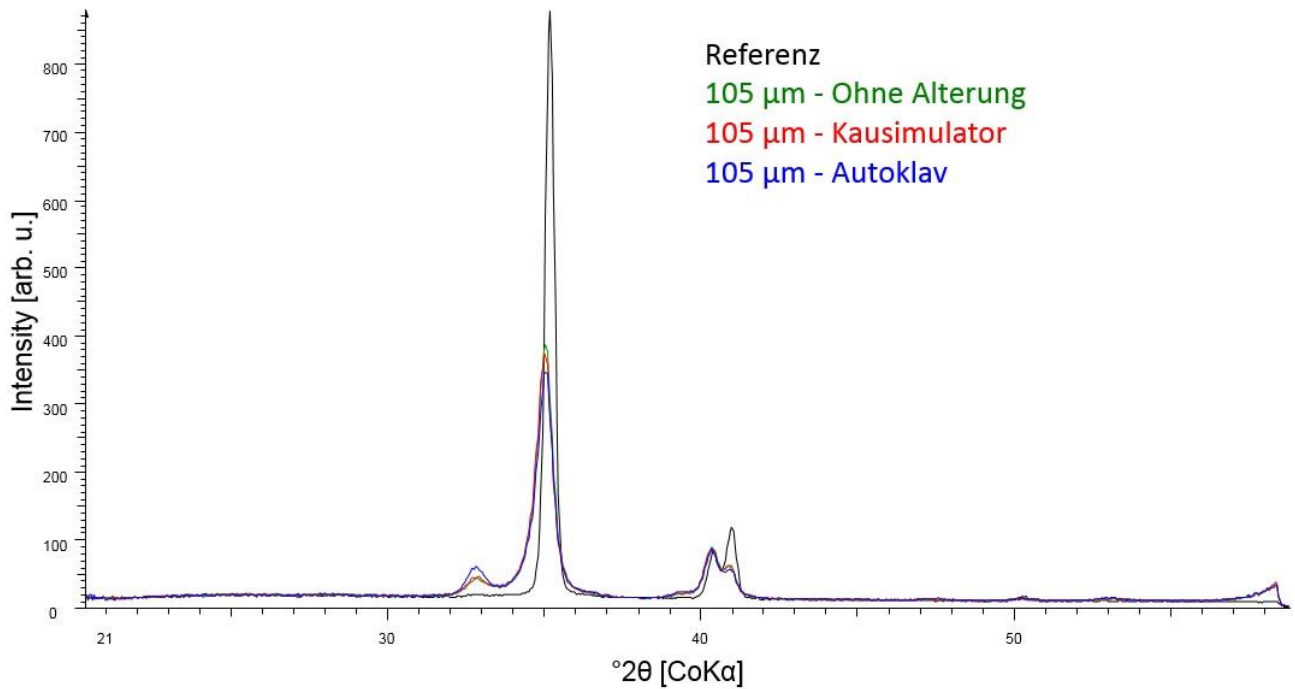


Abbildung 23: XRD: Vorbehandlung mit 105 µm, verschiedene Alterungsmethoden

Durch die Alterungsmethoden erfolgte keine deutliche Erhöhung der monoklinen Phase.

Bei der Alterung im Kausimulator kann eine zusätzliche leichte Erhöhung der monoklinen Phase festgestellt werden. Der monokline Anteil beträgt weiterhin 11 % ± 5 %.

- **Vorbehandlung mit Rocatec Soft, verschiedene Alterungsmethoden**

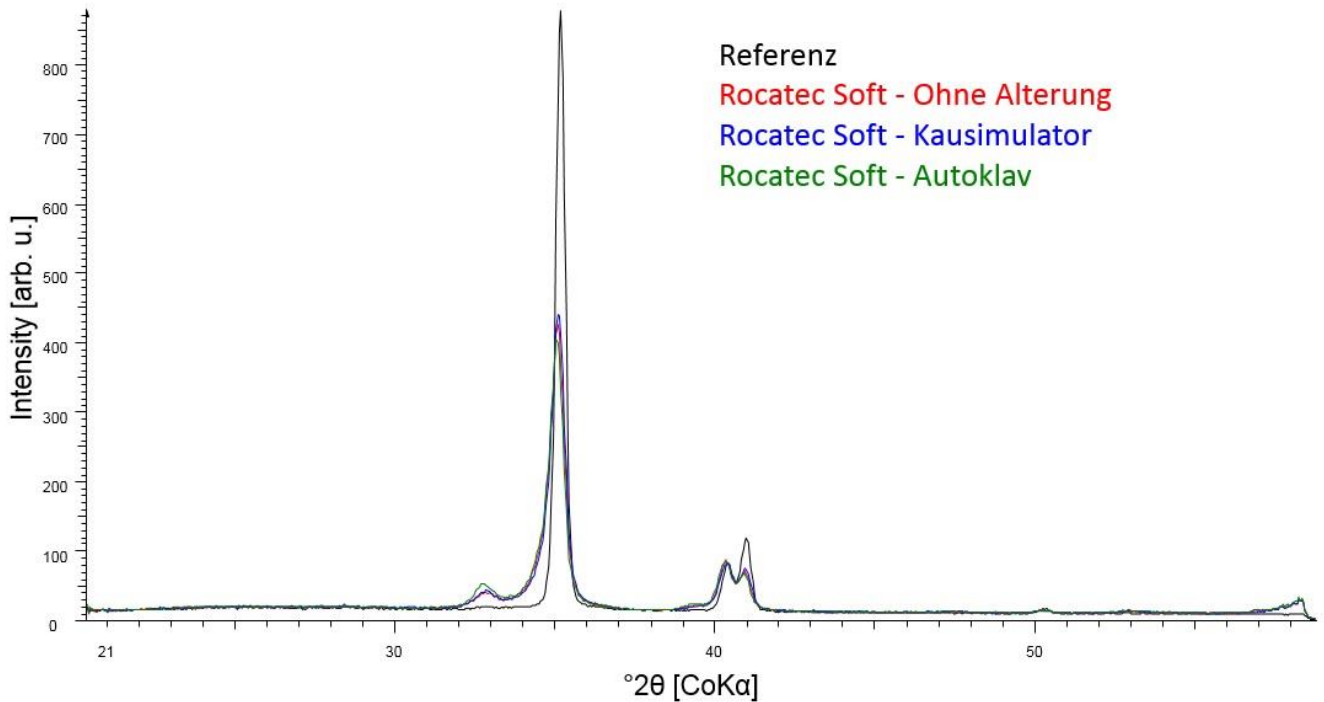


Abbildung 24: XRD: Vorbehandlung mit Rocatec Soft, verschiedene Alterungsmethoden

Durch die Alterungsmethoden erfolgte keine deutliche Erhöhung der monoklinen Phase.

Bei der Alterung im Autoklaven kann eine zusätzliche leichte Erhöhung der monoklinen Phase festgestellt werden. Der monokline Anteil beträgt weiterhin $11 \% \pm 5 \%$.

5 Diskussion

Die aufgestellte Hypothese, dass das Korundstrahlen und die Alterungsmethode keinen Einfluss auf die Biegefestigkeitswerte haben, kann anhand der Ergebnisse der vorliegenden Dissertation widerlegt werden. Das Abstrahlen der Prüfkörper mit allen verwendeten Strahlpartikeln führte zu signifikant höheren Werten der 3-Punkt-Biegefestigkeit im Vergleich zu den unbehandelten Prüfkörpern. Nach der künstlichen Alterung im Autoklaven und Kausimulator zeigten sich ebenfalls signifikant höhere Werte als bei den unbehandelten Prüfkörpern.

In einer Untersuchung mit ähnlichem Versuchsaufbau finden sich diese Ergebnisse bestätigt [121]. Die Vorbehandlung der Prüfkörper (25 x 4 x 0,7 mm) erfolgte mit Rocatec Soft, 50 µm und 110 µm Aluminiumoxid. Die Untersuchung der 4-Punkt-Biegefestigkeit ergab höhere Werte bei den abgestrahlten Prüfkörpern verglichen mit der unbehandelten Kontrollgruppe.

Diese Ergebnisse stimmen mit anderen Studien überein, in denen die Prüfkörper ähnlich der vorliegenden Untersuchung mechanisch bearbeitet wurden. Als Strahlmittel wurde in diesen Studien 30 µm siliziumummanteltes Aluminiumoxid, 50 µm und 110 µm Aluminiumoxid verwendet [122, 123]. Die abgestrahlten Prüfkörper zeigten im Vergleich zur unbearbeiteten Kontrollgruppe erhöhte Biegefestigkeitswerte.

Die Ursache für eine Erhöhung der Werte durch vorherige mechanische Bearbeitung wird in der Literatur beschrieben und als Umwandlungsverstärkung oder Transformation toughening bezeichnet [42].

Dabei entsteht durch die mechanische Bearbeitung eine Schicht monokliner Phase an der Oberfläche des Prüfkörpers. Durch die Volumenzunahme von 4 – 5 % im Vergleich zu der tetragonalen Phase entstehen Druckkräfte auf die Nachbarpartikel, die das weitere Risswachstum behindern. Somit wirkt die monokline Oberfläche als Schutzschicht für die tieferen Schichten der Zirkonoxid-Keramik. Dabei ist eine Mindestkorngröße der Zirkonoxid-Partikel von 0,3 μm notwendig [71]. Ab diesem Schwellenwert kann die Phasenumwandlung stattfinden. Bei kleineren Korngrößen bleibt diese Umwandlung aus und in der Folge kann auch die Umwandlungsverstärkung nicht stattfinden [71]. Die geringen Werte der Biegefestigkeit bei der Kontrollgruppe könnten sich dadurch erklären, dass die Politur vor dem Sintern eine sehr glatte Oberfläche mit Korngrößen unterhalb des Schwellenwerts erzeugt hat und keine Phasenumwandlung stattgefunden hat. Bei den abgestrahlten Prüfkörpern lagen größere Korngrößen über dem Schwellenwert vor, durch die Phasenumwandlung die Umwandlungsverstärkung stattfinden konnte. Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruch zu anderen Autoren zu stehen, die die Meinung vertreten, dass die hohe Aufprallenergie der Partikel auf die Zirkonoxidoberfläche zu Mikrorissen und damit zu einer herabgesetzten Festigkeit des Materials führen [82, 83]. Da Zirkonoxid eine hohe Härte besitzt und deswegen nur schwer angeraut werden kann, erfolgt die Vorbehandlung meist mit Partikeln einer großen Korngröße [124]. Einige Autoren empfehlen die Verwendung von kleineren Partikeln um eine Beschädigung der Oberfläche zu vermeiden und dadurch die mechanischen Eigenschaften nicht zu beeinträchtigen [122, 125]. In der vorliegenden Dissertation führte das Abstrahlen mit 50 μm und 105 μm zu einer signifikant höheren Biegefestigkeit

verglichen mit den unbehandelten Prüfkörpern der Kontrollgruppe. Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft zeigte keine signifikanten Unterschiede zur Kontrollgruppe. Als Ursache kann wieder die stärker ausgeprägte Umwandlungsverstärkung durch die größeren Partikel angesehen werden. Eine mögliche Beschädigung der Zirkonoxidoberfläche durch Abstrahlen mit 50 – 120 µm Aluminiumoxid bei 2,8 - 4 bar wird in der Literatur diskutiert [27, 87]. Der verwendete Abstrahldruck variiert stark zwischen einzelnen Untersuchungen und wurde in der vorliegenden Dissertation nicht verändert. Eine weitere Untersuchung dieses Parameters wird empfohlen [122]. In weiteren Studien wurden die Auswirkung des Korundstrahlens auf die Biegefestigkeit im Vergleich zu unbehandelten Prüfkörpern untersucht. Die Korngröße variierte von 30 µm siliziumummantelt [23, 121, 126, 127] über 50 µm Aluminiumoxid [23, 78, 86, 121] bis zu 110 µm Aluminiumoxid-Korngröße [36, 121, 127, 128]. Alle verwendeten Korngrößen führten zu erhöhten Biegefestigkeitswerten im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe. Der untersuchte Abstrahldruck lag bei 1 bar [129], 2 bar [23, 128], 2,5 bar [78, 125], 4 bar [23, 130] und 6 bar [131]. Unabhängig des gewählten Strahldrucks führte das Abstrahlen wiederum zu erhöhten Werten. Die untersuchten Prüfkörper wurden zwischen 10 Sekunden [23, 126, 127] und 2,5 Minuten [132] abgestrahlt. Das Abstrahlen brachte erhöhte Biegefestigkeitswerte unabhängig der aufgewendeten Strahldauer.

Um die Langzeitstabilität abzuschätzen, werden Prüfkörper oft einer künstlichen Alterung ausgesetzt [2, 122]. Der Einfluss von mechanischer Belastung, Temperatur und Feuchtigkeit auf das geprüfte Material kann dadurch berücksichtigt werden [56, 122]. In der vorliegenden Dissertation

weisen die abgestrahlten Prüfkörper trotz der künstlichen Alterung im Autoklaven und Kausimulator signifikant höhere Biegefestigkeitswerte als die unbehandelte Kontrollgruppe auf. Diese Ergebnisse stimmen mit anderen Studien überein, bei denen die künstliche Alterung der Prüfkörper durch Wasserlagerung [130, 132], zyklischer Belastung [35, 36, 125] oder im Autoklaven [78, 130, 132] erfolgte. Die erhöhte Biegefestigkeit kann durch die Umwandlungsverstärkung erklärt werden [42]. Die entstandene monokline Schutzschicht verhindert durch die Volumenzunahme eine Ausbreitung von Mikrorissen und führt dadurch zu einer höheren Alterungsbeständigkeit des Materials. Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit des abgestrahlten Zirkonoxids wurden für alle Prüfkörper-Gruppen Weibull-Module berechnet. Der Weibull-Modul ist ein Maß für die gleichmäßige Verteilung von Inhomogenitäten im Gefüge und damit für die Zuverlässigkeit eines Werkstoffes [119, 120]. Ein hoher Wert spricht für ein homogenes Gefüge und eine gleichmäßige Verteilung von Inhomogenitäten und Defektfehlern darin. Eine Veränderung des Weibull-Moduls durch mechanische Behandlung konnte nachgewiesen werden [121]. Diese Erkenntnis kann durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden. Das Abstrahlen mit 50 μm und 110 μm Aluminiumoxid führten zu einer Zunahme des Weibull-moduls verglichen zur Kontrollgruppe und zu den mit Rocatec Soft vorbehandelten Prüfkörpern.

Ein weiteres diskutiertes Thema ist der Einfluss des Abstrahlens auf die Phasenumwandlung. In einer Untersuchung [130] kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass das Abstrahlen von Zirkonoxid mit 110 μm Aluminiumoxid im Vergleich zur nicht abgestrahlten Kontrollgruppe zu höheren monoklinen Anteilen führte und zwar unabhängig davon, ob keine Alterung stattfindet oder

die Prüfkörper bis zu 2 Stunden gealtert wurden (monokliner Anteil: 14,5 %). Bei Alterungszeiten ab 12 Stunden zeigte sich bei den abgestrahlten Prüfkörpern ein geringerer monokliner Anteil (23,7 %) als bei den nicht gestrahlten und gealterten Prüfkörpern (25,6 %). Dies spricht für eine erhöhte Alterungsbeständigkeit des Zirkonoxids durch das Abstrahlen [80, 89]. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen ebenfalls erhöhte monokline Anteile bei den abgestrahlten Prüfkörpern ($11 \% \pm 5 \%$). Nach der Alterung im Autoklaven wiesen die vorbehandelten Prüfkörper keine Erhöhung der monoklinen Phase auf während die unbehandelten Prüfkörper $17 \% \pm 5 \%$ erreichten. Die Alterung im Kausimulator führte zu einem leichten Anstieg. Dies ist vermutlich durch die mechanische Belastung während der Alterung zu erklären, die zu einer geringfügigen Phasenumwandlung führte. Auch die Steigerung der Alterungsbeständigkeit durch das Abstrahlen lässt sich dadurch erklären. Zu diesen Ergebnissen bestehen verschiedene Theorien, die einen Zusammenhang zwischen dem verwendeten Strahlmittel und dem Ausmaß der Phasenumwandlung beschreiben. Zwei Studien [127, 133] kamen zu dem Ergebnis, dass eine Ummantelung der Aluminiumoxidpartikel mit SiO_2 zu höheren monoklinen Anteilen führt, während andere Autoren gegenteiliger Ansicht sind [82, 121, 126, 134, 135]. Die vorliegenden Ergebnisse liefern keinen Einfluss des Strahlmittels auf den Anteil der entstandenen monoklinen Phase. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Phasenumwandlung wird ebenfalls diskutiert. Einige Autoren sind der Meinung, dass mit zunehmenden Partikelgrößen auch der Anteil an monokliner Phase steigt [23, 121, 123, 135-137], während andere Autoren diesen Zusammenhang nicht sehen [36, 82]. Diese Ansichten können durch die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation

nicht bestätigt werden. Weder die Art des verwendeten Abstrahlmittels noch dessen Partikelgröße zeigten eine deutliche Auswirkung auf das Ausmaß der Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallform. Der Anteil der monoklinen Phase lag bei allen verwendeten Abstrahlmitteln bei $11\% \pm 5\%$. Um das häufig auftretende Problem des Abplatzens von Keramikverblendungen zu umgehen, wurden neue Zirkonoxid-Generationen entwickelt, die monolithische prothetische Versorgungen ohne Verblendung ermöglichen sollen [12]. Um die Opazität des klassischen Zirkonoxids zu verbessern, wurden die Sinterparameter verändert. Die Erhöhung der Sintertemperatur und der Sinterdauer führte zu erhöhten Korngrößen und damit zu einer Steigerung der Transluzenz [138-140]. Das Ausmaß der Phasenumwandlung wurde mit der Korngröße des Zirkonoxids in Verbindung gebracht. Bei kleineren Korngrößen fand weniger Phasenumwandlung statt [141]. Aus diesem Grund sollte das Ausmaß der Phasenumwandlung und der dadurch entstandenen Schutzschicht an der Oberfläche weiter untersucht werden, um die Alterungsbeständigkeit der neuen Zirkonoxid-Generationen abschätzen zu können [78, 79, 142, 143].

Der Einfluss des Korundstrahlens auf die Oberflächenrauigkeit und die damit verbundene Verbesserung der Benetzbarkeit des Zirkonoxids werden in der Literatur ebenfalls diskutiert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen zwar erhöhte Rauigkeitswerte durch das Abstrahlen mit $50\ \mu\text{m}$ und $105\ \mu\text{m}$ Aluminiumoxid, allerdings keine signifikanten Unterschiede zur Kontrollgruppe. Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft lieferte signifikant niedrigere Werte im Vergleich zu den anderen Strahlmitteln und zur Kontrollgruppe.

Bei anderen Autoren stieg die Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Partikelgröße des Strahlmittels, dem Abstrahldruck und der Abstrahlzeit [23]. Die Begutachtung der Oberflächenbeschaffenheit mit einem Mikroskop wurde mit den Rauigkeitswerten verglichen. Dabei zeigte die Kontrollgruppe eine glatte Oberfläche ohne Mikroretentionen während mit steigender Korngröße eine raue Oberfläche mit Rillen und scharfen Kanten sichtbar wurde.

In einer anderen Studie wurde die Veränderung der Oberflächenrauigkeit und der Benetzbarkeit untersucht. Das Abstrahlen mit steigender Korngröße führte ebenfalls zu höheren Werten bei der Oberflächenrauigkeit während sich dadurch keine verbesserte Benetzbarkeit ergab [144].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigten keinen Zusammenhang zwischen der steigenden Rauigkeit der Oberfläche und einer verbesserten Benetzbarkeit. Die Vorbehandlung mit Rocatec Soft erzeugte bei der geringsten Oberflächenrauigkeit die höchste Benetzbarkeit. Als Ursache könnte das Aufbringen der Siliziumschicht auf die Zirkonoxidoberfläche und die damit verbundene Glättung der Oberfläche diskutiert werden.

6 Schlussfolgerungen

Die erzielten Ergebnisse zeigen die Wichtigkeit der Vorbehandlung von Zirkonoxid. Alle abgestrahlten Prüfkörper wiesen eine erhöhte Biegefestigkeit, eine erhöhte Alterungsbeständigkeit aber auch einen erhöhten Anteil an monokliner Phase auf. Das Abstrahlen mit Rocatec Soft scheint ein geeignetes Mittel der Vorbehandlung darzustellen. Hier wurde die höchste Benetzbarkeit bei der geringsten Oberflächenrauigkeit erzielt. Der Anteil an monokliner Phase betrug nach dem Abstrahlen $11 \% \pm 5 \%$ und stieg nach der künstlichen Alterung nicht erkennbar an.

Im Hinblick auf die neuen Zirkonoxid-Generationen sollten weitere Untersuchungen des Materials stattfinden. Durch die veränderte Materialzusammensetzung könnte sich die Vorbehandlung abweichend auf die mechanischen Eigenschaften, die Phasenumwandlung und die Alterungsbeständigkeit des Materials auswirken.

7 Zusammenfassung

Zirkonoxid hat sich in der modernen Zahnmedizin als Werkstoff für prothetische Restaurationen etabliert. Neben der hervorragenden Ästhetik und Biokompatibilität sprechen zudem die sehr guten mechanischen Eigenschaften für dieses Material [13-15]. Durch die Fähigkeit der Risshemmung und Umwandlungsverstärkung erreicht Zirkonoxid höhere Biegefestigkeiten als andere Dentalkeramiken [16-18]. Es kann einerseits als Gerüstmaterial für Kronen und Brücken, andererseits auch für monolithische Restaurationen verwendet werden [7-12]. Als Mittel der Vorbehandlung hat sich das Abstrahlen des Materials durch den Zahntechniker vor der Verblendung oder durch den Zahnarzt vor der Eingliederung einer Restauration etabliert. Dadurch soll die Oberfläche gereinigt, Unreinheiten entfernt und die Benetzbarkeit erhöht werden [26, 44, 81]. Der Einfluss des Abstrahlens auf die Biegefestigkeit und die Alterungsbeständigkeit des Zirkonoxids wurde in zahlreichen Studien untersucht und diskutiert. Während einige Autoren die Meinung vertreten, dass das Abstrahlen zu Materialfehlern und zur Schwächung des Materials führen würde [27, 28], sind der überwiegende Anteil der Autoren der gegenteiligen Ansicht [25, 26, 56, 89]. Die Alterung des Zirkonoxids, auch low temperature degradation (LTD) genannt, wird ebenfalls mit einer mechanischen Vorbehandlung der Oberfläche in Verbindung gebracht und ist durch die Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase gekennzeichnet [2, 35, 77-80].

Die vorliegende Dissertation hatte das Ziel, den Einfluss des Abstrahlens auf die Festigkeitswerte und die Phasenumwandlung vor und nach

unterschiedlichen Alterungsmethoden zu untersuchen. Die Prüfkörper erfuhren nach dem Sintern keine Behandlung oder wurden mit Rocatec Soft, 50 µm und 105 µm Aluminiumoxid für 20 s aus einer Distanz von 10 mm und einem Winkel von 45° von jeder Seite abgestrahlt. Der Strahldruck betrug 2 bar (0,2 MPa) für die beiden Korundstrahlmittel und 2,8 bar (0,28 MPa) für Rocatec Soft.

Nach der Vorbehandlung erfolgte die künstliche Alterung entweder im Kausimulator oder im Autoklaven. Als Kontrollgruppe wurden Prüfkörper verwendet, die keine Alterung erfuhren. Nach der Herstellung der Prüfkörper wurden diese auf ihre 3-Punkt-Biegefestigkeit, die Oberflächenrauigkeit, die Grenzflächenspannung und die stattgefundenene Phasenumwandlung untersucht.

Das Abstrahlen führte bei allen verwendeten Strahlmitteln zu erhöhter Biegefestigkeit, allerdings waren auch die Anteile monokliner Phase erhöht.

Nach der Alterung zeigten die abgestrahlten Prüfkörper jedoch tendenziell geringere monokline Anteile als die unbehandelte Kontrollgruppe.

Daran kann der positive Einfluss des Abstrahlens auf die Alterungsbeständigkeit erkannt werden, der sich durch die Fähigkeit des Zirkonoxids zur Umwandlungsverstärkung erklären lässt [42].

Als geeignetes Mittel der Vorbehandlung dient das Abstrahlen des Zirkonoxids mit Rocatec Soft. Hier zeigten sich eine erhöhte Biegefestigkeit und eine erhöhte Benetzbarkeit bei einer geringeren Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu den unbehandelten Prüfkörpern der Kontrollgruppe. Der Anteil an monokliner Phase betrug nach dem Abstrahlen 11 % ± 5 % und stieg nach der künstlichen Alterung nicht erkennbar an.

Literaturverzeichnis

1. Basahel S, Ali T, Mokhtar M, Katabathini N: **Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange**, vol. 10; 2015.
2. Chevalier J: **What future for zirconia as a biomaterial?** *Biomaterials* 2006, **27**(4):535-543.
3. Christel P, Meunier A, Dorlot JM, Crolet JM, Witvoet J, Sedel L, Boutin P: **Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery.** *Annals of the New York Academy of Sciences* 1988, **523**:234-256.
4. Akagawa Y, Hosokawa R, Sato Y, Kamayama K: **Comparison between freestanding and tooth-connected partially stabilized zirconia implants after two years' function in monkeys: A clinical and histologic study.** *The Journal of prosthetic dentistry* 1998, **80**(5):551-558.
5. Andreiotelli M, Wenz HJ, Kohal R-J: **Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review.** *Clinical Oral Implants Research* 2009, **20**:32-47.
6. Yildirim M, Edelhoff D, Hanisch O, Spiekermann H: **Ceramic abutments--a new era in achieving optimal esthetics in implant dentistry.** *The International journal of periodontics & restorative dentistry* 2000, **20**(1):81-91.
7. Sailer I, Feher A, Filser F, Gauckler LJ, Luthy H, Hammerle CH: **Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures.** *The International journal of prosthodontics* 2007, **20**(4):383-388.
8. Sailer I, Gottner J, Kanelb S, Hammerle CH: **Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses: a 3-year follow-up.** *The International journal of prosthodontics* 2009, **22**(6):553-560.
9. Beuer F, Edelhoff D, Gernet W, Sorensen JA: **Three-year clinical prospective evaluation of zirconia-based posterior fixed dental prostheses (FDPs).** *Clinical oral investigations* 2009, **13**(4):445-451.
10. Rosentritt M, Behr M, van der Zel JM, Feilzer AJ: **Approach for valuating the influence of laboratory simulation.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2009, **25**(3):348-352.

11. Preis V, Behr M, Hahnel S, Handel G, Rosentritt M: **In vitro failure and fracture resistance of veneered and full-contour zirconia restorations.** *Journal of dentistry* 2012, **40**(11):921-928.
12. Guess PC, Att W, Strub JR: **Zirconia in fixed implant prosthodontics.** *Clinical implant dentistry and related research* 2012, **14**(5):633-645.
13. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA: **Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2002, **88**(1):4-9.
14. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA: **Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2002, **88**(1):10-15.
15. Kelly JR, Denry I: **Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2008, **24**(3):289-298.
16. Filser F, Kocher P, Weibel F, Luthy H, Scharer P, Gauckler LJ: **Reliability and strength of all-ceramic dental restorations fabricated by direct ceramic machining (DCM).** *International journal of computerized dentistry* 2001, **4**(2):89-106.
17. Luthy H, Filser F, Loeffel O, Schumacher M, Gauckler LJ, Hammerle CH: **Strength and reliability of four-unit all-ceramic posterior bridges.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2005, **21**(10):930-937.
18. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV: **Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics.** *Dental materials* 2004, **20**(5):449-456.
19. Piconi C, Maccauro G: **Zirconia as a ceramic biomaterial.** *Biomaterials* 1999, **20**(1):1-25.
20. Porter DL, Heuer AH: **Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ).** *Journal of the American Ceramic Society* 1977, **60**(3-4):183-184.
21. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci GA, Piconi C, Marmo E, Burger W, Cittadini A: **In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic.** *Biomaterials* 1999, **20**(4):371-376.
22. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T: **Current status of zirconia restoration.** *Journal of Prosthodontic Research* 2013, **57**(4):236-261.
23. Moon J-E, Kim S-H, Lee J-B, Han J-S, Yeo I-S, Ha S-R: **Effects of airborne-particle abrasion protocol choice on the surface characteristics of monolithic zirconia materials and the shear bond strength of resin cement.** *Ceramics International* 2016, **42**(1, Part B):1552-1562.
24. Chintapalli RK, Mestra Rodriguez A, Garcia Marro F, Anglada M: **Effect of sandblasting and residual stress on strength of zirconia for restorative dentistry applications.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2014, **29**:126-137.

25. Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV: **Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic.** *Journal of dentistry* 2005, **33**(1):9-18.
26. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L: **The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 1999, **15**(6):426-433.
27. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP: **Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2004, **71B**(2):381-386.
28. Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Van Thompson P, Rekow ED: **Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics.** *The International journal of prosthodontics* 2006, **19**(5):442-448.
29. Sato T, Shimada M: **Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water.** *Journal of the American Ceramic Society* 1985, **68**(6):356-356.
30. Shimizu K, Oka M, Kumar P, Kotoura Y, Yamamuro T, Makinouchi K, Nakamura T: **Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic.** *Journal of biomedical materials research* 1993, **27**(6):729-734.
31. Swab JJ: **Low temperature degradation of Y-TZP materials.** *Journal of Materials Science* 1991, **26**(24):6706-6714.
32. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L: **An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications.** *Journal of dentistry* 2007, **35**(11):819-826.
33. Lange FF, Dunlop GL, Davis BI: **Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C.** *Journal of the American Ceramic Society* 1986, **69**(3):237-240.
34. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Roos M, Trottmann A, Hammerle CH: **Impact of air-abrasion on fracture load and failure type of veneered anterior Y-TZP crowns before and after chewing simulation.** *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials* 2012, **100**(6):1683-1690.
35. Kosmač T, Oblak Č, Marion L: **The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society* 2008, **28**(5):1085-1090.
36. Özcan M, Melo RM, Souza ROA, Machado JPB, Felipe Valandro L, Bottino MA: **Effect of air-particle abrasion protocols on the biaxial flexural strength, surface characteristics and phase transformation of zirconia after cyclic loading.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2013, **20**:19-28.
37. Denry I, Kelly JR: **State of the art of zirconia for dental applications.** *Dental Materials* 2008, **24**(3):299-307.
38. Hannink RH, Kelly PM, Muddle BC: **Transformation toughening in zirconia-containing ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society* 2000, **83**(3):461-487.

39. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN: **Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia.** *Journal of biomedical materials research* 1989, **23**(1):45-61.
40. Stawarczyk B, Frevort K, Ender A, Roos M, Sener B, Wimmer T: **Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: Contrast ratio, grain size, four-point flexural strength and two-body wear.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2015, **59**:128-138.
41. Mecholsky JJ, Jr.: **Fracture mechanics principles.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 1995, **11**(2):111-112.
42. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT: **Ceramic steel?** *Nature* 1975, **258**(5537):703-704.
43. Song J-Y, Park S-W, Lee K, Yun K-D, Lim H-P: **Fracture strength and microstructure of Y-TZP zirconia after different surface treatments.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2013, **110**(4):274-280.
44. Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S: **Mechanical Properties of Dental Zirconia Ceramics Changed with Sandblasting and Heat Treatment.** *Dental materials journal* 2008, **27**(3):408-414.
45. Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR: **The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends.** *Journal of the American Ceramic Society* 2009, **92**(9):1901-1920.
46. Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G: **Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society* 2004, **24**(13):3483-3489.
47. Lawson S: **Environmental degradation of zirconia ceramics.** *Journal of the European ceramic society* 1995, **15**(6):485-502.
48. Deville S, Chevalier J, Gremillard L: **Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia.** *Biomaterials* 2006, **27**(10):2186-2192.
49. Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F: **Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis.** *Biomaterials* 2004, **25**(24):5539-5545.
50. Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Sōmiya S: **Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP.** In: *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan.* edn. Edited by Sōmiya S. Dordrecht: Springer Netherlands; 1989: 396-398.
51. Hughes AE, St John H, Kountouros P, Schubert H: **Moisture sensitive degradation in TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂.** *Journal of the European Ceramic Society* 1995, **15**(11):1125-1134.
52. Kawata K, Maekawa H, Nemoto T, Yamamura T: **Local structure analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR.** *Solid State Ionics* 2006, **177**(19-25):1687-1690.
53. Guo X: **Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules.** *Chemistry of materials* 2004, **16**(21):3988-3994.

54. Guo X, Schober T: **Water incorporation in tetragonal zirconia.** *Journal of the American Ceramic Society* 2004, **87**(4):746-748.
55. Caracoche MC, Martinez JA, Rivas PC, Andreola F, Bondioli F, Ferrari AM, Manfredini T: **Room-Temperature Degradation of t-Zr (Pr) O₂ in an Aqueous Suspension Revealed by Perturbed Angular Correlations.** *Journal of the American Ceramic Society* 2008, **91**(7):2357-2359.
56. Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G: **Subcritical Crack Propagation in 3Y-TZP Ceramics: Static and Cyclic Fatigue.** *Journal of the American Ceramic Society* 1999, **82**(11):3129-3138.
57. Coffey JP, Anusavice KJ, DeHoff PH, Lee RB, Hojjatie B: **Influence of contraction mismatch and cooling rate on flexural failure of PFM systems.** *Journal of dental research* 1988, **67**(1):61-65.
58. Fischer J, Stawarczyk B, Tomic M, Strub JR, Haemmerle CH: **Effect of thermal misfit between different veneering ceramics and zirconia frameworks on in vitro fracture load of single crowns.** *Dental materials journal* 2007, **26**(6):766-772.
59. Warnecke G RU, Wimmer J.: **Microvorgänge beim Schleifen von Hochleistungskeramik.** In.; 1993: 247 - 252.
60. Kim JW, Bhowmick S, Hermann I, Lawn BR: **Transverse fracture of brittle bilayers: relevance to failure of all-ceramic dental crowns.** *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials* 2006, **79**(1):58-65.
61. Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ: **Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2005, **21**(10):984-991.
62. De Kler M, De Jager N, Meegdes M, Van Der Zel JM: **Influence of thermal expansion mismatch and fatigue loading on phase changes in porcelain veneered Y-TZP zirconia discs.** *Journal of oral rehabilitation* 2007, **34**(11):841-847.
63. Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP: **Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue.** *The International journal of prosthodontics* 2010, **23**(5):434-442.
64. Heintze SD, Rousson V: **Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review.** *The International journal of prosthodontics* 2010, **23**(6):493-502.
65. Vigolo P, Mutinelli S: **Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study.** *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists* 2012, **21**(4):265-269.
66. Schmitter M, Mueller D, Rues S: **In vitro chipping behaviour of all-ceramic crowns with a zirconia framework and feldspathic veneering: comparison of CAD/CAM-produced veneer with manually layered veneer.** *Journal of oral rehabilitation* 2013, **40**(7):519-525.

67. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B: **Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites.** *Dental materials journal* 2008, **27**(3):448-454.
68. Pang Z, Chughtai A, Sailer I, Zhang Y: **A fractographic study of clinically retrieved zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2015, **31**(10):1198-1206.
69. Preis V, Letsch C, Handel G, Behr M, Schneider-Feyrer S, Rosentritt M: **Influence of substructure design, veneer application technique, and firing regime on the in vitro performance of molar zirconia crowns.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2013, **29**(7):e113-121.
70. van der Zel J: **Ergebnisse mit einem neuen Verblendsystem für Zikonoxidgerüste.** *Zahntech MAG* 2005, **9**(4):204-209.
71. Hallmann L, Mehl A, Ulmer P, Reusser E, Stadler J, Zenobi R, Stawarczyk B, Özcan M, Hammerle CH: **The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia.** *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials* 2012, **100**(2):447-456.
72. Sato T, Ohtaki S, Shimada M: **Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air.** *Journal of Materials Science* 1985, **20**(4):1466-1470.
73. Hernandez MT, Jurado JR, Duran P, Fierro JLG: **Subeutectoid Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal and Ceria-Doped Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society* 1991, **74**(6):1254-1258.
74. Li JF, Watanabe R: **Phase Transformation in Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂ Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water.** *Journal of the American Ceramic Society* 1998, **81**(10):2687-2691.
75. Keuper M, Berthold C, Nickel KG: **Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature.** *Acta biomaterialia* 2014, **10**(2):951-959.
76. Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HA: **Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic.** *Acta biomaterialia* 2011, **7**(2):858-865.
77. Aurelio IL, Marchionatti AM, Montagner AF, May LG, Soares FZ: **Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2016, **32**(6):827-845.
78. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza RO: **Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments.** *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials* 2013, **101**(8):1387-1392.
79. Inokoshi M, Vanmeensel K, Zhang F, De Munck J, Eliades G, Minakuchi S, Naert I, Van Meerbeek B, Vleugels J: **Aging resistance of surface-treated dental zirconia.** *Dental Materials* 2015, **31**(2):182-194.

80. Kim J-W, Covell NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y: **Concerns of Hydrothermal Degradation in CAD/CAM Zirconia.** *Journal of dental research* 2010, **89**(1):91-95.
81. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJ: **The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic.** *Journal of dentistry* 2006, **34**(3):195-206.
82. Garcia Fonseca R, de Oliveira Abi-Rached F, dos Santos Nunes Reis JM, Rambaldi E, Baldissara P: **Effect of particle size on the flexural strength and phase transformation of an airborne-particle abraded yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2013, **110**(6):510-514.
83. Wang H, Aboushelib MN, Feilzer AJ: **Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks.** *Dental Materials* 2008, **24**(5):633-638.
84. Souza ROA, Valandro LF, Melo RM, Machado JPB, Bottino MA, Özcan M: **Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: Effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2013, **26**:155-163.
85. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJP: **The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic.** *Journal of dentistry* 2006, **34**(3):195-206.
86. Abi-Rached F, Martins S, Almeida-Júnior A, Adabo G, Góes MS, Fonseca R: **Air Abrasion Before and/or After Zirconia Sintering: Surface Characterization, Flexural Strength, and Resin Cement Bond Strength.** *Operative dentistry* 2015, **40**(2):E66-E75.
87. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L: **Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics.** *Journal of biomedical materials research* 2000, **53**(4):304-313.
88. Zhang Y, Pajares A, Lawn BR: **Fatigue and damage tolerance of Y-TZP ceramics in layered biomechanical systems.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2004, **71B**(1):166-171.
89. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA: **Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2013, **101**(8):1387-1392.
90. Rosentritt M. BM, Rinke S., Ries S., Handel G.,: **Zirkoniodioxidkeramik in der Kronen- und Brückenprothetik.** *Quintessenz* 2006, **57**:723-729.
91. Kim RJ, Woo JS, Lee IB, Yi YA, Hwang JY, Seo DG: **Performance of universal adhesives on bonding to leucite-reinforced ceramic.** *Biomaterials research* 2015, **19**:11.
92. Taira Y, Sakai M, Sawase T: **Effects of primer containing silane and thiophosphate monomers on bonding resin to a leucite-reinforced ceramic.** *Journal of dentistry* 2012, **40**(5):353-358.
93. Hooshmand T, Matinlinna JP, Keshvad A, Eskandarion S, Zamani F: **Bond strength of a dental leucite-based glass ceramic to a resin cement using different silane coupling agents.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2013, **17**:327-332.

94. Salvio LA, Correr-Sobrinho L, Consani S, Sinhoreti MA, de Goes MF, Knowles JC: **Effect of water storage and surface treatments on the tensile bond strength of IPS Empress 2 ceramic.** *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists* 2007, **16**(3):192-199.
95. Ehlers V, Kampf G, Stender E, Willershausen B, Ernst CP: **Effect of thermocycling with or without 1 year of water storage on retentive strengths of luting cements for zirconia crowns.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2015, **113**(6):609-615.
96. Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Scheidel DD, Watanabe H, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M: **Influence of water storage on fatigue strength of self-etch adhesives.** *Journal of dentistry* 2015, **43**(12):1416-1427.
97. Drummond JL: **In Vitro Aging of Yttria-Stabilized Zirconia.** *Journal of the American Ceramic Society* 1989, **72**(4):675-676.
98. Chevalier J, Cales B, Drouin JM: **Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society* 1999, **82**(8):2150-2154.
99. Eichner K.: **Messung der Kaukräfte bei Kauvorgängen.** *Dtsch Zahnärztl Z* 1963, **18**:915-924.
100. Filser F. LH, Kocher P., Schäfer P., Gauckler L.J.: **Vollkeramischer Zahnersatz im Seitenzahnbereich.** *Quintessenz Zahntech* 2002, **28**:48-60.
101. Bates JF, Stafford GD, Harrison A: **Masticatory function-a review of the literature: (II) Speed of movement of the mandible, rate of chewing and forces developed in chewing.** *Journal of oral rehabilitation* 1975, **2**(4):349-361.
102. DeLong R, Pintado MR, Douglas WH: **The wear of enamel opposing shaded ceramic restorative materials: an in vitro study.** *The Journal of prosthetic dentistry* 1992, **68**(1):42-48.
103. Kern M, Strub JR, Lu XY: **Wear of composite resin veneering materials in a dual-axis chewing simulator.** *Journal of oral rehabilitation* 1999, **26**(5):372-378.
104. Krejci I. LF, Reich T.,: **In-Vitro-Testverfahren zur Evaluation dentaler Restaurationssysteme.** 1990, **100**:1445-1449.
105. Attia A, Kern M: **Influence of cyclic loading and luting agents on the fracture load of two all-ceramic crown systems.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2004, **92**(6):551-556.
106. Kern M, Fechtig T, Strub JR: **Influence of water storage and thermal cycling on the fracture strength of all-porcelain, resin-bonded fixed partial dentures.** *The Journal of prosthetic dentistry* 1994, **71**(3):251-256.
107. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ: **In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water.** *Biomaterials* 2007, **28**(17):2695-2705.
108. Erdelt K. BF, Schweiger J., Eichberger M., Gernet W.,: **Die Biegefestigkeit von weißkörpergefrästem Zirkonimdioxid. In-vitro-Untersuchung in Abhängigkeit von Einfärbung und künstlicher Alterung.** *Quintessenz Zahntech* 2004, **30**:942-954.

109. Kunzelmann K.H. CD, Manhart J., Hickel R.: **Bruchfestigkeit und Ermüdungsverhalten von CerecKeramikkronen.** *Dtsch Zahnärztl Z* 1999(54):681-687.
110. Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD: **Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain.** *The International journal of prosthodontics* 1994, 7(6):549-553.
111. Marx R.: **Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen-Verstärkung und Bruchzähigkeit.** *Dtsch ZahnärztlZ* 1993(48):229-236
112. Lawn BR, Deng Y, Thompson VP: **Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crownlike layer structures: a review.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2001, 86(5):495-510.
113. Fischer J HC: **Biegefestigkeit von Verblendkeramiken für Zirkoniumdioxid** *Quintessenz Zahntech* 2008(9):1138-1145.
114. Garcia JC, Sanz Lobera A, Maresca P, Pareja TF, Wang C: **Some Considerations about the Use of Contact and Confocal Microscopy Methods in Surface Texture Measurement.** *Materials (Basel, Switzerland)* 2018, 11(8).
115. Lauth GJ, Kowalczyk J: **Experimentelle Methoden: Messung der Grenzflächenspannung.** In: *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide.* edn. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2016: 91-141.
116. Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S: **Confocal Raman spectroscopic analysis of residual stress as due to surface fabrication and heat treatment zirconia for biomedical application.** *Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan*
Preprints of Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan 2006, 2006F:627-627.
117. Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HW: **Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic.** *Acta biomaterialia* 2011, 7(2):858-865.
118. Presser V, Keuper M, Berthold C, Nickel KG: **Experimental determination of the Raman sampling depth in zirconia ceramics.** *Applied spectroscopy* 2009, 63(11):1288-1292.
119. Butikofer L, Stawarczyk B, Roos M: **Two regression methods for estimation of a two-parameter Weibull distribution for reliability of dental materials.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2015, 31(2):e33-50.
120. Quinn JB, Quinn GD: **A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2010, 26(2):135-147.
121. Passos SP, Linke B, Major PW, Nychka JA: **The effect of air-abrasion and heat treatment on the fracture behavior of Y-TZP.** *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2015, 31(9):1011-1021.
122. Ozcan M, Melo RM, Souza RO, Machado JP, Felipe Valandro L, Bottino MA: **Effect of air-particle abrasion protocols on the biaxial flexural**

- strength, surface characteristics and phase transformation of zirconia after cyclic loading.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2013, **20**:19-28.
123. Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Hämmerle CHF: **Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment.** *Journal of dentistry* 2012, **40**(9):723-735.
 124. Casucci A, Osorio E, Osorio R, Monticelli F, Toledano M, Mazzitelli C, Ferrari M: **Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks.** *Journal of dentistry* 2009, **37**(11):891-897.
 125. Souza RO, Valandro LF, Melo RM, Machado JP, Bottino MA, Ozcan M: **Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2013, **26**:155-163.
 126. Michida SM, Kimpara ET, dos Santos C, Souza RO, Bottino MA, Ozcan M: **Effect of air-abrasion regimens and fine diamond bur grinding on flexural strength, Weibull modulus and phase transformation of zirconium dioxide.** *Journal of applied biomaterials & functional materials* 2015, **13**(3):e266-273.
 127. El-Korashy DI, El-Refai DA: **Mechanical properties and bonding potential of partially stabilized zirconia treated with different chemomechanical treatments.** *The journal of adhesive dentistry* 2014, **16**(4):365-376.
 128. Papia E, Jimbo R, Chrcanovic BR, Andersson M, Vult von Steyern P: **Surface structure and mechanical properties of impaction-modified Y-TZP.** *Dental Materials* 2014, **30**(8):808-816.
 129. Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Kobel S, Trottenberg T, Bornholdt S, Haase F, Kersten H, Kern M: **Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2016, **115**(3):341-349.
 130. Oblak C, Verdenik I, Swain MV, Kosmac T: **Survival-rate analysis of surface treated dental zirconia (Y-TZP) ceramics.** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2014, **25**(10):2255-2264.
 131. Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LVJ: **Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2014, **37**:78-87.
 132. Papanagiotou HP, Morgano SM, Giordano RA, Pober R: **In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2006, **96**(3):154-164.
 133. Yamaguchi H, Ino S, Hamano N, Okada S, Teranaka T: **Examination of bond strength and mechanical properties of Y-TZP zirconia ceramics with different surface modifications.** *Dental materials journal* 2012, **31**(3):472-480.
 134. Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Hammerle CH: **Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment.** *Journal of dentistry* 2012, **40**(9):723-735.

135. Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R: **Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions.** *Journal of dentistry* 2013, **41**(2):121-126.
136. Aboushelib MN, Wang H: **Influence of crystal structure on debonding failure of zirconia veneered restorations.** *Dental Materials* 2013, **29**(7):e97-e102.
137. Grigore A, Spallek S, Petschelt A, Butz B, Spiecker E, Lohbauer U: **Microstructure of veneered zirconia after surface treatments: A TEM study.** *Dental Materials* 2013, **29**(11):1098-1107.
138. Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W: **Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic.** *Journal of materials science Materials in medicine* 2011, **22**(11):2429-2435.
139. Stawarczyk B, Emslander A, Roos M, Sener B, Noack F, Keul C: **Zirconia ceramics, their contrast ratio and grain size depending on sintering parameters.** *Dental materials journal* 2014, **33**(5):591-598.
140. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hammerlet CH: **The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio.** *Clinical oral investigations* 2013, **17**(1):269-274.
141. Lucas TJ, Lawson NC, Janowski GM, Burgess JO: **Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia.** *Dental Materials* 2015, **31**(12):1487-1492.
142. Camposilvan E, Flamant Q, Anglada M: **Surface roughened zirconia: towards hydrothermal stability.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2015, **47**:95-106.
143. Kelly JR: **Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations.** *The Journal of prosthetic dentistry* 1999, **81**(6):652-661.
144. Abi-Rached FO, Martins SB, Campos JA, Fonseca RG: **Evaluation of roughness, wettability, and morphology of an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic after different airborne-particle abrasion protocols.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2014, **112**(6):1385-1391.

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Zirkonoxids.....	29
Tabelle 2: Testversuche zur Ermittlung der Kraft im Kausimulator.....	37
Tabelle 3: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegefestigkeit und der Weibullverteilung mit Mittelwert, Standardabweichung und 95 % Konfidenzintervall	43
Tabelle 4: Ergebnisse der Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenspannung mit Mittelwert, Standardabweichung und 95 % Konfidenzintervall	47

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die drei Phasen des Zirkonoxids, Quelle: http://www.wjgnet.com/2218-6263/full/v2/i3/40.htm	5
Abbildung 2: Das Phänomen der Risshemmung, Quelle: https://pocketdentistry.com/11-restorative-materials-ceramics/	8
Abbildung 3: Alterungsprozess im Querschnitt, Quelle: Chevalier 2006.....	11
Abbildung 4: Keimbildung an der Oberfläche. Entstehung von Mikrorissen und Spannung auf die Nachbarpartikel. Quelle: Chevalier 2006	11
Abbildung 5: Ausbreitung der Phasenumwandlung, Wachstum der Mikrorisse und Eindringen von Wasser. Quelle: Chevalier 2006	12
Abbildung 6: Aufbau eines XRD, Quelle: http://www.xrpd.eu	26
Abbildung 7: Raman-Spektroskopie: Charakteristische Banden der Kristallphasen.....	27
Abbildung 8: Zirkonoxid-Rohling nach dem Fräsen, die Prüfkörper wurden noch nicht heraus getrennt.....	30
Abbildung 9: Zirkonoxid-Prüfkörper nach der Politur.....	31
Abbildung 10: Verwendete Sinterparameter.....	32
Abbildung 11: Gesinterte Prüfkörper in Sinterschale.....	32
Abbildung 12: Randomisierte Gruppeneinteilung.....	33
Abbildung 13: Alterung im Autoklaven.....	36
Abbildung 14: Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegeprüfung.....	38
Abbildung 15: Kontaktwinkelmessung: Wassertropfen auf einem Prüfkörper mit eingezeichneten Messlinien.....	40

Abbildung 16: Messung der Oberflächenrauigkeit mit einem Profilometer....	41
Abbildung 17: XRD: Kontrollgruppe ohne Alterung.....	49
Abbildung 18: XRD: Kontrollgruppe mit Alterung.....	50
Abbildung 19: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlung ohne Alterung.....	51
Abbildung 20: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlung mit Alterung im Kausimulator.....	52
Abbildung 21: XRD: Unterschiedliche Vorbehandlung mit Alterung im Autoklaven.....	53
Abbildung 22: XRD: Vorbehandlung mit 50 µm, verschiedene Alterungsmethoden.....	54
Abbildung 23: XRD: Vorbehandlung mit 105 µm, verschiedene Alterungsmethoden.....	55
Abbildung 24: XRD: Vorbehandlung mit Rocatec Soft, verschiedene Alterungsmethoden.....	56

10 Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Chef, Doktorvater und Direktor der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff bedanken, der mir die Plattform, die Möglichkeit und die Mittel für eine moderne und experimentelle Forschung an der Münchner Zahnklinik zur Verfügung gestellt hat.

Mein besonderer Dank gilt Frau PD Dr. Stawarczyk, die mir die Durchführung der Studie ermöglicht hat. Auf ein offenes Ohr und ein enormes Fachwissen konnte ich mich stets verlassen. Die Betreuung war stets freundschaftlich, motivierend und zuverlässig.

Für die Durchführung der Versuche konnte ich stets auf das Engagement von Frau Eichberger und Dipl.-Ing. Dr. Erdelt vertrauen, die mir Fragen zu den verwendeten Geräten jederzeit detailliert beantworten konnten.

Ich möchte mich auch bei Dr. Keuper und Dr. Berthold von der Geologischen Fakultät der Universität Tübingen bedanken, die mir die Möglichkeit gaben die Phasenumwandlung zu untersuchen. Durch sehr aufschlussreiche und konstruktive Gespräche konnte ich dadurch meinen Wissensstand erweitern.

Auch meinen wunderbaren Kollegen gebührt großer Dank für etliche Diskussionen, Hilfeleistungen und auch Spaß.

Schließlich möchte ich noch meiner Familie danken, ohne die ich nie so weit gekommen wäre. Meine Eltern ermöglichten mir die Ausbildung und das Studium und waren in allen Lebenslagen die verlässlichste Stütze.

Herzlichen Dank an alle!

11 Eidesstattliche Versicherung

Ich, Julian Schulz, geb. am 02.09.1985 in Deggendorf, erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

Einfluss des Korundstrahlens auf die Festigkeitswerte von Zirkonoxid vor und nach unterschiedlichen Alterungsmethoden

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

München, 25.02.2019

Julian Schulz

Ort, Datum

Unterschrift Doktorandin/Doktorand