
Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der

Ludwig-Maximilians-Universität München

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

**Oberflächenmodifikation von Y-TZP mit einer
Natriumhydroxidschmelze**

-

**Einfluss auf Gerüst, Verblendung und die Mikrostruktur der
Oberfläche**

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Florian Steib
aus Freising
2018

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

Berichterstatter: Prof. Dr. med. dent. Florian Beuer

Mitberichterstatter: Prof. Dr. med. Dr. rer. nat. Franz-Xaver Reichl

PD Dr. med. Dr. rer. nat. Harald Mückter

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

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2018

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Literaturübersicht.....	3
2.1	Keramik.....	3
2.1.1	Einteilung der Dentalkeramiken.....	3
2.1.2	Zirkonoxid.....	5
2.1.3	Verblendkeramik für vollkeramische Systeme.....	10
2.2	Verblendfrakturen von vollkeramischem Zahnersatz auf Zirkonoxidbasis und Haftungsmechanismen.....	11
2.3	Oberflächenbehandlung von Zirkonoxid zur Beeinflussung des Verblendkeramikverbunds.....	16
2.3.1	Oberflächenvorbereitung.....	17
2.3.2	Oberflächenvorbehandlung.....	17
2.3.3	Oberflächennachbehandlung.....	24
2.4	Oberflächenmodifikation von Zirkonoxid durch alkalische Schmelzen.....	24
2.4.1	Natriumhydroxid.....	24
2.4.2	Angriff durch alkalische Schmelzen.....	25
2.5	Biegefestigkeit und Verbundprüfung von verblendetem und unverblendetem Zirkonoxid.....	27
2.5.1	Methoden zur Bestimmung der Biegefestigkeit.....	27
2.5.2	Verbundprüfung und Biegefestigkeit von verblendetem Zirkonoxid.....	28
3	Material und Methode.....	32
3.1	Übersicht der Materialien.....	32
3.1.1	Everest ZS.....	32
3.1.2	IPS e.max ceram.....	33
3.1.3	Abstimmung der Materialien.....	33
3.2	Übersicht der Analysen.....	34
3.3	Mechanische Analyse der Oberflächenmodifikation.....	35
3.3.1	Norm der biaxialen Biegeprüfung DIN EN ISO 6872.....	35
3.3.2	Probenverteilung.....	36
3.3.3	Herstellung der KaVo Everest Prüfkörper.....	36
3.3.4	Oberflächenmodifikation der Prüfkörper.....	39
3.3.5	Verblendung der KaVo Everest Prüfkörper.....	41
3.3.6	Durchführung der biaxialen Biegeprüfung.....	43

3.3.7	Berechnungsverfahren für die Biaxiale Biegefestigkeit.....	46
3.3.8	Statistische Auswertung	49
3.4	Qualitative und Quantitative Oberflächencharakterisierung	49
3.4.1	Herstellung der Proben für die Oberflächencharakterisierung.....	49
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	51
3.4.3	Konfokalmikroskopische Untersuchung	52
3.4.4	Rasterkraftmikroskopische Untersuchung	53
4	Ergebnisse	56
4.1	Biaxiale Biegeprüfung	56
4.1.1	Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die maximale Bruchspannung des Zirkonoxids	56
4.1.2	Einfluss der Verblendung auf die maximale Bruchspannung des Zirkonoxids .	58
4.1.3	Einfluss der Oberflächenbehandlung auf das initiale Versagen der Verblendung.	60
4.1.4	Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannungsdifferenz an der Grenzfläche zwischen Zirkonoxid und Verblendung.....	63
4.2	Mikrostruktur der Oberfläche und Rauheitsmessung	64
4.2.1	REM	64
4.2.2	Konfokalmikroskop.....	73
4.2.3	Rasterkraftmikroskop	73
5	Diskussion.....	79
5.1	Methode	79
5.1.1	Herstellung der Proben.....	79
5.1.2	Oberflächenbehandlung	80
5.1.3	Verblendung der Prüfkörper.....	82
5.1.4	Biegeprüfung.....	83
5.1.5	Berechnungsverfahren.....	85
5.1.6	Mikroskopische Analysen	86
5.2	Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Mikrostruktur von Y-TZP und dessen Biegefestigkeit	89
5.2.1	Kontrollgruppe	89
5.2.2	Sandgestrahlte Proben	91
5.2.3	Geätzte Proben	92
5.3	Einfluss der Verblendung auf die Biaxiale Biegeprüfung.....	97
5.4	Auswirkungen der Oberflächenvorbehandlung auf den Verbundkörper	102

6	Zusammenfassung.....	103
7	Literaturverzeichnis	105
8	Anhang.....	114
8.1	Abbildungsverzeichnis	114
8.2	Tabellenverzeichnis	117
8.3	Formelverzeichnis	119
8.4	Abkürzungsverzeichnis	120
8.5	Materialliste	122
8.6	Werte der biaxialen Biegeprüfung.....	123
9	Danksagung.....	129

1 Einleitung

Hervorragende Ästhetik und Biokompatibilität haben der Vollkeramik in den 1980er Jahren die Tür in den dentalen Alltag geöffnet. [100] Dank hochfester Zirkonoxidgerüste könnten in Zukunft vollkeramische Brücken sogar eine Alternative zum Goldstandard mit Metallgerüst werden. [130, 153] Doch ein Knackpunkt bleibt aktuell die Verblendung.

Zunehmendes Interesse der Patienten an hoch ästhetischem und biokompatiblen Zahnersatz hat zu einer größeren Nachfrage nach Vollkeramik geführt. [53, 118] Dank intensiver Forschung an dentalen Vollkeramiksystemen [100] und der Einführung neuer Materialklassen konnte der Indikationsbereich erweitert und die Haltbarkeit der verschiedenen vollkeramischen Restaurationen verbessert werden. Zirkonoxid hat sich dabei seit dem Ende der 1990er Jahre aufgrund seiner herausragenden Materialeigenschaften als Gerüstmaterial für metallfreien Zahnersatz etabliert. [118] Dank der hohen mechanischen Stabilität können so auch Seitenzahnbrücken mit bis zu zwei Zwischengliedern realisiert werden. [105]

Sowohl konventionelle wie auch neu entwickelte Silikatkeramiken verfügen hingegen ohne ein entsprechendes Gerüst nur über eine geringe mechanische Stabilität, weshalb der Indikationsbereich auf Veneers, Einzelkronen und für neuere Materialien auf 3-gliedrige Prämolaren- und Frontzahnbrücken begrenzt ist. [105] Durch die Kombination von Zirkonoxid und Silikatkeramik sind ästhetisch hochwertige Restaurationen möglich, die auch im Randbereich nicht durch freiliegende oder durchscheinende Metallränder kompromittiert werden. [66] Ein weiterer Vorteil von Zirkonoxid liegt in der hervorragenden Biokompatibilität, die auf das weitestgehend inerte Verhalten unter klinischen Bedingungen zurückzuführen ist. [118, 154, 160]

Problematisch hingegen sind bisher die adhäsive Befestigung von Zahnersatz aus Zirkonoxid, und die Verblendung von Zirkonoxidgerüsten. [118, 183] Trotz großer Fortschritte bei der Reduzierung der Chippingraten bleibt der Verbund von Zirkonoxid und Verblendung eine Herausforderung. Aktuelle klinische Studien haben die Delamination der Verblendung als häufigsten Grund für Chipping identifiziert. [9, 175]

Die Vorbehandlung der Oberfläche spielt dabei eine große Rolle und könnte dazu beitragen das Risiko einer Delamination zu reduzieren und die Stabilität der verblendeten Restaurationen zu erhöhen. Mit bekannten Vorbehandlungsverfahren wird das Zirkonoxid jedoch zum Teil empfindlich geschwächt. [15]

Das Ziel dieser in-vitro Untersuchung ist es daher, den Einfluss einer neuen Oberflächenbehandlung auf die Biegefestigkeit des Zirkonoxids, sowie auf den Verbund von Zirkonoxid und Verblendung zu bestimmen. Bei diesem neuen Verfahren wird die Oberfläche des Zirkonoxids in einer alkalischen Natriumhydroxidschmelze geätzt. Veränderungen der Oberflächenmorphologie werden qualitativ mit dem Rasterelektronenmikroskop und quantitativ sowohl mittels Konfokalmikroskop als auch mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die mechanischen Parameter werden im biaxialen Biegeversuch ermittelt, der für die Untersuchung der Verbundfestigkeit modifiziert wurde. Als Kontrolle für die statistische Auswertung dienen unverblendete, wie auch unbehandelte und mit niedriger Energie korundgestrahlte Testgruppen.

2 Literaturübersicht

2.1 Keramik

Keramik ist die Bezeichnung für eine heterogene Stoffgruppe. Unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und mechanischen Eigenschaften ermöglichen den Einsatz in den verschiedensten Anwendungsbereichen. Entsprechend weit gefasst ist die Definition die Hennicke 1967 aufstellte und die bis heute Bestand hat: „Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30 % kristallin. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung meist über 800 °C. Gelegentlich geschieht die Formgebung auch bei erhöhter Temperatur oder gar über den Schmelzfluss mit anschließender Kristallisation.“.[76]

Für eine bessere Übersicht wird die Vielzahl der zugehörigen Materialien in der Regel nach verschiedenen Aspekten unterteilt. Die Gliederung kann unter anderem nach Zusammensetzung, Strukturmerkmalen (Gefüge, Porosität), Herstellungsart (Sintern, Pressen, Gießen) und Anwendungsbereich (Gebrauchskeramik, Baukeramik, Technische Keramik) erfolgen. [149, 161]

2.1.1 Einteilung der Dentalkeramiken

Nur ein kleiner Anteil der bekannten Keramiken ist dabei in der Zahnmedizin von Bedeutung. Hier erfolgt meist eine Unterteilung nach ihrem chemischen Aufbau in Silikat- und Oxidkeramiken (Abbildung 1).

Diese Unterscheidung erlaubt aufgrund der Materialeigenschaften zugleich eine grobe Abschätzung der Festigkeiten und der optischen Erscheinungen und hilft somit Verblend- von Gerüstkeramiken zu unterscheiden.

Silikatkeramiken zeichnen sich durch ihre hervorragenden ästhetischen Eigenschaften aus, wohingegen Oxidkeramiken eine deutlich höhere mechanische Stabilität besitzen. Aus diesem Grund werden die beiden Materialklassen meist als Verblend- und Gerüstmaterial kombiniert. [105, 148, 149]

Neuere Materialien weichen diese Einteilung zunehmend auf. Zirkonoxid auf der einen Seite wird transparenter und verliert damit an Festigkeit (z.B. KATANA™ Zirconia UHT, Kuraray). Neue Glaskeramiken auf der anderen Seite haben einen höheren Zirkonoxidanteil, und nehmen an Festigkeit zu (z.B. Vita Suprinity, Vita). [188]

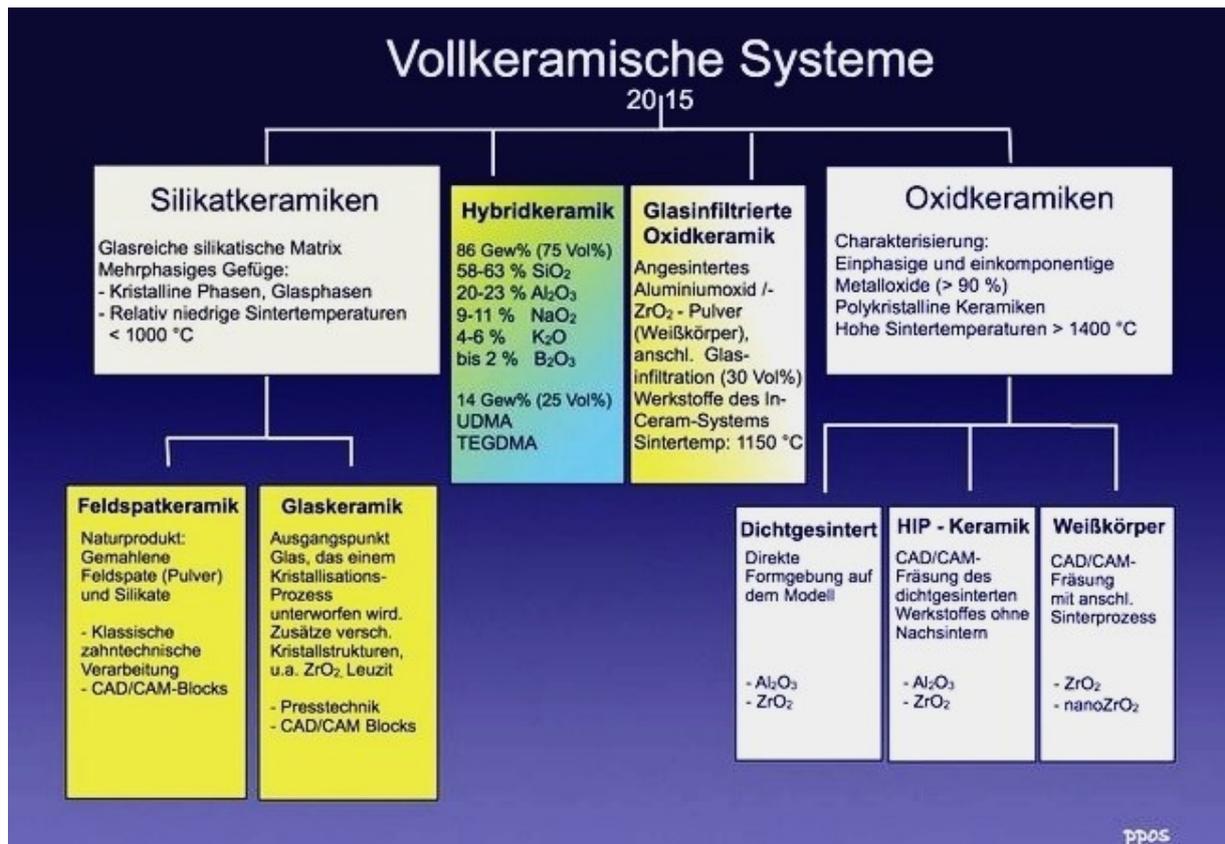


Abbildung 1: Einteilung der Dentalkeramiken nach ihrem chemischen Aufbau (aus [148])

Aufgrund des Anteils der aus Siliziumoxid bestehenden Glasphase können sowohl die optischen Eigenschaften als auch das unterschiedliche Verhalten der Keramiken bei der Oberflächenbehandlung (Kapitel 2.3.2) voneinander abgegrenzt werden.

- Keramiken mit Glasphase: konventionelle Feldspatkeramiken, Glaskeramiken mit gezielter Kristallisation und glasinfiltrierte Oxidkeramiken [150]
- Keramiken ohne Glasphase: Oxidkeramiken (polykristallin) [122]

Eine Dentalkeramik ist dann hochstabil, wenn sie einen hohen Kristallgehalt, eine dichte und homogene Partikelverteilung und einen festen Verbund zwischen Kristallen und Glasmatrix aufweist. Wenn der Kristallgehalt steigt, sinkt jedoch die Transluzenz. Somit lässt sich festhalten, dass eine Zunahme an Festigkeit zu einem Verlust an Transluzenz und dadurch zu ästhetischen Einbußen führt. [149]

Die Einführung der polykristallinen Oxidkeramiken (Zirkonoxid, Aluminiumoxid) ist eng mit der Entwicklung der CAD/CAM-Technik verknüpft. [2] Erst die subtraktive Bearbeitung durch Ausschleifen aus einem vorgefertigten Block (Abbildung 2) ermöglichte die Verwendung dieser Materialien in der restaurativen Zahnheilkunde. Oxidkeramiken sind aufgrund ihrer kristallinen Struktur opaker aber auch stabiler als Silikatkeramiken, weshalb

sie überwiegend als Gerüstwerkstoff für die Herstellung von Vollkronen und Brücken eingesetzt werden. [149]



Abbildung 2: Zirkonoxid-Blank (KaVo Everest ZS) zur maschinellen Bearbeitung

Einen wesentlichen Unterschied macht die Glasphase auch bei der Oberflächenbehandlung, da sie mit Flusssäure herausgelöst werden kann. Das resultierende mikroretentive Relief ermöglicht bei Glaskeramiken einen hervorragenden adhäsiven Verbund. Aufgrund der fehlenden Glasphase ist dies bei den Oxidkeramiken nicht möglich. [183]

In Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 werden Zirkonoxid und eine darauf abgestimmte Verblendkeramik als Vertreter der beiden Materialgruppen näher betrachtet.

2.1.2 Zirkonoxid

2.1.2.1 Nomenklatur und Herkunft

Zirkonoxid ist die technisch wichtigste Verbindungen des Zirkoniums und der wichtigste Vertreter der Oxidkeramiken im dentalen Bereich. Chemisch korrekt ist die Bezeichnung Zirkonium-di-oxid, oder in der Summenformal ausgedrückt ZrO_2 . Jedoch hat sich die vereinfachte Bezeichnung Zirkonoxid im dentalen Sprachgebrauch etabliert. [54, 184] Die Begriffe Zirkon und Zirkonium werden fälschlicherweise oft synonym verwendet. Diese bezeichnen jedoch chemisch verschiedene Stoffe.

Zirkonium ist der Name des Elements mit dem chemischen Zeichen Zr, ein weiches, silbrig glänzendes Übergangs-Metall aus der Titangruppe. [184] Es wurde 1789 von Martin Heinrich Klaproth entdeckt und nach dem Mineral Zirkon benannt. [5]

Zirkon bezeichnet das natürlich vorkommende Silikat des Zirkoniums mit der Summenformel $ZrSiO_4$. Dieser sogenannte Zirkonsand kommt in der Erdkruste deutlich häufiger vor als der Baddeleyit [155, 161] (96-99 % ZrO_2 -Gehalt [184]), das natürliche Mineral des Zirkonoxids. Aus diesem Grund dient meist Zirkonsand als Ausgangsstoff für die Zirkonoxidherstellung. [184] Für sehr reines Zirkonoxid, wie es in der Medizintechnik benötigt wird, wird der Zirkon mittels geschmolzenen Natriumhydroxids aufgeschlossen oder unter Anwesenheit von Kohle

chloriert und durch Cofällung mit einer Yttriumverbindung zu stabilisiertem Zirkonoxid verarbeitet. [110]

2.1.2.2 Charakterisierung von Zirkonoxidkeramik für dentale Anwendung

Zirkonoxid ist eine weiße, chemisch, thermisch und mechanisch stabile Verbindung des Zirkoniums. Es entspricht jedoch noch nicht endgültig der im Dentalbereich verwendeten Keramik. Hier kommt das ZrO_2 als Eutektoid mit Y_2O_3 zum Einsatz. [155]

Reines Zirkonoxid liegt je nach Temperatur in einer von drei unterschiedlichen Strukturmodifikationen vor (Tabelle 1). [25, 161]

Kristallstruktur	kubisch	tetragonal	monoklin (Baddeleyit)
Stabilitätsbereich °C	2370 - 2706	1170 – 2370	bis 1170 (m→t) ab 950 (t→m)

Tabelle 1: Phasenumwandlung von reinem ZrO_2 ohne Dotierungsstoffe nach Temperaturbereich. (nach [161, 184])

In der monoklinen Konformation, in der Zirkonoxid bei Raumtemperatur normalerweise vorliegt besitzt es nur eine geringe Festigkeit. Die Keramik erfährt beim Abkühlen durch die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase eine Volumenzunahme von 3 - 5 %, oder nach anderen Quellen bis zu 8 % [161], wodurch sich in reinem Zirkonoxid Risse bilden und es zu einer Zerstörung des Bauteils kommt. [184]

Durch die Beimengung von verschiedenen Oxiden, wie CaO , MgO , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , kann ZrO_2 auch bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase stabilisiert werden. [155, 161]

Abhängig von der Art der Stabilisierung und dem verwendeten Stabilisator unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften der Materialien. [110] Von Bedeutung sind überwiegend die PSZ - (Partially Stabilized Zirconia) und TZP - (Tetragonal Zirconia Polycrystals) Modifikationen [161], wobei im dentalen Gebrauch hauptsächlich Yttrium-stabilisierte Materialien (Y-TZP) zum Einsatz kommen. [17, 105]

Aufgrund der sogenannten Umwandlungsverstärkung (engl.: transformation toughening) widerstehen Y-TZP Keramiken deutlich höheren mechanischen Belastungen. Die gesteigerte Festigkeit und Bruchzähigkeit wird im Wesentlichen durch die Volumenzunahme bei der t/m-Umwandlung hervorgerufen. Bei Risswachstum findet in der Zone um den Riss herum eine Phasenumwandlung statt. Die Aktivierungsenergie zur Umwandlung der metastabilen tetragonalen Phase in die monokline Phase wird durch die hohe mechanische Spannung an der

Risspitze geliefert. Diese sogenannte Umwandlungszone steht aufgrund der Volumenzunahme unter Druckspannung, und verhindert so ein Fortschreiten des Risswachstums (Abbildung 3). [161]

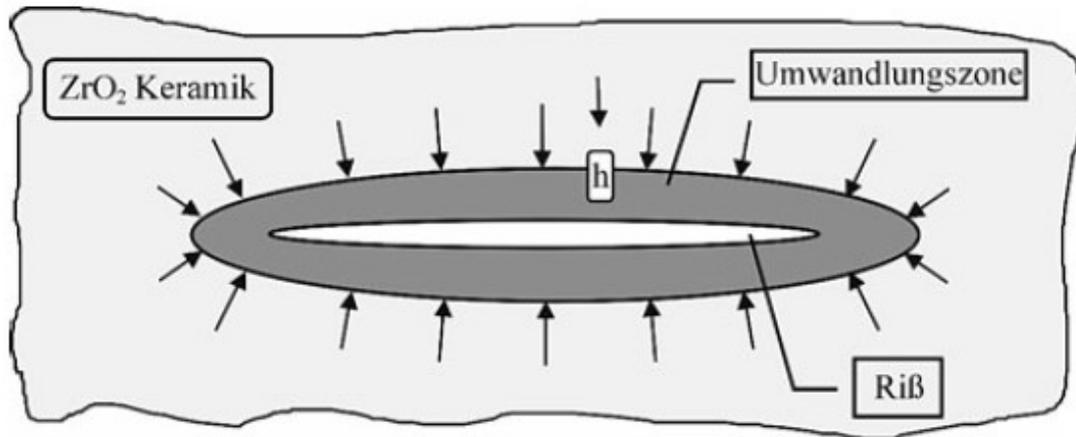


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Risses. Die in der Matrix induzierten inneren Spannungen setzen die Umwandlungszone unter Druckspannungen und hemmen das Risswachstum. [161]

Doch die Phasenumwandlung findet nicht nur im Inneren der Keramik statt. Beim Abkühlen nach dem Sintern transformieren die oberflächennahen Zirkonoxidteilchen in die monokline Phase. Die sich entwickelnde Druckspannung kann durch eine Bearbeitung der Oberfläche wiederum auf tiefere Bereiche ausgedehnt werden. [184] Durch Schleifen und Polieren können Schäden an der Oberfläche und Mikrorisse in der Keramik induziert werden. [49] Aus diesem Grund sollte die Oberfläche eines gesinterten Zirkonoxidbauteils wenn möglich nicht mehr bearbeitet werden. Falls dies trotzdem notwendig wird sollte dies äußerst schonend mit feinkörnigen Instrumenten (Diamantkorngröße $< 30 \mu\text{m}$), geringem Anpressdruck und unter Wasserkühlung erfolgen. Für die trockene Bearbeitung sind nur speziell dafür vorgesehene Schleifkörper für Zirkonoxid zu verwenden. [104]

Die Eigenschaften des Zirkonoxids können außerdem durch weitere Beimengungen und die Steuerung der Korngröße beeinflusst werden. Geringe Zusätze von Aluminiumoxid reduzieren die Korrosion im feuchten Milieu (low temperature degradation, LTD) der Mundhöhle [184] ebenso wie ein höherer Stabilisatorgehalt und kleine Korngrößen [45, 46] Bei Korngrößen von $\leq 0,6 \mu\text{m}$, wird zudem die t/m-Umwandlung gehemmt [184], weshalb die Biegefestigkeit bei kleineren Korngrößen zunimmt [137].

Das Gefüge von Y-TZP-Keramiken besteht daher nahezu vollständig aus metastabilen t-Körnern mit einer Größe von $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$. Der Yttriumoxid-Gehalt beträgt dabei $2,5 - 3,5 \text{ Mol-\%}$ [161], was einem Massenanteil von etwa 5% entspricht. [30]

Zwischen Yttriumoxid-Gehalt, mechanischer Stabilität und Alterungsbeständigkeit besteht folgender Zusammenhang: Je höher der Anteil an Y_2O_3 , desto besser ist das Verhalten gegenüber der LTD (low temperature degradation). Da durch den höheren Stabilisatoranteil die t-m-Transformation reduziert wird, verschlechtern sich hiermit jedoch die mechanischen Eigenschaften der Keramik. [46]

Wie bereits erwähnt besteht stabilisiertes Zirkonoxid aus metastabilen t-Körnern und ist in seiner Struktur polykristallin. [184] Auch wenn es von der Klassifikation her zu den Keramiken ohne Glasphase zählt, findet sich selbst bei hochreinen Materialien an den Korngrenzen stets ein geringer Anteil an SiO_2 -haltiger Glasphase. [161]

Tabelle 2 fasst die Materialeigenschaften von Y-TZP zusammen und zeigt die aufgrund seiner beschriebenen Struktur überragenden mechanischen Eigenschaften:

	Y-TZP allgemein [156], [65]	Kavo Everest ZS [30]	Einheit
Biegefestigkeit	900-1200	1200	[MPa]
Dichte	5,95-6,05	6,05	[g/cm ³]
E-Modul	140-200	210	[GPa]
Bruchzähigkeit	5-10	8	[MPa√m]
Weibullmodul	15 – 25	21	[1]
Härte	1300	1200	[HV10]
Wärmeausdehnungskoeffizient	10-11	10,48	[20-800°C / 10 ⁻⁶ K ⁻¹]
Wärmeleitkoeffizient	2-3	k.A.	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
Schmelzpunkt	2680	k.A.	[°C]
Gesamtporosität	0,1-6,05	k.A.	[Vol.-%]
Offene Porosität	0	0	[Vol.-%]

Tabelle 2: Mechanische Kennwerte von Zirkonoxid (Y-TZP)

Zirkonoxid wird neben seinen herausragenden mechanischen Eigenschaften vor Allem wegen seiner guten chemischen Beständigkeit für die Anwendung im technischen und chemischen Bereich geschätzt. Y-TZP-Werkstoffe sind bei Raumtemperatur gegenüber Laugen und Säuren gut beständig. Dennoch ist auch dieses Material nicht völlig inert und kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen durch verschiedene Stoffe angegriffen oder gelöst werden. [156]

2.1.2.3 Angriff der keramischen Oberfläche durch wässrige Systeme

Analog zu den Metallen hat sich für Keramiken ebenfalls der Begriff Korrosion etabliert. Nach DIN 50900 versteht man unter Korrosion „die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zur Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann“. [165] Obwohl Korrosion sowohl durch flüssige, gasförmige als auch feste Medien möglich ist, soll hier im Wesentlichen auf den Einfluss flüssiger Stoffe und weiter unten speziell auf die Korrosion durch geschmolzene Alkalien im Rahmen der Oberflächenmodifikation (s. Kapitel 2.4) eingegangen werden.

Angriffspunkt für die Korrosion sind oft Poren oder Korngrenzen. Speziell an letzteren wird das Voranschreiten durch dort angereicherte Verunreinigungen oder Glasphase begünstigt. Das SiO_2 der Glasphase, ist besonders anfällig für eine Spaltung durch Hydrolyse und begünstigt so bereits im ppm-Bereich eine durch Korngrenzentransport voranschreitende Korrosion. [128, 161] Durch die Auflösung der interkristallinen Struktur können einzelne Körner herausbrechen und es kommt langfristig zur vollständigen Zerstörung der Keramik (Abbildung 4). Die mechanischen Eigenschaften können jedoch bereits dramatisch reduziert sein, noch bevor makroskopisch Veränderungen sichtbar werden. [128]

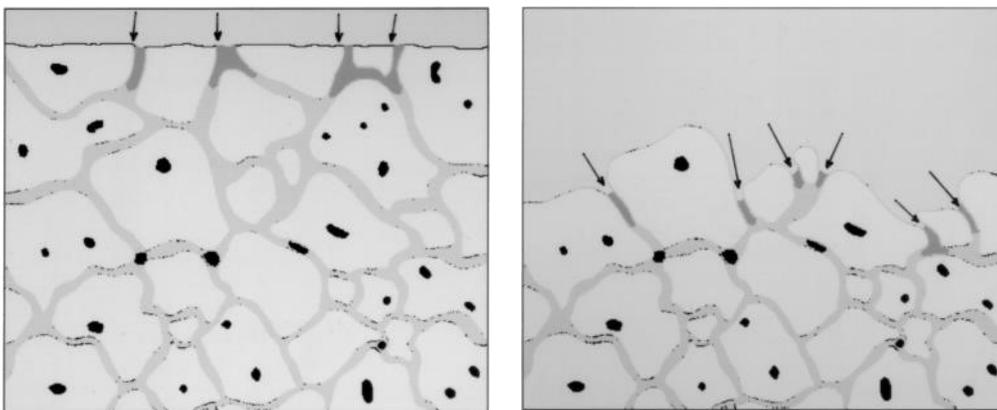


Abbildung 4 a und b: Modell der interkristallinen Korrosion zu Beginn (a) und nach längerem Fortschritt (b)

Wird eine TZP Keramik durch Wasser angegriffen ist speziell im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 300 °C aufgrund einer Phasenumwandlung von tetragonal nach monoklin mit Rissbildung an der Oberfläche und einem deutlichen Verlust der Stabilität zu rechnen. Dieser destabilisierende Effekt tritt mit geringerer Geschwindigkeit bereits bei Raumtemperatur auf und ist auf eine martensitische Umwandlung von tetragonal nach monoklin zurückzuführen. Dieser temperaturunabhängige und diffusionslose Vorgang führt aufgrund einer Penetration des Kristallgitters und Besetzung vakanter Gitterplätze durch den aus dem Wasser stammenden Sauerstoff zu internen Spannungen, die die Umwandlung auslösen. [46, 161]

Durch Verringerung der Korngröße, Beimengung von Al_2O_3 oder Erhöhung des Stabilisatorgehalts kann dieser Effekt, der an der Oberfläche beginnt und sich in die Tiefe fortsetzt, verringert werden. [46, 161]

Weiterhin sind Y-TZP-Werkstoffe bei Raumtemperatur gegenüber Säuren, wie 4%-ige Essigsäure und Ringer-Lösung, gut beständig. [184] Wird die Essigsäure jedoch auf ca. $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, reduziert dies die Biegefestigkeit [55, 114] und führt zu einer Zunahme der monoklinen Phase. [55] Da von Kvam et al. kein Gewichtsverlust oder die Lösung von Bestandteilen des Zirkonoxids nachgewiesen werden konnte [114], ist der destabilisierende Effekt eher auf die LTD und einen pH-Wert abhängigen Lösungsprozess von Y_2O_3 zurückzuführen [156, 185], welches sich bei $\text{pH} < 6$ zu lösen beginnt. [110]

Alkalische Lösungen, wie wässriges NaOH, führen im Vergleich zu sauren Lösungen zu einer geringeren Abnahme der Biegefestigkeit, was mit dem Stabilisatorgehalt nach dem korrosiven Angriff korreliert. [185]

Weitere chemische Agenzien werden in den Kapiteln 2.3.2.4 und 2.4.2 besprochen.

2.1.3 Verblendkeramik für vollkeramische Systeme

Zirkonoxid ist aufgrund seiner kristallinen Struktur ein sehr opakes Material. [105] Daher ist es mit diesem Material alleine nur schwer möglich den natürlichen Zahn in all seinen Facetten zu imitieren. Zwar ist durch die Einführung transluzenter Zirkonoxidmaterialien inzwischen eine vollanatomische Gestaltung mit verbesserter Ästhetik möglich [140], jedoch liegen hierzu noch keine klinischen Langzeitergebnisse vor (PubMed Suche: „full contour zirconia“ vom 26.10.2015). Aus diesem Grund wird Zirkonoxid in der Regel als Gerüstmaterial eingesetzt und wie bei der klassischen Vita-Metall-Keramik-Krone (VMK) mit einer Silikatkeramik in der Schlickertechnik verblendet. Alternativ kann das Gerüst überpresst oder als Sinterverbundkrone mit einer gefrästen Verblendung verlötet werden. [32, 105]

Geschichtete und gepresste Silikatkeramiken bestehen im Regelfall aus einer amorphen und daher transparenten Glasphase, in die kristalline Partikel fein verteilt eingelagert sind. Durch die Lichtstreuung an den Kristallen kommt es zu einer Trübung der transparenten Glasphase. [105] Die Farbwirkung der Keramik wird durch die Beimengung von Oxiden verschiedener Metalle, wie Kobalt, Chrom, Eisen, oder Titan gesteuert. [125] Durch die Lichtbrechung an diesen Teilchen können aufgrund von Fluoreszenz und Opaleszenz die Farbnuancen des natürlichen Zahnes wiedergegeben werden. Die kristalline Phase sorgt weiterhin für die Standfestigkeit des Schlickers beim Brennen (Sintern), dient zudem der

Steuerung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) und bestimmt die mechanischen Eigenschaften. [105]

Neben den mechanischen Beanspruchungen müssen Verblendkeramiken, den korrosiven Vorgängen im feuchten Milieu der Mundhöhle, sowie den auftretenden Temperaturwechseln standhalten und sollten ein ähnliches Abrasionsverhalten wie der natürliche Schmelz aufweisen. [61, 77, 89]

Die Verblendung von vollkeramischem Zahnersatz erfolgt mit speziellen Keramikmassen die für diesen Zweck optimiert wurden. Der wichtigste Unterschied zu Verblendmassen für metallkeramische Systeme liegt im WAK. Dieser ist im Vergleich zu Verblendmassen für Metalllegierungen deutlich niedriger [56].

2.2 Verblendfrakturen von vollkeramischem Zahnersatz auf Zirkonoxidbasis und Haftungsmechanismen

Die Entwicklung vollkeramischer Systeme aus hochfester Gerüstkeramik und ästhetisch ansprechender Verblendkeramik ist eine Geschichte voller Missverständnisse. Anfänglich traten hohe Chippingraten von bis zu 50 % auf, denn die Verblendung im vollkeramischen Bereich wurde analog zu den Erfahrungen und mit Materialien aus der Metallkeramik durchgeführt. [147]

Die Verwendung des Begriffs Chipping ist dabei uneinheitlich. Hiermit kann sowohl ein kohäsives Versagen der Verblendkeramik, als auch ein adhäsives Versagen des Verbunds von Gerüst- und Verblendkeramik gemeint sein. [147] Konsequenter wäre die von Aboushelib et al. verwendete Unterscheidung in Chipping für ein kohäsives Versagensmuster und Delamination für ein eine Defektursache am Interface zwischen Gerüst und Verblendung. [9]

Klinische Studien, die den Frakturmodus näher untersuchten, fanden eine Delamination als häufigsten Fehler. [9, 175] Eine Unterscheidung anhand fraktographischer Kriterien wie in diesen Studien wird im klinischen Bereich jedoch oft nicht durchgeführt, da die Frakturursache und der Rissursprung meist nur anhand Replikas der Restaurationen unter dem REM identifiziert werden können. [164] Eine rein makroskopische Beurteilung der Bruchflächen genügt hier nicht den Anforderungen. [22] Im klinischen Sprachgebrauch wird der Begriff Chipping daher entgegen der Einteilung von Aboushelib et al. häufig synonym für Abplatzungen jedweder Art verwendet.

Die Datenlage zu den Chippingraten auf Zirkonoxid ist als mäßig zu beurteilen, da wie Raigrodski et al. feststellten, die Zahl der vorhandenen Studien ebenso gering ist, wie deren

Fallzahlen. Auch liegen häufig relativ kurze Beobachtungszeiträume vor. Zudem ist das Studiendesign uneinheitlich und es liegen keine klaren Kriterien für die exakte Beurteilung des Ausmaßes vor. Daher war es nicht möglich, die Daten eines systematischen Reviews von 2012 statistisch aufzuarbeiten. Von den Autoren konnte weiterhin nur eine randomisierte, kontrollierte, klinische Studie identifiziert werden. [153] Die größere Zahl an nachuntersuchten Studien in den Meta-Analysen von Sailer und Pjeturrson et al. dürfte also auf weniger strenge Einschlusskriterien, die auch retrospektive Studien umfassen, und neuere Studien zurückzuführen sein. Diese fanden bei verblendeten Einzelkronen aus Zirkonoxid nach 5 Jahren in 3,1 % der Fällen Chipping, was etwa 20 % mehr als bei Metallkeramik Kronen entspricht. Bei Brücken aus Zirkonoxid hingegen fanden sie nach 5 Jahren ca. 20 % Chipping kleineren und 15 % größeren Ausmaßes, was fast dreimal so viel ist, wie bei Brücken mit Metallgerüst. [146, 159]

Unabhängig vom Ausmaß und der genauen Lokalisation tritt in der überwiegenden Mehrzahl der klinischen Studien Chipping auf. [194] Die Zahlen bei den handverblendeten Restaurationen schwanken dabei stark von 0 % [132] über ca. 33 % [115, 158] bis hin zu 50 % [147]. Dies macht deutlich, dass Verblendfrakturen und Abplatzungen ein Problem vollkeramischer Restaurationen darstellen. Die Entwicklung abgestimmter Keramikmassen und die inzwischen erfolgte Anpassung der Arbeitsabläufe könnte eine nachhaltige Verbesserung bedeuten. [75, 153] Im klinischen Alltag mag dieser Effekt zum Tragen kommen, allerdings liegen noch keine systematischen Übersichtsarbeiten oder Metaanalysen vor, die dies belegen.

Die verschiedenen Frakturmodi und Ursachen, die in-vitro und in-vivo zu einem Versagen der Verblendung führen können, sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Konusriss, mit sich vom Prüfstempel in die Tiefe ausbreitenden Rissen, tritt nur bei Laboruntersuchungen auf. Ringspannungen dagegen finden sich nur im klinischen Kontext.

Fehlertyp	Frakturursache
Konusriss	<ol style="list-style-type: none"> 1. kleinflächiger Kontakt mit einem harten, spitzen Prüfstempel 2. anhaltende, zunehmende Last 3. Überbelastung der Verblendkeramik
Abchippen der Verblendung	<ol style="list-style-type: none"> 1. Defekte an der Oberfläche 2. Einwirkung eines harten Gegenstands 3. ungenügende Gerüstunterstützung 4. Überlastung und Ermüdung
Delamination der Verblendung	<ol style="list-style-type: none"> 1. geringe Haftkraft und Bruchzähigkeit zwischen Gerüst und Verblendung 2. unsachgemäße Bearbeitung der Gerüstoberfläche 3. t-m Transformation und Erhebungen an der Oberfläche 4. Biegung des Gerüsts 5. Defekte an der Schnittstelle von Gerüst und Verblendung 6. unsachgemäßes Auftragen und Sintern des Liners 7. Wärmespannung/thermale Vorspannung
Radialriss	<ol style="list-style-type: none"> 1. Defekte vom Aufpassen auf der Gerüstinnenseite 2. Überbelastung eines dünnen Gerüsts 3. Defekte vom CAD/CAM-Prozess
Versagen wegen auftretender Ringspannungen	<ol style="list-style-type: none"> 1. Vorzeitiger Kontakt der Gerüstinnenfläche mit dem Pfeilerzahn 2. Biegung der axialen Wände unter Last 3. Mangelhafte Passung und schlechtes Design 4. Schwache und dünne Ränder
Bruch des Verbinders	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ungenügende Dimensionierung 2. Verblendkeramik in der Zugzone 3. Extraaxiale Belastung wegen einer Position außerhalb des Zahnbogens 4. Beschädigung der Oberfläche 5. Herstellungsfehler

Tabelle 3: Fehlertypen von Verblendfrakturen auf Grundlage einer fraktographischen Analyse. (nach [9])

Zur Vermeidung kohäsiver Frakturen haben sich unter den oben genannten Punkten die Folgenden als essentiell bei der Herstellung erwiesen: Neben einer ausreichenden Wandstärken der Gerüstkeramik [20] kann das Risiko von Abplatzungen durch eine anatoform reduzierte Konstruktion der Gerüstkeramik weiter gesenkt werden. [91, 153, 184] Durch eine gezielte Unterstützung belasteter Bereiche lässt sich so eine gleichmäßige Schichtstärke der Verblendung von 0,7 bis maximal 1,5 mm sicherstellen. [105] Einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Zahl der kohäsiven Frakturen hat auch die korrekte Einstellung der Okklusion und eine abschließende Hochglanzpolitur. [104, 134, 147]

Im Folgenden wird nur die Delamination weiter betrachtet. Veränderungen an der Schnittstelle zwischen Gerüst und Verblendung können einen Riss in diesem Bereich auslösen

und sich so auf den Verbund auswirken. Bei allen anderen Versagensmustern findet sich die Ursache, wie in Tabelle 3 dargelegt, nicht am Interface. [9]

Einer der wichtigsten Punkte, um eine Delamination zu vermeiden, ist die Abstimmung des WAK von Gerüst- und Verblendkeramik. Die unterschiedliche Ausdehnung der Keramiken führt sonst zu starken inneren Spannungen in der Verblendung und am Interface, wodurch das Chipping-Risiko ansteigt. [70, 93, 147]

Der WAK der Verblendmasse sollte nach Kappert et al. ca. 5 – 10 % unter dem des Gerüstmaterials liegen. [94] Diese für Metallkeramik entwickelte Richtlinie beruht auf der Tatsache, dass Keramiken Druckspannungen gut widerstehen können, aber empfindlich auf Zugspannungen reagieren und kleine Defekte zuge drückt werden. [61] Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Unterschied im WAK von Gerüst- und Verblendkeramiken so gering wie möglich sein sollte. [8, 59]

Die Diskrepanz dieser Richtlinien könnte auf das unterschiedliche Verhalten von duktilen Metallen und spröden Gerüstkeramiken zurückzuführen sein. Bei der von Kappert für Metallkeramik entwickelten Richtlinie ist es denkbar, dass in diesem System durch elastische und plastische Deformation ein Teil der Spannungen der Verblendung aufgenommen wird, was bei Zirkonoxid nicht möglich ist. [61] Kelly et al. zeigten, dass ca. drei Viertel der Frakturen von der Grenzschicht zwischen Verblendung und Gerüst ausgingen und nahmen als Ursache unter Anderem die Differenz im E-Modul der verschiedenen Keramiken an. [99, 101]

Des Weiteren wird der Verbund von der Schichtung der Verblendung beeinflusst. Sowohl ein Liner wie auch ein Wash-Brand mit Dentinmasse können die Scherverbundfestigkeit steigern. [184] Laut Hersteller ist im verwendeten System der ZirLiner von entscheidender Bedeutung für den Verbund zwischen Verblendkeramik und Zirkonoxidgerüst. Er muss immer vor der eigentlichen Verblendung aufgetragen und gebrannt werden. Ein Verzicht auf den Liner könne zu Rissen und Abplatzungen der Verblendung führen. [87] Auch Giordano et al. kamen zu dem Ergebnis, dass die Scherverbundfestigkeit durch Auftrag eines Liners verbessert wird. [67] Dies steht allerdings im Widerspruch zu aktuellen Studienergebnissen, die eine Abnahme der Verbundfestigkeit zwischen Zirkonoxidgerüst und Verblendung mit IPS e.max bei Verwendung des Liners zeigen konnten. [192] Eine weitere Studie zeigte, dass die Linerapplikation keinen Einfluss auf die Mikrozugfestigkeit zwischen KaVo Everest und e.max ZirPress hat. [73] Die Frage ob ein Liner den Verbund positiv oder

negativ beeinflusst, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden und ist daher nicht pauschal für verschiedene Materialien und Kombinationen zu beantworten.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Brandführung. Hier kann es sein, dass die Herstellerangaben aufgrund massiver Gerüste und der im Vergleich zu Metallen schlechten Wärmeleitung des Gerüstmaterials angepasst werden müssen. [171] Dies kann durch eine reduzierte Aufheizrate, verlängerte Verschlusszeit und erhöhte Temperatur kompensiert werden. Eine Langzeitabkühlung hilft Wärmespannungen in der Verblendung zu vermeiden [26, 104, 177], was sich stärker auf den Verbund auswirkt als eine korrekte Aufheizphase. [173] Wird der WAK von Zirkonoxid und Verblendung angenähert, so tritt der Effekt der Langzeitabkühlung in den Hintergrund. [27, 111]

Die Zeit, die dem Verbundkörper zum Abbau von Spannungen zur Verfügung steht, kann auch durch eine höhere Anzahl an Bränden erreicht werden. Bei drei bis fünf Zyklen mit dünneren Schichten gewinnt der Verbund im Vergleich zu wenigen dicken Schichten an Festigkeit. [187]

Als wesentlicher Faktor für den Verbund konnten Aboushelib et al. auch die Art der Vorbehandlung und die daraus resultierende Kristallstruktur an der Oberfläche identifizieren. [15] Die Benetzbarkeit des Zirkonoxids scheint dagegen keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zu haben. Dierkes et al. konnten durch Oberflächenbehandlungen wie Abstrahlen oder eine Plasmabehandlung zwar den Kontaktwinkel deutlich reduzieren, jedoch zeigte sich im Schwickerath-Test kein signifikanter Einfluss auf den Verbund. Als Versagensmuster wurde hier für alle Testgruppen ein kohäsiver Bruch festgestellt. [52] Der grenzflächennahe Bruch der Proben wurde rein visuell beurteilt und nicht genauer nachuntersucht. Dies passt zu den Ergebnissen von Liu et al., die in-vitro unabhängig von der Oberflächenbehandlung ein gemischt adhäsiv-kohäsives Versagen fanden. [119]

Der Einfluss der verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen auf den Verbund wird in Kapitel 2.3.2 näher betrachtet.

Aufgrund theoretischer Überlegungen und der Tatsache, dass Verblendmassen auch auf polierten Zirkonoxidflächen haften, schließen verschiedene Autoren auf eine chemische Anbindung. [18, 180] Wang et al. fanden jedoch bei einer EDX-Analyse der Bruchflächen keine Rückstände der Verblendkeramik auf exponierten Zirkonoxidflächen, weshalb sie annehmen, dass kein chemischer Verbund zustande kommt. [191] Durand et al. und vorhergehende Studien fanden dagegen eine Interdiffusionszone. Abhängig von der

Temperatur und der Brenndauer diffundieren Zr- und Si-Oxide unterschiedlich weit in das jeweils andere Material ein. [11, 53, 98] Es ist noch unklar, ob und wie sich diese Diffusionszone auf den Verbund auswirkt. [53] Liu et al. schlussfolgern aus der derzeitigen Studienlage, dass trotz des Nachweises der Diffusion und einzelner anderen Vermutungen kein chemischer Verbund zwischen Zirkonoxid und Verblendkeramik zustande kommt. [118]

2.3 Oberflächenbehandlung von Zirkonoxid zur Beeinflussung des Verblendkeramikverbunds

Wie bereits erwähnt wird der Verbund zwischen Verblendung und Zirkonoxidgerüst auch von der Oberflächenbehandlung beeinflusst. Diese wiederum wirkt sich auf die Stabilität des Zirkonoxids an sich aus, weshalb eine Schädigung bei diesem Arbeitsschritt unbedingt vermieden werden sollte [72].

Verschiedene Oberflächenbehandlungen finden neben der Vorbereitung für die keramische Verblendung auch bei der Vorbehandlung zur adhäsiven Befestigung Anwendung. Einen allgemeinen Überblick und eine Gliederung der Vorbehandlung aus der Klebtechnik gibt Abbildung 5. Diese lässt sich auch auf die Verblendung mit aufgesinterten keramischen Massen übertragen.

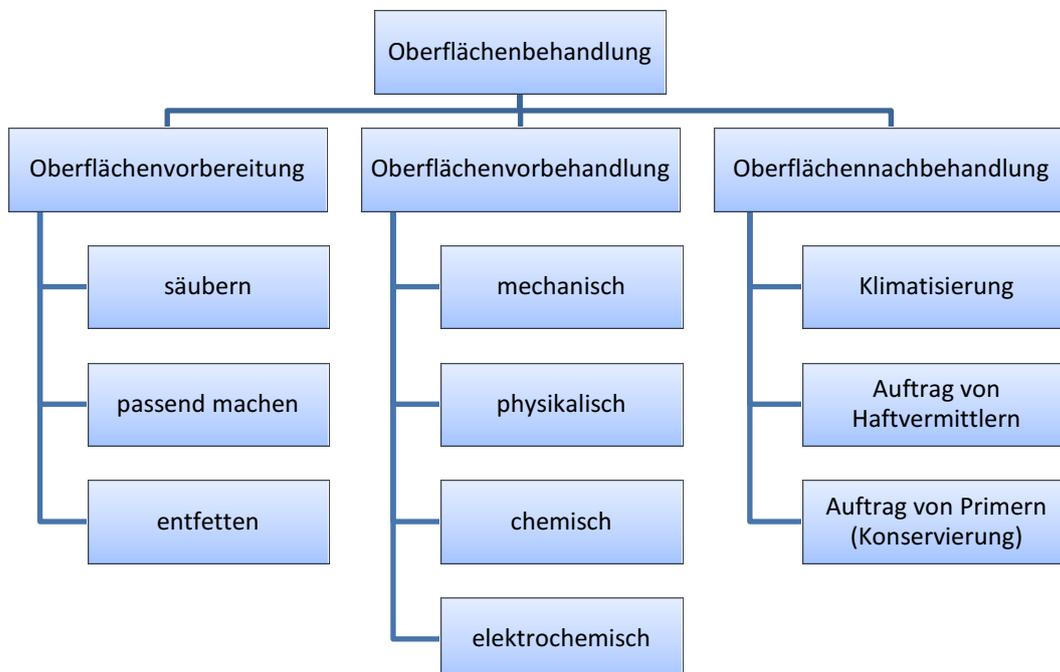


Abbildung 5: Verfahren der Oberflächenbehandlung. (nach [72])

Durch die Behandlung des Zirkonoxidgerüsts soll die Oberfläche gereinigt und im mikroskopischen Bereich aufgeraut werden, eine hohe Oberflächenenergie begünstigt und

somit die Benetzbarkeit gesteigert werden, um dadurch den Verbund und dessen Dauerfestigkeit zu verbessern. [184, 191]

2.3.1 Oberflächenvorbereitung

Die Oberflächenvorbereitung beschreibt die Reinigung und Entfettung des Gerüsts und wird mitunter nach der Oberflächenvorbehandlung wiederholt. Hierzu eignen sich die Reinigung im Ultraschallbad und das Dampfstrahlen. [105, 147, 184]

Einen aktuellen Ansatz aus dem Bereich der Oberflächenvorbereitung, die Reinigung mittels Argon-Plasma, untersuchten Canullo et al. Bei anschließender Linerapplikation schwächte dies aber den Verbund im Vergleich zur Kontrollgruppe, die nur abgedampft wurde. Ohne Liner war kein signifikanter Unterschied zwischen den Gruppen feststellbar. [41]

Dies entspricht auch den Ergebnissen der Plasmabehandlung mit Sauerstoff als Prozessgas von Dierkes et al. Sie konnten zwar den Kontaktwinkel von 42° auf 5° deutlich reduzieren und somit die Benetzbarkeit verbessern, im Schwickerath Test zeigte dies jedoch keinen Einfluss auf den Haftverbund ohne Liner. [52]

2.3.2 Oberflächenvorbehandlung

Der größte Fokus bei der Oberflächenbehandlung lag bisher auf der Vorbehandlung und hier speziell bei den mechanischen Verfahren wie Sandstrahlen [47, 60, 113, 157, 191], Schleifen und Polieren [69, 107, 113]. Daneben wurden auch physikalische (Laserbehandlung) [43, 119] und chemische Verfahren (Ätzen) [42, 57] zur Verbesserung des Verbunds von Verblend- und Gerüstkeramik untersucht.

Aboushelib et al. machen deutlich, dass die Oberflächenvorbehandlung einen merklichen Einfluss auf den Verbund zwischen Zirkonoxid und Verblendung hat. [6] Unabhängig von der Art der Vorbehandlung gilt, dass eine Schädigung des Fügeteils vermieden werden sollte. [72] So können mechanische Verfahren, wie Schleifen oder Strahlen durch die Induktion einer Phasenumwandlung an der Oberfläche die mechanischen Eigenschaften von Zirkonoxid negativ beeinflussen. [71, 113] Dies gilt abhängig von der eingesetzten Energie ebenso für die Laserbehandlung. [43, 126] Chemische Modifikationen können das Material durch Lösungs- und Korrosionsprozesse schädigen. [156]

In der Literatur herrscht Uneinigkeit über Art und Umfang der optimalen Oberflächenvorbehandlung. Während Kappert ein Beschleifen der Oberfläche als positiv für den Verbund beschreibt [93], rät Pospiech dies nur wenn nötig zu tun und den Umfang auf ein Minimum zu begrenzen [147]. Gleiches gilt für das Sandstrahlen. [15]

Die Unstimmigkeiten in Bezug auf den Verbund von Zirkonoxid und Verblendkeramiken machen deutlich, warum es aktuell keine generelle Empfehlung zur Vorbehandlung von Zirkonoxidgerüsten gibt. [15]

2.3.2.1 Sandstrahlen

Gemessen an der Zahl der Publikationen zu dieser Methode ist das Sandstrahlen eine der am häufigsten angewendeten Techniken zur Oberflächenvorbehandlung. Dem Folgen im Wesentlichen auch die Hersteller, jedoch reichen deren Empfehlungen von keiner Behandlung über Korundstrahlen mit feinen Partikeln bis hin zu groben Körnern. Sandstrahlen ist zudem ein sehr diffiziler Prozess, der ohne weitere Beschreibung wie den Abstand, die Dauer, den Druck, den Massenstrom, den Winkel oder das verwendete Strahlgut nicht gut reproduzierbar ist. [15, 48]

Einflussfaktoren beim Sandstrahlen (ergänzt nach [15])

- Strahlgut (Art, Hersteller)
- Partikelgröße
- Strahlmittelmenge und Bearbeitungsdauer
- Strahlwinkel
- Abstand Düse zu Oberfläche
- Strahldruck

Ein reproduzierbares Ergebnis ist Voraussetzung für einen nachhaltigen Erfolg der angefertigten Restauration. Es gibt Hinweise, dass an sandgestrahlten Oberflächen Mikrorisse entstehen [47], die die funktionelle Belastbarkeit reduzieren und so zu einem vorzeitigen Versagen der Keramik führen. [52, 183]

Es finden sich sowohl Studien, welche eine Reduzierung der Biegefestigkeit durch das Sandstrahlen belegen [48, 64], als auch jene, die eine Zunahme verzeichnen [34, 48, 64, 113]. Das Ergebnis hängt dabei unter anderem vom Anteil der monoklinen Phase an der Oberfläche ab. [162] Die Energie des aufprallenden Korundkorns führt selbst bei sehr sanftem Vorgehen (50 µm Körnung bei 1 bar, wie von Kern et al. empfohlen [105]) zu einer Phasenumwandlung von tetragonal nach monoklin. [52] Höhere Drücke und gröberes Strahlgut haben letztlich bis zu 20 % monokline Phase an der Oberfläche zur Folge. [47, 55, 144] Die Phasentransformation setzt sich dabei mit zunehmender Korngröße in eine Tiefe von 4 µm für feines Strahlgut (35 µm Korn) [69] und bis zu 13 µm für grobes Strahlgut (250 µm Korn) fort [47], was mit Druckspannungen bis 10 µm unter der Oberfläche verbunden ist [48]. Diese Spannungen erhöhen zwar die Biegefestigkeit, reduzieren jedoch den Weibull-Modul und damit die Verlässlichkeit. [113]

Wird anschließend ein Regenerationsbrand durchgeführt, kommt es zu einer Umwandlung der monoklinen zurück zur ursprünglichen tetragonalen Phase. [71, 162] Diese Temperaturbehandlung ist allerdings nicht in der Lage die verursachten Mikrorisse und Defekte zu verschließen, was letztlich die Biegefestigkeit der gestrahlten Proben reduziert [71] und auch später noch zu unerwartetem Versagen führen kann. [55, 95]

Die biaxiale Biegefestigkeit nach dem Sandstrahlen wird weiterhin durch den Strahlwinkel, und durch die Korngröße beeinflusst. Bei einem Winkel von 30° nimmt die Biegefestigkeit unabhängig von der Korngröße zu, bei $250\ \mu\text{m}$ großen Partikeln und einem Winkel von 90° nimmt sie ab. [48]

Andere Autoren fanden bei Bearbeitung mit grobem Strahlgut ($250\ \mu\text{m}$) ebenfalls eine Abnahme der Biegefestigkeit. Bei feinerem Korn zeigt sich eine Zunahme im Vergleich zur Kontrollgruppe [64, 193], was wohl auf den oben beschriebenen Effekt der unterschiedlich eingeleiteten Druckspannungen an der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Korngröße des Strahlguts beeinflusst weiterhin die resultierende Rauheit der Oberfläche. Wird gröberes Strahlgut verwendet, so nimmt die Rauheit im Vergleich zu feinem Korn stärker zu. [193]

Als Strahlgut kommt überwiegend Korund zum Einsatz [47, 60, 191], teils mit Kieselsäure modifiziert [60] [144]. Vereinzelt wird auch Siliciumcarbid (SiC) als Strahlgut verwendet, was in vergleichenden Studien den höchsten Anteil an monokliner Phase an der Oberfläche zur Folge hatte. [34, 162]

In der Studie von Sato et al. wurde auch die Bearbeitungsdauer untersucht. Hier zeigte sich für Korund eine Zunahme der Rauheit (R_a) mit der Zeit, für SiC dagegen nahm sie ab. [162] Ein weiteres Problem besteht daher darin, die Oberfläche partiell nicht mehrfach zu bearbeiten. Durch Markieren der zu strahlenden Fläche mit Permanentmarker soll sich dies verbessern lassen. [103]

Bei der Frage, wie Sandstrahlen den Verbund zwischen Zirkonoxid und Verblendung beeinflusst, gibt es eine Vielzahl an Studien, die entweder keine Veränderung [60], oder eine Reduktion der Verbundfestigkeit belegen. [60, 62, 157, 191, 194] Aboushelib et al. konnte für dieses Phänomen eine mögliche Erklärung finden: Durch einen Regenerationsbrand oder eine Wärmeeinwirkung, wie sie beim Verblenden entsteht, kann die t-m-Transformation rückgängig gemacht werden. Dabei wird die durch das Abstrahlen erhöhte Spannung an der Oberfläche gelöst, die sonst zu höheren Bruchlastwerten führt. Diese wiederholte

Volumenexpansion und Kontraktion könnte schließlich für das Herauslösen ganzer Körner und niedrigere Werte im Biegeversuch verantwortlich sein. [15]

Andere Autoren sehen hier die Erniedrigung des WAK bei der durch das Sandstrahlen induzierten Transformation hin zur monoklinen Phase als ursächlich. [180]

Einen vergleichsweise trivialen Grund für eine Verschlechterung des Verbunds stellt eine Verunreinigung der Oberfläche durch das Strahlgut dar. Daher sollte das Werkstück abschließend im Ultraschallbad gereinigt werden, um lose anhaftende Rückstände des Strahlguts zu entfernen, die einen innigen Kontakt zum Gerüst verhindern. [103]

2.3.2.2 Schleifen und Polieren

Das Beschleifen des Zirkonoxids ist mit Abstand die häufigste Oberflächenbearbeitung im alltäglichen Herstellungsprozess und findet sich unter Anderem während des CAM-Prozesses im Weißlingszustand, beim Aufpassen und eventuellen Korrekturen im endgesinterten Zustand und unter Umständen bei abschließenden Korrekturen vor dem Einsetzen im Mund. [59]

Ein Problem für die Stabilität und die Festigkeit des Materials stellt dabei die Bearbeitung im endgesinterten Zustand dar. Absplitterungen, Mikrorisse und herausgerissene Körner sind oft die Folge. [90] Durch lokale Überhitzung beim Schleifen kann es außerdem zu unkontrollierten Gefügeveränderungen kommen. [147] Die von Kosmac et al. angenommene Transformation von monoklin zurück nach tetragonal und eine damit verbundene Abnahme der bruchhemmenden Druckspannung an der Oberfläche scheint dabei jedoch unwahrscheinlich, da die auftretenden Temperaturen ohne Wasserkühlung nach Iseri et al. mit ca. 130 °C [84] deutlich unter der Transformationstemperatur von Y-TZP (ca. 500 °C) liegen [161].

Ein Ansatz Gefügeveränderungen und Beschädigungen entgegen zu wirken sind hohe Drehzahlen, wie sie mit einer Laborturbine erreicht werden, Wasserkühlung, geringer Anpressdruck und feinkörnige Diamantwerkzeuge [105]. Noch schonender sind Schleifkörper die Siliciumcarbid (SiC) als Abrasiv gebunden haben, da diese weicher sind und weniger Mikrorisse verursachen. [90]

Ein anderer Ansatz ist die Verwendung speziell zur Trockenbearbeitung von Zirkonoxid entwickelter Schleifkörper, deren Bindung in der Lage ist bei geringem Druck und niedriger Drehzahl die entstehende Wärme aufzunehmen. Müller et al. konnten zeigen, dass es bei den meisten Schleifkörpern nur zu einer Erwärmung auf Raumtemperatur kommt. Selbst bei einer

fast doppelt so hohen Drehzahl wie vom Hersteller vorgeschrieben konnten am Zirkonoxid maximal 96 °C registriert werden. [136, 141]

Auch wenn Phasentransformationen durch einen Regenerationsbrand rückgängig gemacht werden können, bleiben Defekte der Oberfläche wie herausgerissene Körner und Mikrorisse bestehen. [49] Diese können unter Belastung als Rissursprung dienen und so die Biegefestigkeit reduzieren. [161] [95]

Die verursachten Schäden können durch polieren oder glasieren wieder reduziert werden. [14, 161] Glasieren hilft jedoch nur dann, wenn die Glasurmasse einen niedrigeren WAK besitzt und die Oberfläche so unter Druckspannung setzt. [161] Da glasieren als Zwischenschritt vor der Verblendung aufgrund der niedrigeren Brenntemperatur nicht angewendet werden kann, wird dies hier nicht weiter betrachtet. Glasurmasse hilft daher nur bei monolithischen Restaurationen. Eine andere Studie zeigt, dass der Anteil an monokliner Phase an der Oberfläche durch polieren reduziert werden kann, was mit einer geringeren Druckspannung und schließlich mit einer reduzierten Biegefestigkeit verbunden ist. [71]

Der Einfluss geschliffener Oberflächen auf den Verbund ist im Allgemeinen als negativ zu beurteilen. Wehnert et al. fanden im Drei-Punkt-Biegeversuch nach Schwickerath eine geringere Verbundfestigkeit zu der mit rotierenden Diamanten bearbeiteten Oberfläche. [194] Im Vergleich zur Kontrollgruppe reduzierte sich auch die Scherverbundfestigkeit zwischen einer geschliffenen Zirkonoxidkeramik und der Verblendung [135], ebenso wie im Vergleich zu einer mit 110 µm korundgestrahlten Oberfläche [106]. Die Ergebnisse der Studie von Kim et al. [106] scheinen jedoch statistisch nicht signifikant zu sein. Anders als von den Autoren beschrieben ist daher von keinem Einfluss auf die Scherverbundfestigkeit auszugehen. Eine weitere Studie zeigte ebenfalls keinen Einfluss. [60] Die mechanische Bearbeitung und die damit verbundenen negativen Auswirkungen, die zu einem vorzeitigen Versagen führen können, sollten daher so gering wie möglich gehalten werden. [59]

2.3.2.3 Laserbehandlung

Ein Beispiel für eine physikalische Oberflächenmodifikation ist die von Liu et al. beschriebene Laserbehandlung. Die Oberfläche wurde mit einem CO₂-Laser modifiziert, was im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe zu einer Verbesserung der Scherverbundfestigkeit führte. Eine Phasentransformation konnte dabei nicht nachgewiesen werden. [119]

Matani et al. führten die Oberflächenbehandlung mit einem Er:YAG Laser durch. Hier gilt es die Energie gering zu halten, da die Oberfläche sonst verkohlt werden kann. Ein weiteres Problem ist die Absorption der Laserenergie, die durch den fehlenden Wassergehalt und die Reflexion des Zirkonoxids beeinträchtigt ist, weshalb die Autoren die Keramik mit Graphit beschichteten. Im Gegensatz zum CO₂-Laser fand sich hier jedoch ein gewisser monoklin transformierter Anteil. Die Scherverbundfestigkeit nahm zwar im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe zu, zeigte sich jedoch gegenüber sandgestrahlten Proben nicht signifikant überlegen. [126]

2.3.2.4 Ätzen und andere chemische Verfahren

Um der Gefahr der mechanischen Schädigung bei der Bearbeitung vorzubeugen, können chemische Verfahren eingesetzt werden. In diesem Bereich wurden bereits verschiedenste Ansätze zur Oberflächenmodifikation unternommen. Die meisten davon stammen aus der Vorbehandlung zur adhäsiven Befestigung. Chemische Verfahren haben allerdings den Nachteil, dass sie im flüssigen Medium ablaufen, was eine selektive Anwendung auf der Klebefläche, speziell unter aggressiven Reaktionsbedingungen, erschwert. Daher sollten diese Verfahren den Verbund zur Verblendung mindestens nicht verschlechtern oder das Zirkonoxid schädigen.

Der naheliegendste und zugleich am wenigsten Erfolg versprechende Ansatz zur chemischen Oberflächenmodifikation von Zirkonoxid ist die von Silikatkeramiken bekannte Behandlung mit 5-10 %-iger Flusssäure. [105, 178] Diese ist mit einem pK_s von 3,2 eine schwächere Säure als Phosphorsäure [155], greift Siliziumdioxid jedoch in hohem Maße an und löst dieses. Da Zirkonoxid im Vergleich zu Silikatkeramik keine Glasphase besitzt, können nur Verunreinigungen an den Korngrenzen gelöst werden. Dieser Effekt wird zur Darstellung keramischer Anschliffe in der Metallurgie genutzt. Stabilisiertes Zirkonoxid wird dazu mit 85 %-iger Phosphorsäure bei 250 °C oder kochender 40 %-iger Flusssäure für mehrere Minuten behandelt. [161] Für Flusssäure konnte bei aggressiven Reaktionsbedingungen schließlich auch ein Rauheitsgewinn nachgewiesen werden. [170] Für die Verfahren mit Phosphor- oder Flusssäure, die von der Silikatkeramik bekannt sind, wird weder ein Rauheitsgewinn noch andere positive Effekte berichtet. [168, 183] Weiterhin kommt es bei aggressiven Verfahren ebenfalls zu einer t-m-Transformation, die die Autoren auf die LTD bei Reaktion im wässrigen Medium und Temperaturen zwischen 25-400 °C zurückführen. [170]

Der Theorie nach vielversprechend klingt der Versuch Zirkonoxid mit sogenannter Piranhasäure (Peroxomonoschwefelsäure) vorzubehandeln. [120] Denn, wie bereits erwähnt, ist auch Zirkonoxid nicht völlig inert und löst sich im ungesinterten Zustand in kochender Schwefelsäure unter Bildung eines hydrolysebeständigen Sulfats $Zr(SO_4)$. [37, 155]

Die von Lohbauer et al. verwendete Piranhasäure zeigte an gesintertem Zirkonoxid bei Raumtemperatur jedoch auch nach vier Tagen keinen messbaren Effekt in Bezug auf die Rauheit. Mögliche geringe Effekte wurden durch ein vorgeschaltetes Sandstrahlen überlagert. [120] Dies korreliert mit der Tatsache, dass Zirkonoxid selbst in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr löslich ist, wenn es einmal über 1000 °C erhitzt wurde. [37] Nachweisbar war hingegen eine verstärkte Hydroxylierung der Oberfläche. [120]

Eine gesteigerte Rauheit kann mit einer experimentellen Ätzlösung von Elsaka et al. erreicht werden. Diese Vorbehandlung mit einer 100 °C heißen Mischung aus Methanol, Salzsäure und Eisenchlorid verbesserte außerdem den Verbund des Zirkonoxids zur Verblendkeramik. Eine Dichlormethanolösung zeigte in Bezug auf diese beiden Punkte keinen positiven Effekt im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe. [57]

Eine Zunahme bei der Rauheit konnte auch durch das sogenannte Selective Infiltration Etching erzielt werden. Dabei handelt es sich um ein chemomechanisches Verfahren, bei dem geschmolzenes Glas das Zirkonoxid entlang der Korngrenzen infiltriert. Das erstarrte Glas wird anschließend mit Flusssäure herausgelöst, was zu einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur führt. [10, 12]

Eine Art physikochemisches Verfahren stellt die experimentelle Beschichtung von Matani et al. dar. Die vorgesinterten Proben werden mit einer Mischung von 3Y-TZP mit einem Dispergiermittel beschichtet und endgesintert. Die resultierende Oberfläche liefert eine hohe Rauheit, einen geringen monoklinen Anteil und eine gute Scherverbundfestigkeit zur Verblendung. [126]

Wie in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben kommt es bei höheren Temperaturen, wie sie bei aggressiven Reaktionsbedingungen zum chemischen Angriff von Zirkonoxid notwendig sind, aufgrund der LTD zu einer Destabilisierung. Bei $pH < 6$ beginnt sich zudem das Y_2O_3 zu lösen [110] und die Biegefestigkeit nimmt in diesem Milieu ab [55, 114, 185]. Daher sollte auf eine Oberflächenbehandlung mit sauren Lösungen, speziell unter aggressiven Bedingungen verzichtet werden.

2.3.3 Oberflächennachbehandlung

Für die Oberflächennachbehandlung kommen wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben Liner zum Einsatz, die jedoch ihrer Wirkung nach umstritten sind.

Ein neuerer Ansatz mit einem Metall-Primer aus der Klebetechnik greift das Problem der chemischen Bindung zwischen Gerüst und Verblendung auf. Dieser Ansatz zeigt im Vergleich zur mechanischen Bearbeitung überlegene Verbundwerte [112], muss jedoch noch als experimentell angesehen werden und bedarf weiterer Überprüfung.

Weiterhin kann sich die Nachbehandlung mit einem Primer aus der Adhäsivtechnik auch positiv auf die Belastbarkeit des Zirkonoxids auswirken. Aboushelib et al. verzeichneten für Proben die durch Sandstrahlen oder Beschleifen geschwächt wurden eine Zunahme der Biegefestigkeit, wenn diese anschließend mit einem MDP-haltigen (Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphat) Primer behandelt wurden. Die Autoren führen dies auf eine Versiegelung oberflächlicher Schäden zurück. [14] Der dort verwendete Primer zeigte allerdings keine Verbesserung des Verbunds zwischen Zirkonoxid und Verblendung. [112]

2.4 Oberflächenmodifikation von Zirkonoxid durch alkalische Schmelzen

In der vorliegenden Studie wird ein neuer Ansatz zur Oberflächenvorbehandlung von Zirkonoxid untersucht. Das Verfahren soll die verschiedenen erwähnten Nachteile der bereits erprobten Methoden vermeiden. Durch Verzicht auf eine mechanische Bearbeitung und Vermeidung der LTD durch Anwendung einer wasserfreien Schmelze soll eine Schwächung des Zirkonoxids verhindert werden.

Bei dem Verfahren wird das Zirkonoxid in einer alkalischen, wasserfreien Schmelze geätzt. In der aktuellen Untersuchung kommt Natriumhydroxid zum Einsatz. Daneben sind auch aggressivere Schmelzen wie die des Kaliumhydroxid oder ein Eutektikum von Natrium- und Kaliumhydroxid möglich.

2.4.1 Natriumhydroxid

Natriumhydroxid zählt zu den Alkalimetallhydroxiden und ist ein weißer, hygroskopischer und kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt bei 323 °C. Aufgrund der Neigung Wasser und Kohlenstoffdioxid aufzunehmen, muss es in luftdicht verschlossenen Behältern aufbewahrt werden. Wässrige Lösungen des Natriumhydroxids reagieren stark alkalisch und werden auch als Natronlauge bezeichnet. [83, 155]

Im industriellen Bereich wird es in großen Mengen zur Darstellung von Aluminium aus Bauxit und zur Herstellung von Natriumhypochlorid verwendet. Im Haushalt findet es beispielsweise als Abflussreiniger Anwendung. [155]

Neben wässrigen Lösungen kann Natriumhydroxid auch als Schmelze zum Einsatz kommen und wird dann für Aufschlüsse oder als Lösungsmittel für schwer lösliche Stoffe und Oxide verwendet. [21] Beispiele hierzu sind das Recycling von wertvollen und seltenen Metallen aus Superlegierungen, oder der alkalische Aufschluss von Zirkon (ZrSiO_4) bei einer möglichen Herstellungsvariante von Zirkonoxid. [143] [161] Auch kann es zur Darstellung des keramischen Gefüges durch Ätzen von Oxid- und Nichtoxidkeramiken zum Einsatz kommen. [35]

2.4.2 Angriff durch alkalische Schmelzen

Die Korrosion durch geschmolzenes Natriumhydroxid zählt dabei zur Korrosion in flüssiger Phase, nicht zur Schmelzkorrosion und ist verwandt mit der Korrosion in Laugen. [131] Lösungsvorgänge in Schmelzen verlaufen ähnlich wie in Wasser, denn auch Wasser ist eine Schmelze. [161]

Bereits 1961 bestimmten Lux et al. die Löslichkeit von Zirkonoxid in einer Natriumhydroxidschmelze. Diese beträgt bei 0-5 Vol% Wasserdampf und 20 Vol% Sauerstoff zwischen 21 und 115 $\gamma/\text{g NaOH}$. Das spezifische Gewicht γ des Zirkonoxids beschreibt dabei die Gewichtskraft pro Volumen und wurde nach zwei Stunden bei 400 °C ermittelt. Nach mehr als vier Stunden waren 0,5 g ZrO_2 vollständig gelöst. [124] Als Reaktionsprodukt bildet sich kristallines Alkalizirkonat mit der Formel Na_2ZrO_3 , das sich ab 38 °C schlagartig zu zersetzen beginnt. Bei geringeren Temperaturen kann es in Salzsäure gelöst werden. [116, 124]

Die Aggressivität der NaOH Schmelze hängt vom Wasserdampfdruck ab und besitzt ein Maximum bei 5 Vol%. KOH ist deutlich aggressiver, verhält sich bis 5 Vol% konstant und fällt danach ebenfalls ab (Abbildung 6). [124] Die Randbedingungen des obigen Versuchs entsprechen denen, die auch in normaler Raumluft mit ca. 20 Vol% Sauerstoff und 0-4 Vol% Wasserdampf vorherrschen. [133]

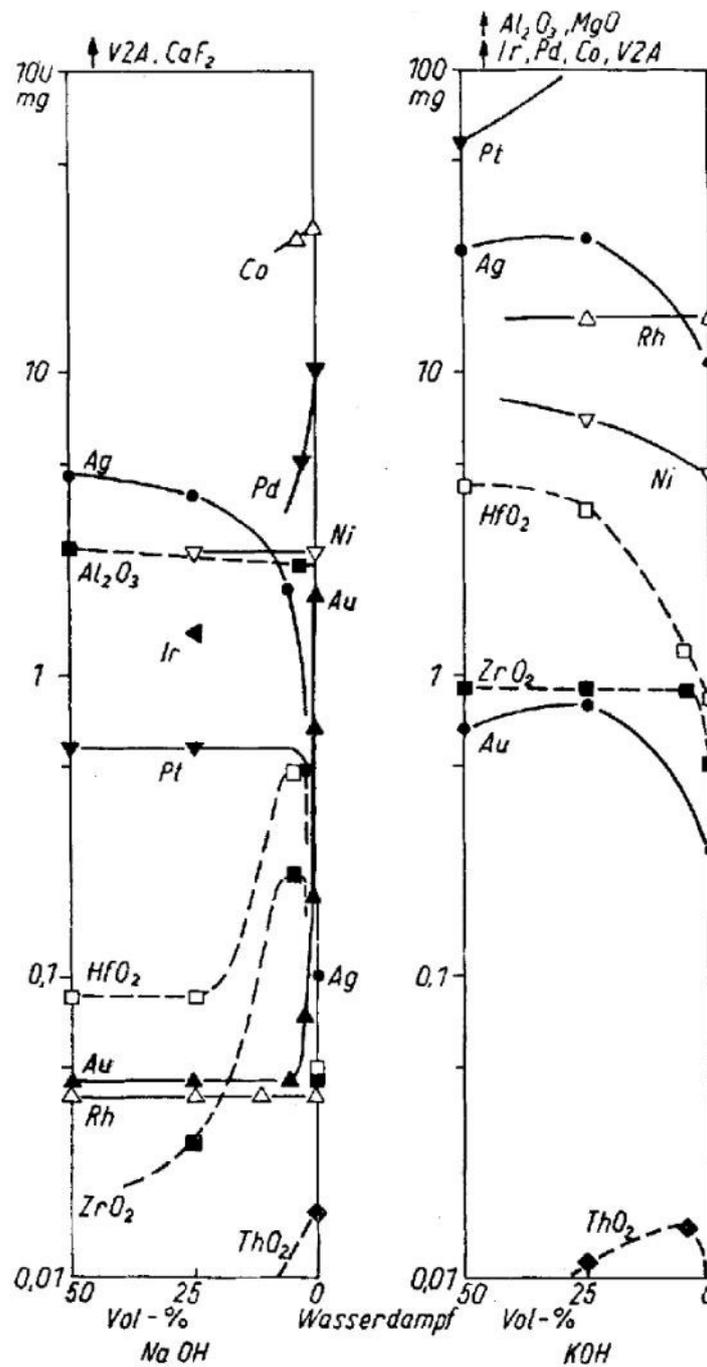


Abbildung 6: Vergleich der Korrosion von NaOH- und KOH-Schmelzen bei 410 °C unter Sauerstoff (aus [124])

Die Schmelze besitzt eine sehr geringe Oberflächenspannung und neigt dazu sich auf Oxidkeramiken kriechend auszubreiten [152], was für eine sehr gute Benetzbarkeit der Oberfläche spricht.

Diese Erkenntnisse stammen allesamt aus Untersuchungen, die ein hochbeständiges Tigelmateriale suchten, und sind auf chemische Fragestellungen ausgerichtet. Die resultierende Festigkeit spielte hierbei nur eine untergeordnete Rolle. Aus dem zahnmedizinischen Bereich

liegen bisher keine Erkenntnisse bezüglich des Einflusses auf die mechanischen Kennwerte vor.

Verunreinigungen durch SiO_2 lagern sich bereits in geringsten Mengen (ca. 500 ppm) an den Korngrenzen an, bilden dort einen Korngrenzenphasenfilm der zu einer Ansammlung weiterer Verunreinigungen in diesem Bereich führt. [161] Da SiO_2 in hohem Maße korrosionsanfällig ist, begünstigt es die Korrosion durch Korngrenzentransport (s. a. Kapitel 2.1.2.3), was zum Herauslösen ganzer Körner führen kann. [161]

Andere Möglichkeiten Zirkonoxid in nicht wässrigen Medien aufzuschließen sind Schmelzen von Alkalipyrosulfat, Alkalihydroxid, Alkaliperoxid oder Alkalibifluorid. [37]

Die untersuchte Keramik (KaVo Everest® ZS) enthält neben Zirkonoxid noch etwa 5 wt% Y_2O_3 und 0,25 wt% Al_2O_3 . Letzteres wird durch geschmolzenes NaOH deutlich stärker angegriffen als ZrO_2 . [123, 124] Für das Verhalten von Y_2O_3 in NaOH konnten keine Erfahrungswerte in der Literatur gefunden werden.

2.5 Biegefestigkeit und Verbundprüfung von verblendetem und unverblendetem Zirkonoxid

2.5.1 Methoden zur Bestimmung der Biegefestigkeit

Zirkonoxid wird als Hochleistungskeramik bezeichnet und besitzt, wie bereits beschrieben, hervorragende mechanische Eigenschaften. Gegenüber Druck ist es hochstabil, Zugspannungen hingegen sind der limitierende Faktor für die Belastbarkeit dieses spröden Werkstoffes. [118] Die Grenze der elastischen Deformation, bei deren Überschreiten es durch Rissbildung zum Bruch der Keramik kommt wird als Biegefestigkeit definiert. [86]

Die Biegefestigkeit von Dentalkeramiken kann mit Hilfe verschiedener Prüfverfahren untersucht werden. Die Norm DIN EN ISO 6872 beschreibt die einzelnen Biegeprüfungen und gibt exakte Prüfparameter vor. Die zum Versagen führende Zugspannung wird dabei an der Probenunterseite registriert. Auf diese Weise können belastbare Ergebnisse erzielt werden, die einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Materialien oder verschiedenen Modifikationen des gleichen Materials ermöglichen. Die Norm unterscheidet dabei die Drei- und Vier-Punkt-Biegeprüfung, sowie die biaxiale Biegeprüfung. [3] Die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren sind nach Ansicht einzelner Autoren zahlenmäßig nicht untereinander vergleichbar, die Reihung und der Trend der Ergebnisse stimmen jedoch überein. [61]

Bei bekanntem Weibull-Modul m kann die Biegefestigkeit zwischen Drei-Punkt und Vier-Punkt-Biegeversuch nach der Formel von Batdorf und Sines (1) umgerechnet werden. [24] Dies gilt jedoch nicht für die biaxiale Biegefestigkeit. [161]

$$\frac{\sigma_{3B}}{\sigma_{4B}} = [0,5(m + 2)]^{1/m} \quad (1)$$

Die Vier-Punkt-Methode liefert die niedrigsten Werte, da hier die beanspruchte Fläche durch zwei weit auseinander liegende Prüfstempel am größten ist, was die Wahrscheinlichkeit eines zum Versagen führenden Fehlers steigert. Etwas höher liegen die Werte der biaxialen Biegeprüfung. Am höchsten sind die des Drei-Punkt-Biegeversuchs. [61, 161]

Die biaxiale Biegeprüfung ist im Vergleich zu den uniaxialen Biegeversuchen unempfindlicher gegen Defekte an den Probenkanten, da die Last im Zentrum der Probe eingeleitet wird. Kantendefekte, die einen Bruch auslösen können lassen sich bei der Herstellung allerdings oft nicht gänzlich vermeiden. [22] Unabhängig von der Testmethode hat der Bruch seinen Ursprung meist an der Oberfläche. [161] Daher erscheint die biaxiale Biegeprüfung als sinnvoll um Veränderungen an der Oberfläche zu registrieren. Dieser Einschätzung sind auch weitere Autoren gefolgt. [22, 44, 95, 142, 169]

Ein weiterer Vorteil der biaxialen Biegeprüfung ist die Unabhängigkeit von der Probendicke. Eine Veränderung der Dicke hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Biegefestigkeit [44, 117], solange sie innerhalb eines gewissen Verhältnisses (2) von Dicke (t) zu Durchmesser (d) liegt. [167]. Dadurch können die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen besser untereinander verglichen werden.

$$0,01 < (t/d) < 0,1 \quad (2)$$

Für die folgenden Untersuchungen wird die 1983 von Shetty et al. [167] erstmals beschriebene biaxiale Biegefestigkeit nach der aktuellen Norm DIN EN ISO 6872 [3] für die unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen näher betrachtet.

Der Versuchsaufbau, die Prüfkörpermaße und die Formeln zur Berechnung der biaxialen Biegefestigkeit werden in Kapitel 3.3.1 und 3.3.7 näher erläutert.

2.5.2 Verbundprüfung und Biegefestigkeit von verblendetem Zirkonoxid

Bei der Prüfung von Verbundkörpern ergeben sich verschiedene Fragestellungen. Einerseits ist es von Interesse wie sich die Oberflächenbehandlung auf den Verbund ausübt, andererseits soll geklärt werden, welcher Last der Verbundkörper insgesamt widersteht.

Für die Prüfung des Verbunds von Zirkonoxid und Verblendkeramik haben in der Vergangenheit verschiedene Testverfahren Anwendung gefunden. Neben den bereits für einphasige Proben beschriebenen drei- und vier-Punktbiegeversuchen, sowie dem biaxialen Biegeversuch, kommen Abschertests (shear bondstrength, SBS) und Abzugversuche (microtensile bondstrength, MTBS) zum Einsatz. Bei Versuchen zur SBS finden sich jedoch widersprüchliche Frakturmodi, und die MTBS lässt sich nicht von der adhäsiven Befestigung auf den Keramik-Keramik Verbund übertragen. [22, 192] Da bei Biegeprüfungen überwiegend adhäsive Versagensmuster auftreten eignen sich diese besser für die Untersuchung des Keramikverbunds als Abschertests, die häufig ein kohäsives Versagen zeigen. [11, 33]

Für die Prüfung von Verbundkörpern wird nach einem aktuellen Normenentwurf (DIN EN ISO 9693-2) die ursprünglich für metallkeramische Systeme entwickelte uniaxiale Biegeprüfung nach Schwickerath Anwendung finden. [4, 166] Ein Vorteil dieses Tests, bei dem die Verblendung ebenfalls auf Zug belastet wird, ist die klinischen Verhältnissen entsprechende Dimensionierung von Gerüst- und Verblendkeramik. [1]

Vorteil der biaxialen Biegeprüfung hingegen ist, dass im Vergleich zum uniaxialen Biegeversuch deutlich mehr Frakturen mit Ursprung am Interface zu erwarten sind. [70] Gleiches gilt, wenn das Verhältnis von Gerüst/Verblendung größer 1/1 wird [182], was beim Schwickerath Test mit dünnem Gerüst und dicker Verblendung nicht gegeben ist.

Ein weiterer Vorteil ist, dass mit demselben Testverfahren sowohl der Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Festigkeit der Zirkonoxidkeramik an sich, als auch der Verbund zur Verblendkeramik, oder ein Maskierungseffekt untersucht werden kann. Der Schwickerath-Test bezieht die materialspezifischen Parameter der Verblendung wie Dicke und Elastizitätsmodul nicht mit ein, was eine Abschätzung bei unterschiedlichen Vorbehandlungen und Materialien erschwert. [180]

Nach DIN ist die biaxiale Biegeprüfung nur für einphasige Prüfkörper beschrieben. Die in der Norm enthaltene Formel eignet sich nicht für Verbundkörper aus Gerüstkeramik und Verblendung, da hier ein einheitlicher Elastizitätsmodul und eine einheitliche Querkontraktionszahl im Bereich der kompletten Scheibe vorausgesetzt werden. Weiterhin ist das Verhältnis von Gesamtdicke zu Durchmesser für die geplanten Prüfkörperdimensionen außerhalb der Grenzen, für die die zugrunde liegende simple-plate Theorie angewendet werden kann. Stattdessen kann die maximale Biegefestigkeit der einzelnen Materialien an

verschiedenen Stellen des Verbundkörpers durch die Formel von Hsueh [79] und Huang [81] bestimmt werden, die aus der Theorie der laminated plates abgeleitet wurde. [79, 117, 167] Sie hatten die Formel von Roark zur Berechnung von mehrschichtigen metallischen Körpern auf die biaxiale Biegefestigkeit umformuliert und mittels finiter Elemente Analyse (FEA) verifiziert. [78] Ursprünglich diente die Formel für die Prüfung auf einem Ring als Auflage und wurde später für die Lagerung auf drei Kugeln, wie in der Norm DIN EN ISO 6872 beschrieben verifiziert. [140] Die Formel sowie deren Umsetzung auf den konkreten Fall findet sich in Kapitel 3.3.7.2.

Der grundlegende Versuchsaufbau der biaxialen Biegeprüfung wurde in der Vergangenheit bereits von verschiedenen Autoren zur Prüfung von Verbundkörpern aus Gerüst- und Verblendkeramik verwendet. Dabei kamen unterschiedlichste Materialstärken und Verhältnisse von Gerüst und Verblendung zum Einsatz. [8, 15, 19, 70, 85, 117, 157]

Weiterhin unterscheiden sich die Versuche in der Orientierung der Proben, also ob sich Gerüst oder Verblendung in der Zugzone befinden. Der in der vorliegenden Studie gewählte Versuchsaufbau mit der Verblendung in der Zugzone erscheint nach einer FEA von Guazzato et al. sinnvoll um den Verbund zu prüfen, da auf diese Weise die maximale Zugspannung (roter Bereich in Abbildung 7) an der Schnittstelle zwischen Gerüst und Verblendung auftritt. Ein zweites Maximum hat die Zugspannung an der Unterseite der Verblendung. Bei umgekehrter Orientierung werden die Verblendung und das Interface nur auf Druck beansprucht (blauer Bereich in Abbildung 8). Zugspannung findet sich hier nur an der Unterseite der Zirkonoxidscheibe. [70]

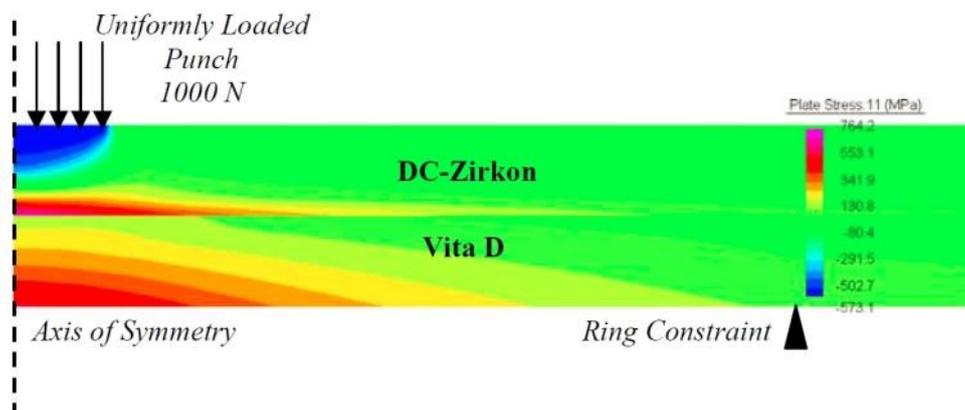


Abbildung 7: Maximale Spannungsverteilung eines verblendeten Zirkonoxid-Verbundkörpers mit der Verblendung in der Zugzone. Die FEA zeigt eine Druckspannung auf der Oberseite und zwei Maxima für die Zugspannung am Interface und auf der Unterseite der Verblendung. (aus [70])

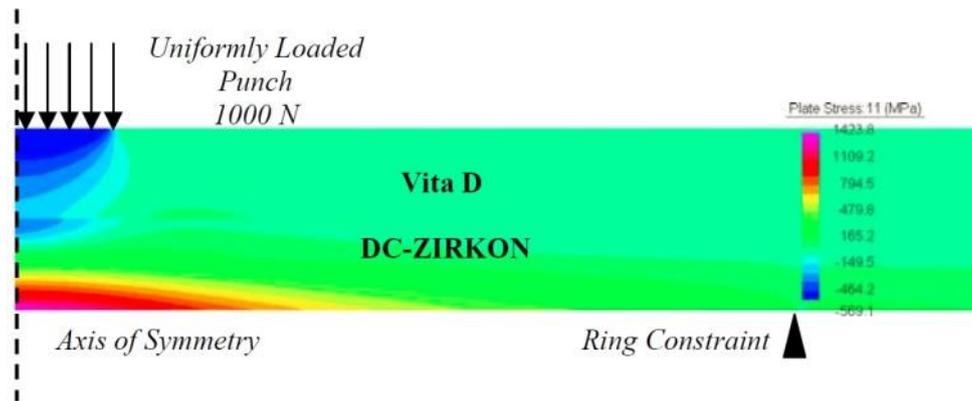


Abbildung 8: Maximale Spannungsverteilung eines verblendeten Zirkonoxid-Verbundkörpers mit der Zirkonoxid-Keramik in der Zugzone. Die FEA zeigt je ein Maximum für die Druckspannung unter dem Prüfstempel, sowie am Interface. Die maximale Zugspannung liegt auf der Unterseite des Zirkonoxids an. (aus [70])

Die gewählte Orientierung der Materialien entspricht zwar nicht den klinischen Gegebenheiten eines verblendeten Zirkonoxidgerüsts, bei dem die Belastung auf die Verblendung einwirkt, sondern denen eines basal verblendeten Brückenkonnektors. Im Sinne eines worst-case Szenarios erscheint der gewählte Versuchsaufbau für die Verbundprüfung jedoch sinnvoll, da das Interface auf diese Weise maximal belastet wird.

3 Material und Methode

3.1 Übersicht der Materialien

3.1.1 Everest ZS

In dieser Studie wurde die Zirkonoxidkeramik Everest® ZS-20 (KaVo, Biberach) der Charge Nr. 101227695 untersucht (Abbildung 9). Dabei handelt es sich um 3Y-TZP, das im vorgesinterten Zustand als Weißling verarbeitet wird.



Abbildung 9: KaVo Everest ZS Blanks im Anlieferungszustand

Die mechanischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

	KaVo Everest ZS
Biegefestigkeit [MPa]	1200
Dichte [g/cm³]	6,05
E- Modul [GPa]	210
Bruchzähigkeit [MPa√m]	8
Weibullmodul [-]	21
Härte [HV10]	1200
WAK_{20-800°C} 10⁻⁶ [1/K]	10,48
Offene Porosität [Vol.-%]	0
Inhaltsstoffe [wt %]	94,75 % ZrO ₂
	5 % Y ₂ O ₃
	0,25 % Al ₂ O ₃

Tabelle 4: mechanische Kennwerte der KaVo Everest ZS Keramik (nach [30])

3.1.2 IPS e.max ceram

Als Verblendung kam IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, FL) der Charge #101227695 zum Einsatz, eine niedrig-schmelzende Nano-Fluor-Apatit Glaskeramik aus $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-Na}_2\text{OK}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-F}$. Es besteht aus einer Mischung von Glaskeramiken mit Fluorapatitkristallen $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ und ist frei von Feldspat und Leuzit. [40]



Abbildung 10: Komponenten des Verblendsystems IPS e.max Ceram

In Tabelle 5 sind die materialspezifischen Eigenschaften der verwendeten Komponenten des Verblendsystems aufgeführt:

IPS e.max Ceram	Liner	Verblendmasse	Glasurmasse
Pulver	ZirLiner 2	Dentin A2	Glaze Powder
Liquid	ZirLiner Build-Up Liquid	Build-Up Liquid	Glaze and Stain Liquid
WAK_{100-400°C} 10⁻⁶ [1/K]	9,8 ± 0,25	9,5 ± 0,25	9,5 ± 0,25
Glaspunkt (T_g) [°C]	645 ± 10	490 ± 10	470 ± 10
Brenntemperatur [°C]	960	750	725
Biaxiale Biegefestigkeit [MPa]	90 ± 10	90 ± 10	90 ± 10

Tabelle 5: Eigenschaften der Verblendkeramik IPS e-max Ceram [40, 88, 93]

3.1.3 Abstimmung der Materialien

Der WAK (100 °C - 400 °C) von IPS e.max Ceram liegt mit $9,5 \pm 0,25 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [40] wie von Tinschert et al. [184] gefordert unter dem WAK (25 °C - 500 °C) der Zirkonoxidkeramik KaVo Everest® ZS die einen Wert von $10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [97] aufweist. Da der WAK vom Temperaturbereich abhängig ist, in dem er gemessen wird [161], genügen diese Daten bei Körpertemperatur und bei einer maximalen Brenntemperatur von 960 °C nur einer groben Abschätzung. Wichtig ist vor diesem Hintergrund, dass die Kombination der Materialien wie in diesem Fall vom Hersteller freigegeben ist. [88, 92, 97]

3.2 Übersicht der Analysen

Die Zirkonoxidproben wurden verschiedenen Oberflächenbehandlungen unterzogen (Tabelle 6) und anschließend sowohl mechanisch geprüft, wie auch in Bezug auf die Rauheit und die Mikrostruktur der Oberfläche untersucht (Abbildung 11). Die Proben wurden mit geringer Energie sandgestrahlt, oder mit unterschiedlicher Dauer in einer wasserfreien Schmelze von NaOH geätzt. Als Kontrollgruppe dienten unbehandelte Proben.

	Kontrollgruppe	sandgestrahlt	in NaOH Schmelze geätzt		
Oberflächenbehandlung	keine	50 µm Korund, 1 bar, 1 cm Abstand	1 min	3 min	5 min

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Oberflächenbehandlungen des Zirkonoxids

Ob die verschiedenen Oberflächenbehandlungen dem Material schaden, wurde anhand der biaxialen Biegefestigkeit im sogenannten „piston-on-three-ball“ Aufbau untersucht. Um den Einfluss auf den Verbund zwischen Zirkonoxid und Verblendkeramik zu prüfen, wurden zusätzlich verblendete Proben gebrochen und die Spannungszustände an verschiedenen Stellen des Verbundkörpers ausgewertet.

Die Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Oberfläche wurden qualitativ unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Quantitativ wurde mittels AFM und Konfokalmikroskopie die Rauheit nach der Oberflächenmodifikation im Vergleich zur polierten Kontrollgruppe analysiert. Im AFM war zusätzlich eine qualitative Beobachtung von frühen Phasentransformationen möglich.

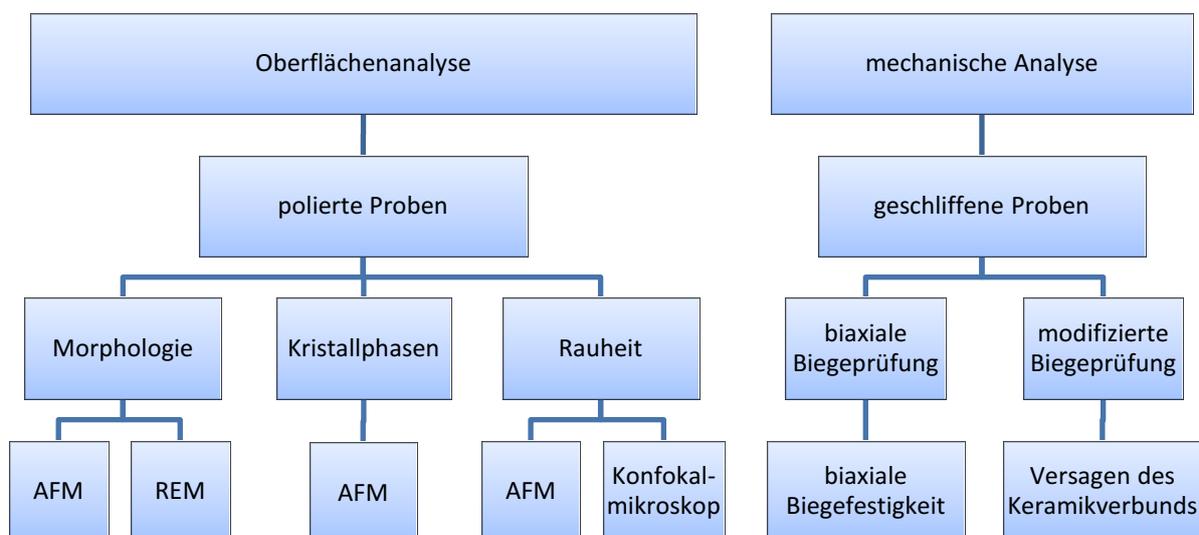
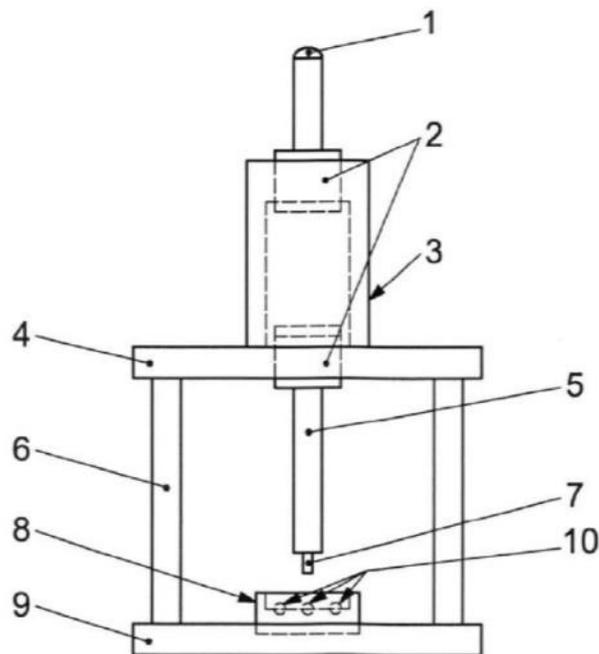


Abbildung 11: Übersicht der Analysemethoden

3.3 Mechanische Analyse der Oberflächenmodifikation

3.3.1 Norm der biaxialen Biegeprüfung DIN EN ISO 6872

Die Biaxiale Biegeprüfung wurde entsprechend der Norm DIN EN ISO 6872 in der Version von 2008 durchgeführt. Nach der Norm kommen Prüfkörper mit einem Durchmesser von 12-16 mm, einer Dicke von $12 \pm 0,2$ mm und einer Planparallelitätstoleranz von 0,05 mm zum Einsatz. Bei Dentalkeramiken vom Typ II, die zur maschinellen Bearbeitung vorgesehen sind, sollen diese aus den vom Hersteller gelieferten Blöcken einer Charge gesägt und mit einer Körnung von 30-40 μm , sowie abschließend mit 15-20 μm planparallel geschliffen werden.



- | | | | |
|---|---|----|---|
| 1 | Stahlkugel, 12,5 mm | 7 | gehärteter, präzise geschliffener Dübelstift, (1,4 ± 0,2) mm Durchmesser |
| 2 | Präzisionskugelhülsen | 8 | Probekörperhalter |
| 3 | oberer Kugelhülsenhalter | 9 | Grundplatte |
| 4 | Deckplatte | 10 | drei Stahlkugeln zwischen 2,5 mm bis 6,5 mm, angeordnet auf einem Kreis mit 10 mm bis 12 mm Durchmesser, 120 °auseinander |
| 5 | Druckhammer, gehärtet, präzise geschliffener Stab | | |
| 6 | drei Abstandshalter | | |

Abbildung 12: schematischer Aufbau der biaxialen Biegeprüfung nach DIN EN ISO 6872. (aus [3])

Die Versuchsanordnung sieht drei Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 2,5-6,5 mm, die in einem Winkel von je 120 ° zueinander auf einem Kreis mit einem Durchmesser von 10-12 mm angeordnet sind als Auflage vor. Die konzentrisch platzierte Probe wird zu Beginn der Prüfung in einer Universalprüfmaschine mittig von einem Stempel mit dem Durchmesser (1,4±0,2) mm und einem Vorschub von (1±0,5) mm/min belastet. Die einwirkende Kraft wird

durch eine Folie der Stärke 0,05 mm zwischen den Kugeln, der Probe und dem Stempel gleichmäßig verteilt und bis zum Bruch auf $\pm 0,01$ N genau registriert. [3]

Die Biegefestigkeit σ kann mit der in Kapitel 3.3.7.1 beschriebenen Formel anhand der Bruchlast, den Maßen der Prüfkörper und einer Materialkonstante berechnet werden.

3.3.2 Probenverteilung

Für die biaxiale Biegeprüfung wurden je 15 Prüfkörper pro Testreihe hergestellt und zufällig auf die in Tabelle 7 aufgeführten Gruppen verteilt.

	unbehandelt	sandgestrahlt	1 min NaOH	3 min NaOH	5 min NaOH
unverblendet	UB_0	SU_0	NÄ1_0	NÄ3_0	NÄ5_0
verblendet	UB_v	SU_v		NÄ3_v	

Tabelle 7: Übersicht der Testgruppen für die biaxiale Biegeprüfung

3.3.3 Herstellung der KaVo Everest Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden entsprechend den in der Norm beschriebenen Vorgaben hergestellt. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Prüfkörper dienten vorgesinterte, zylindrische Weißlinge der Zirkonoxidkeramik mit einem Durchmesser von 19,9 mm und einer Höhe von 20,0 mm.

3.3.3.1 Schneiden

Die Weißlinge wurden mit einer Präzisionstrennmaschine (Accutom-2, Struers, Willich) unter Wasserkühlung in circa 2 mm dicke Scheiben geschnitten.

Da die Keramik im Weißlingszustand kreidig weich ist und leicht beschädigt werden kann, wurden die Keramikblöcke mit Cyanoacrylat-Klebstoff (Liquicol, Renfert, Hilzingen) auf Zylindern aus Superhartgips (Resinrock, Whip Mix Europe, Dortmund) befestigt und daran fixiert. So konnten die Keramikblöcke in ihrer vollen Länge zur Prüfkörperherstellung verwendet werden, ohne beim Einspannen beschädigt zu werden.

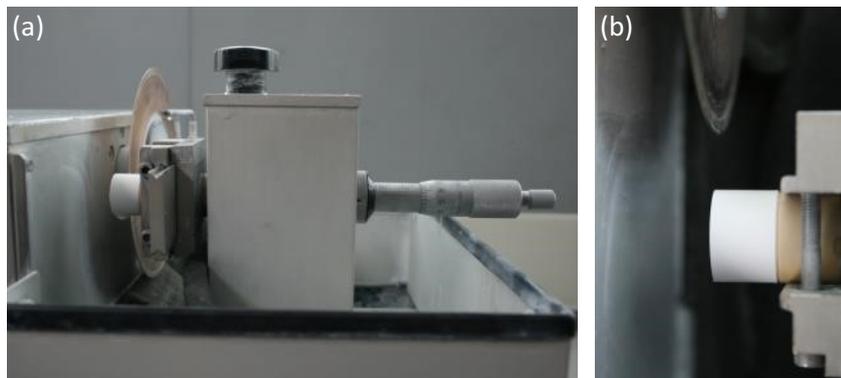


Abbildung 13: Präzisionstrennmaschine (a) und Ansicht des eingespannten Weißlings von oben (b)

Für einen glatten Schnitt mit einer möglichst geringen Bruchfläche an den Scheibenenden, haben sich ein geringer Vorschub von 6 mm/min und eine hohe Schnittgeschwindigkeit von 800 U/min bewährt. Damit die Scheiben nicht beschädigt werden, wenn sie vom Block abfallen, wurde die Wanne mit Schaumstoff gepolstert.

Überstände am Rand der Schnittfläche wurden grob mit einer kreuzverzahnten Gelbring-Fräse verschliffen und mit Schleifpapier der Körnung 800 von Hand geglättet. Anhaftender Schleifstaub wurde anschließend mit Wasser und einem weichen Papiertuch (Tork Facial Tissue Extra Soft, SCA Hygiene Products, Göteborg, SE) entfernt.

3.3.3.2 Sintern

Vor der weiteren Bearbeitung wurden die Weißlinge im Ofen (Everest®therm, KaVo, Biberach) nach Herstellerangaben gesintert.

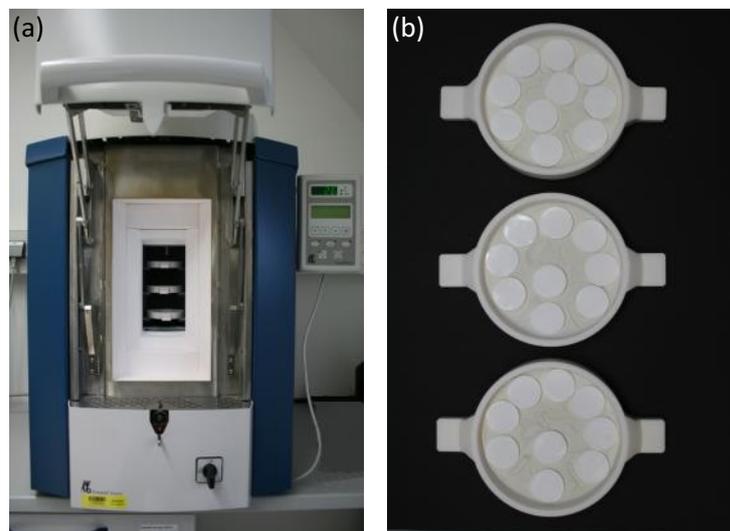


Abbildung 14: Sinterofen (a) und Weißlinge in den Brennschalen (b)

Die Rohlinge der Charge Nr. 101227695 erfahren hierbei laut Hersteller eine definierte Schrumpfung von 20,70 %. Somit resultierte nach dem Sintern ein Probendurchmesser von $(15,75 \pm 0,11)$ mm und eine Dicke von ca. 1,63 mm.

3.3.3.3 Planparallelschleifen

Da der Durchmesser nach dem Sintern bereits die Vorgaben der Norm erfüllte, mussten die Scheiben nur in der Höhe beschliffen werden. Hierzu wurden je 8-12 Prüfkörper mit Spezialwachs (Ocon-200, Logitech, Glasgow, UK) auf einem angewärmten Stahlprobenträger befestigt (Abbildung 15 a) und mit der Universalschleifmaschine Abramin (Struers, Willich) bei einem Anpressdruck von 200 N und 300 U/min [36] planparallel geschliffen (Abbildung 15 b und c). Für den Grobschliff wurde entsprechend der Norm eine Diamantschleifscheibe mit einer Körnung von 40 μ m verwendet. Der Feinschliff erfolgte mit

einer Körnung von 20 μm . [3] Die Plättchen wurden von beiden Seiten bearbeitet bis ein Endwert von ca. 1,2 mm Dicke erreicht war. Der Abtrag wurde während des Schleifens mit einer Mikrometerschraube kontrolliert.

Die Probenkörper wurden durch Erwärmen der Trägerscheibe von dieser gelöst und mit Solvitan (Voco, Cuxhaven) und weichen Papiertüchern gründlich von Wachsresten gereinigt. Schleifrückstände konnten anschließend mittels Ultraschall (Ultraschallgerät Sonomatic 150, Jaschke Dental GmbH, Umkirch) für zehn Minuten in einem Bad mit entmineralisiertem Wasser entfernt werden.

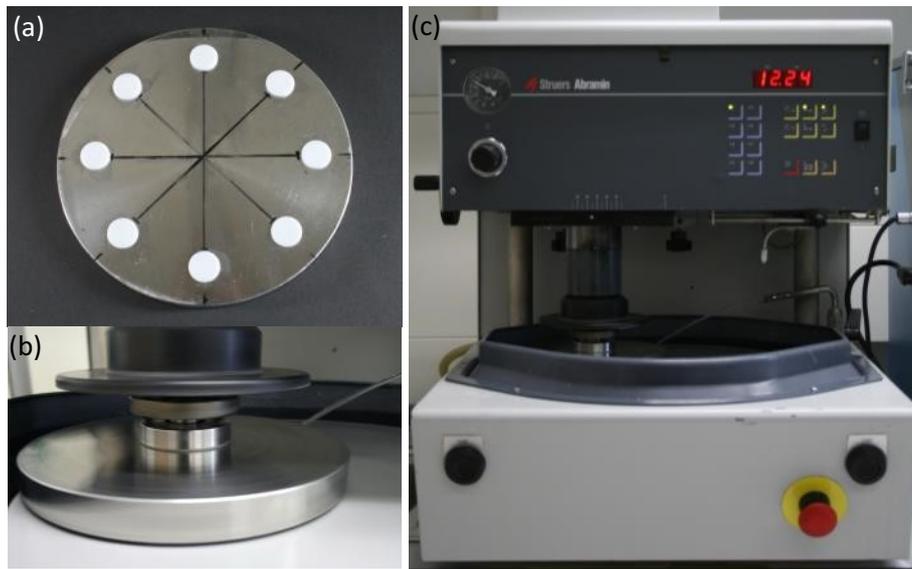


Abbildung 15: Zirkonoxidscheiben auf dem Probenträger (a) und beim Planschleifen unter Wasserkühlung (b,c)

3.3.3.4 Regenerationsbrand

Entsprechend den Herstellerangaben [97] wurden alle Plättchen einem Regenerationsbrand unterzogen. Bei Vorversuchen zur Verblendung der Zirkonoxidscheiben hatte sich gezeigt, dass die angegebenen Aufheizraten für die große Masse der Prüfkörper zu hoch und die Endtemperatur zu gering waren (s. Kapitel 3.3.5). Aus diesem Grund wurden die vom Hersteller angegebenen Werte leicht modifiziert.

	Vorwärm- temperatur [°C]	Vorwärm- dauer [min]	Aufheizrate [°C/min]	End- temperatur [°C]	Haltedauer [min]
KaVo/VITA 2009 [97]	500	5	möglichst niedrig	1000	15
KaVo 2010 [104]	500	k.A.	100	1000	15
Studie	403	4	50	1050	15

Tabelle 8: Parameter für den Regenerationsbrand

3.3.3.5 Vermessen der Prüfkörper

Die Höhe, sowie der Durchmesser der Prüfkörper wurden anschließend auf 0,01 mm genau vermessen. Die Bestimmung der Höhe sowie der Nachweis, dass die Scheiben planparallel sind erfolgte mit einem Tasterzirkel an 9 Messpunkten, welche mit Hilfe einer Schablone und einem Foliestift (Lumocolor® permanent pen 316 Permanent-Universalstift F, STAEDTLER Mars GmbH, Nürnberg) nach der von Erdelt et al. [58] beschriebenen Methode auf den Proben markiert wurden. Der mittlere Durchmesser ergab sich aus vier Messungen mit einem Messschieber in einem Winkel von je 45°.



Abbildung 16: Schablone und Stift zur Markierung der Messpunkte auf der Zirkonoxidscheibe

Die Messwerte in Tabelle 9 zeigen, dass die erzielte Maßhaltigkeit sowohl in Bezug auf das Probenkollektiv, als auch für jeden einzelnen Prüfkörper um ein vielfaches genauer ist, als von der Norm gefordert.

	Dicke	Durchmesser
Normenvorgabe	1,2±0,2 mm	14±2 mm
Mittelwert	1,22 mm	15,75 mm
Maximum	1,25 mm	15,81 mm
Minimum	1,19 mm	15,69 mm

Tabelle 9: Messwerte der Zirkonoxidscheiben

Die Markierungen wurden mit 80 %igem Ethanol (Alkopharm 80, Brüggemann, Heilbronn) entfernt und die Prüfkörper anschließend für zehn Minuten im Ultraschallbad in entmineralisiertem Wasser gereinigt.

3.3.4 Oberflächenmodifikation der Prüfkörper

3.3.4.1 Sandstrahlen

Beim Sandstrahlen kommt es auf eine kontrollierte, möglichst gleichmäßige Bearbeitung der Oberfläche an. Die mehrfache Bearbeitung, oder ein zu geringer Abstand kann aufgrund der

hohen kinetischen Energie des aufprallenden Strahlguts zu einer Schwächung der Zirkonoxidkeramik führen. [48, 52] Aus diesem Grund wurden die Prüfkörper mit einem Permanentmarker (Lumocolor M, STAEDTLER Mars GmbH, Nürnberg) gleichmäßig markiert und anschließend mit dem Sandstrahler Basic quattro IS (Renfert, Hilzingen) mit Aluminiumoxid der Korngröße 50 µm bei 1 bar Druck und 1 cm Abstand abgestrahlt, bis keine Reste der schwarzen Markierung mehr sichtbar waren. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass bereits behandelte Bereiche mehrfach abgestrahlt werden. [103] Ein konstanter Arbeitsabstand von 1 cm wurde mit Hilfe einer modifizierten Einmalspritze sichergestellt (Abbildung 17). Nach dem Sandstrahlen zeigte sich eine leicht graue Oberfläche durch Rückstände des Permanentmarkers, welche mit Alkohol und einem weichen Tuch, sowie mit dem Dampfstrahler entfernt wurden. Abschließend wurden die Plättchen in Druckverschlussbeuteln mit entmineralisiertem Wasser einzeln verpackt und für 10 Minuten im Ultraschallbad von Resten des Strahlguts gereinigt, um lose anhaftende Partikel zu entfernen. [103]

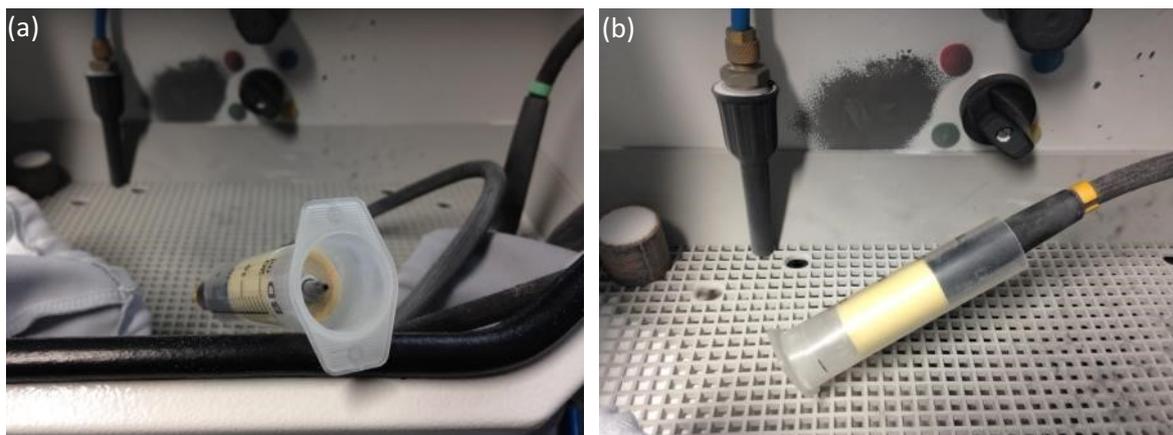


Abbildung 17: modifizierte Einmalspritze als Abstandhalter zum Korundstrahlen von vorne (a) und von der Seite (b)

3.3.4.2 Ätzen mit Natriumhydroxid

60 Prüfkörper aus vier Testgruppen wurden in einer wasserfreien Natriumhydroxidschmelze oberflächlich geätzt. Als Reaktionsbehälter diente ein Tiegel aus Nickel, da dieser eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber der aggressiven Schmelze aufweist. [39] Die Proben wurden einzeln, in frisch angesetzter Schmelze behandelt, um konstante Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass der Schmelzpunkt des Natriumhydroxids bei mehrfacher Verwendung der Schmelze sonst ansteigt. Außerdem konnten durch zeitlich abgestimmte Vorwärmphasen von Schmelze und Prüfkörpern hohe Temperaturdifferenzen minimiert werden, was im Vorfeld mit dem K-Fühler eines Thermometers (Testo 945, Testo, Lenzkirch) verifiziert wurde. Die Oberflächentemperatur der Zirkonoxidscheiben direkt nach dem Öffnen des Ofens betrug

ca. 390 °C. Die Temperatur der Schmelze lag nach sechs Minuten bei ca. 405 °C. Angesichts der Messtoleranz (ca. ± 3 °C) und der unterschiedlich langen Messdauer im flüssigen Medium (ca. 2 s), sowie auf einer festen Oberfläche (ca. 30 s) sind die Temperaturen sehr gut angenähert. [176] Nach Zugabe der Zirkonoxidscheibe sank die Temperatur in der Schmelze um ca. 20 – 30 °C ab, lag damit aber immer noch deutlich über der Schmelztemperatur des NaOH von 323 °C. [29, 83]

Die Zirkonoxidscheiben wurden im Brennofen (Vacumat 40, Vita, Bad Säckingen) nach folgendem Schema für 8 Minuten vorgewärmt:

	Vorwärm- temperatur [°C]	Vorwärm- dauer [min]	Aufheizrate [°C/min]	End- temperatur [°C]	
Vorwärmen der Everst ZS Prüfkörper	400	3:00	30	550	manuelles Öffnen

Tabelle 10: Parameter zum Vorwärmen der Proben

Parallel wurden jeweils 20 Natriumhydroxidplättchen (ca. 4 g) in den Tiegel gegeben und bei 430 °C im Laborofen (P6/B, MIHM-VOGT GmbH, Stutensee-Blankenloch) für 6 min geschmolzen. Das Vorwärmen der Prüfkörper wurde 2 min vor dem Aufschmelzen des NaOH gestartet, so dass zum Zeitpunkt des Ätzens das Zirkonoxid annähernd die gleiche Temperatur wie das aufgeschmolzene NaOH hatte.

Nach dem Vorwärmen wurden die Plättchen je nach Testreihe für eine, drei oder fünf Minuten in die Schmelze gegeben, anschließend mit einer Pinzette entnommen und für zehn Minuten zum Abkühlen auf eine trockene feuerfeste Ablage gelegt. Es folgte das Lösen der erstarrten NaOH Rückstände für zehn Minuten in entmineralisiertem Wasser, mit anschließendem Dampfstaßen und einer weiteren Reinigung für zehn Minuten in entmineralisiertem Wasser im Ultraschallbad. Abschließend wurden die Plättchen mit ölfreier Druckluft getrocknet.

3.3.5 Verblendung der KaVo Everest Prüfkörper

Je eine Testreihe der verschiedenen Behandlungsmethoden, sowie eine unbehandelte Kontrollgruppe wurde in der Schlickertechnik mit IPS e.max Ceram verblendet. Von den mit Natriumhydroxid behandelten Prüfkörpern wurde die Gruppe mit einer Ätzdauer von drei Minuten herangezogen.



Abbildung 18: Keramikmassen und Utensilien zum Verblenden der Prüfkörper

Die Scheiben wurden in mehreren Schritten beschichtet um die Sinterschrumpfung auszugleichen und so eine möglichst zylindrische Verblendschicht mit vertikalen Kanten zu erreichen. Bei initial dicker Schichtung hatte sich die Verblendung in Vorversuchen am Rand zudem abgehoben. Die Brandführung erfolgte entsprechend den in Tabelle 11 aufgeführten Werten. Eine Brandführung nach den Herstellerangaben zeigte die charakteristischen Merkmale einer unterbrannten Keramik. Die Verblendung hatte einen zu geringen Glanz und eine raue Oberfläche [163]. Die modifizierten Werte in Tabelle 11 entsprechen grundlegend den Herstellerangaben, jedoch wurden die Aufheizraten reduziert [105, 163] und die Haltezeiten verlängert [171], was der gängigen Praxis bei größeren Werkstücken entspricht [195]. Die modifizierten Werte wurden in einem Vorversuch experimentell ermittelt und optisch anhand der Kriterien Transluzenz, Oberflächenglanz, Farbintensität und dem Erhalt der Kantenschärfe validiert [163].

	B [°C]	S [min]	t \uparrow [°C/min]	T [°C]	H [min]	V ₁ [°C]	V ₂ [°C]	L [°C]
ZirLiner-Brand (IPS e.max Ceram ZirLiner)	403	4:00	30	960	2:30	450	959	
Wash-Brand (IPS e.max Ceram Dentin)	403	4:00	30	750	2:30	450	749	
1. Dentin-Brand (IPS e.max Ceram Dentin)	403	4:00	30	750	2:30	450	749	
2. Dentin-Brand (IPS e.max Ceram Dentin)	403	4:00	30	750	2:30	450	749	
Glanzbrand (IPS e.max Ceram Glaze)	403	6:00	50	725	2:30	450	724	450

Tabelle 11: Brenntabelle der Verblendkeramik (Herstellerangaben [88] modifiziert)

Als erstes wurde der IPS e.max Ceram ZirLiner (Ivoclar Vivadent) sämig angerührt und in einer dünnen Schicht aufgetragen, bis eine gleichmäßig grüne Färbung zu erkennen war. Der ZirLiner ist essentiell für einen guten Verbund zwischen Gerüst- und Verblendkeramik [88]. Es folgten ein Wash-Brand und zwei Dentinbrände. Für reproduzierbare, möglichst exakte Maße der Verblendung wurde eine mit IPS Model Sealer (Ivoclar Vivadent) isolierte Kunststoffform verwendet. Die zu verblendende Scheibe wurde mit Dentinmasse beschichtet, zum Verdichten vibriert und die überschüssige Flüssigkeit mit einem Papiertuch abgesaugt. Abschließend wurde die Oberfläche mit einem Objektträger plan abgezogen und die beschichtete Scheibe mit einem Stempel aus der Form gedrückt. Beim zweiten Dentinbrand erfolgte das Vorgehen analog.

Die Prüfung der verblendeten Proben sollte analog zu dem in der Norm ISO EN 6872 beschriebenen Procedere durchgeführt werden. Daher wurden die Prüfkörper nach dem zweiten Dentinbrand auf der Verblendseite entsprechend dem in Kapitel 3.3.3.3 beschriebenen Verfahren planparallel geschliffen, bis eine Stärke von ca. 2,2 mm erreicht war.

Nach einer erneuten Reinigung mit dem Dampfstrahler und einem Ultraschallbad in destilliertem Wasser wurde die Glasurmasse (IPS e.max Glaze Powder, Ivoclar Vivadent) in einer gleichmäßigen Schicht auf die Verblendung aufgetragen, geriffelt und gebrannt. Zur Vermeidung von Spannungen in der Verblendung erfolgte beim letzten Brand eine Langzeitabkühlung. [88]

Abschließend wurden die Prüfkörper wie in Kapitel 3.3.3.5 beschrieben vermessen. Die mittlere Stärke der Verblendung betrug nach dem Glanzbrand 1,00 mm. Die mittlere Dicke der zu verblendenden Zirkonoxidscheiben betrug 1,22 mm, so dass die Gesamtdicke der Scheiben im Mittel bei 2,22 mm lag. Dies entspricht den Dimensionsverhältnissen die auch im klinischen Einsatz gefordert werden. [105]

3.3.6 Durchführung der biaxialen Biegeprüfung

3.3.6.1 Unverblendete Proben

Die biaxiale Biegeprüfung wurde entsprechend der Norm DIN EN ISO 6872 [3] für keramische Werkstoffe in der Zahnheilkunde durchgeführt. Zunächst wurde die Mitte des Prüfkörpers mit Hilfe einer Schablone (Abbildung 19) nach dem von Erdelt et al. [58] beschriebenen Verfahren markiert.

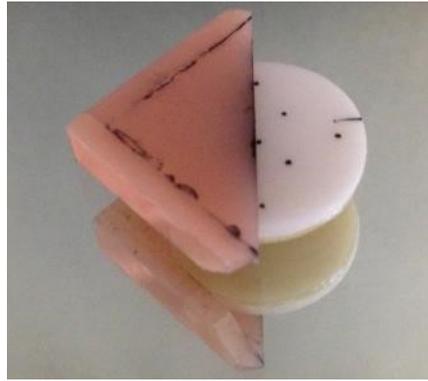


Abbildung 19: Schablone zur Markierung des Mittelpunkts

Die biaxiale Biegeprüfung erfolgte im unteren Prüfraum der Universalprüfmaschine Typ 1445 (Zwick, Ulm, D) (Abbildung 20) mit einem 10 kN Kraftaufnehmer.



Abbildung 20: Universalprüfmaschine

Der Prüfkörper wurde dabei so auf den Auflagekugeln positioniert, dass der Prüfstempel die Probe exakt im Mittelpunkt belastete. Zur gleichmäßigen Lasteinleitung wurde zwischen die Auflagekugeln, den Prüfkörper und den Prüfstempel jeweils eine PE-Folie (Ivoclar Vivadent, Schaan, FL) der Stärke 0,05 mm gelegt. In einem Abstand von ca. 10 cm zum Prüfkörper wurde ein Papierring angebracht, um die Bruchfragmente aufzufangen.

Der Test wurde in der Prüfsoftware “TestXpert® II” (Zwick, Ulm, D) gestartet und mit folgenden Parametern durchgeführt:

Parameter	Vorspannung	Vorschub	Kraft
Wert	0,1 MPa	(1±0,5) mm/min	(10-10.000±0,1) N

Tabelle 12: Parameter der zerstörenden Prüfung

Die zerstörende Prüfung wurde bei einem Lastabfall von 50 % beendet und die Ergebnisse von der TestXpert® II-Software (Abbildung 21) ausgewertet.

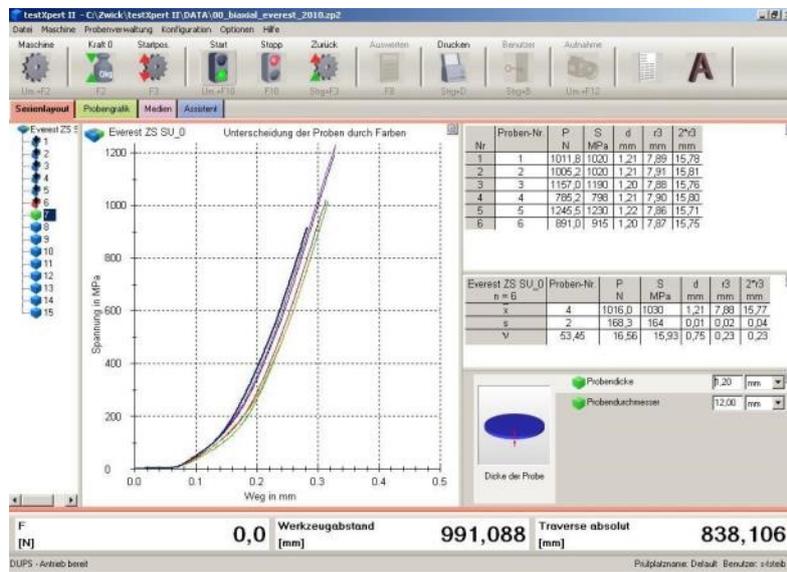


Abbildung 21: Graphische Benutzeroberfläche der Testsoftware

Für die Berechnung der Biegefestigkeit ist die Dicke im Bruchsprung ausschlaggebend. Dieser lag bei allen Proben im Mittelpunkt, was anhand der zusammengesetzten Fragmente überprüft wurde (Abbildung 22).

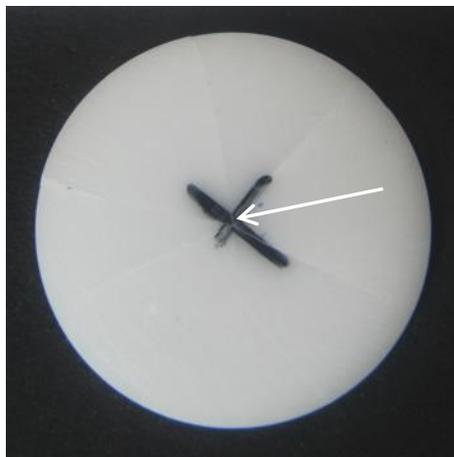


Abbildung 22: Zusammengesetzte Bruchfragmente zur Überprüfung des Bruchsprungs

3.3.6.2 Verblendete Proben

Die Biegeprüfung der verblendeten Proben erfolgte analog. Die Prüfkörper wurden auf den Auflagekugeln mit der Verblendung nach unten orientiert, sodass sich diese in der Zugzone befand. Die Belastung durch den Prüfstempel erfolgte somit auf der Zirkonoxidseite.

Die Prüfung wurde auch hier bis zu einem Lastabfall von 50 % und dem damit verbundenen Bruch der Zirkonoxidscheibe fortgeführt. Ein initialer Lastabfall bei Bruch der Verblendung führte nicht zum Abbruch.

3.3.7 Berechnungsverfahren für die Biaxiale Biegefestigkeit

3.3.7.1 Unverblendete Proben

Die biaxiale Biegefestigkeit entspricht der maximalen Zugspannung an der Probenunterseite, die zum Versagen führt. Dieser Wert wurde für die unverblendeten Prüfkörper mit Formel (3) entsprechend der Norm DIN EN ISO 6872 anhand der Bruchlast, den Maßen und der Poissonzahl, einer Materialkonstante, berechnet. [3]

$$\sigma = 0,2387 P (X - Y)/b^2 \quad (3)$$

Dabei ist

σ die maximale Zugspannung in der Mitte, [MPa]

P die beim Bruch gemessene Gesamtkraft, [N]

$$X = (1 + \nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2](r_2/r_3)^2 \quad (4)$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu)(r_1/r_3)^2 \quad (5)$$

b die Dicke des Probekörpers am Bruchursprung, [mm]

Dabei wiederum ist

ν die Poisson'sche Querkontraktionszahl, hier $\nu = 0,25$

r_1 der Radius des Unterstützungskreises, [mm]

r_2 der Radius des belasteten Bereichs, [mm]

r_3 der Radius des Probekörpers, [mm]

3.3.7.2 Verblendete Proben

Formel (3) eignet sich in dieser Form jedoch nicht für Verbundkörper aus Gerüstkeramik und Verblendung, da hier ein einheitlicher Elastizitätsmodul und eine einheitliche Querkontraktionszahl im Bereich der kompletten Scheibe vorausgesetzt werden [117]. Weiterhin kann aufgrund eines initialen Versagens der Verblendung nur die maximale Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite bezogen auf die Dicke des Zirkonoxidanteils ohne den Einfluss der Verblendung betrachtet werden. Die maximale Biegefestigkeit an den Grenzflächen der einzelnen Materialien kann anhand Formel (6) von Hsueh und Huang et al. [78, 80, 81] berechnet werden:

$$\sigma_i = \frac{E_i(z - z^*)M}{(1 - \nu_i)(1 + \nu_{ave})D^*} \quad (\text{für } i = 1 \text{ bis } n) \quad (6)$$

Die maximale Zugspannung σ_i für die i-te Lage wird hier in Abhängigkeit von der Höhe z ermittelt. Diese ergibt sich wie in Abbildung 23 gezeigt aufgrund der Höhe der Prüfkörper.

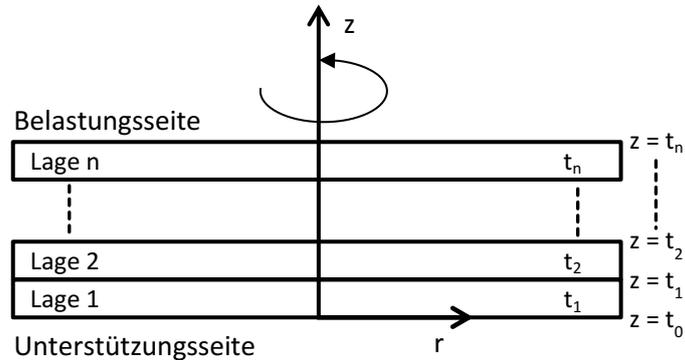


Abbildung 23: Darstellung des verwendeten Koordinatensystems anhand eines schematischen Schnittbilds durch eine mehrschichtige Scheibe. (nach [81])

An der Probenunterseite ist $z = 0$. An der Kontaktfläche von Verblendung und Zirkonoxid entspricht z im vorliegenden Fall der Höhe der Verblendung und an der Probenoberseite der Gesamtdicke.

Die Poisson'sche Querkontraktionszahl kann für die verschiedenen Materialien individuell bestimmt und für den zweischichtigen Fall angenähert werden (Formel (7)). [78]

$$\nu_{ave} = \frac{\nu_1 t_1 + \nu_2 t_2}{t_1 + t_2} \quad (7)$$

Ist sie nicht bekannt, kann für Keramik näherungsweise ein Wert von $\nu = 0,25$ angenommen werden. [3] Wenn ν für jedes i konstant ist, folgt aus Formel (7) $\nu_{ave} = \nu$.

Der Elastizitätsmodul E ist aus anderen Untersuchungen für beide Materialien bekannt:

$$E_{\text{KaVo Everest ZS}} = 210 \text{ GPa [97]}$$

$$E_{\text{IPS E.max ceram}} = 60 \text{ GPa [117]}$$

Das maximale Biegemoment M errechnet sich dabei wie folgt [78]:

$$M = \frac{-P}{8\pi} \left\{ (1 + \nu) \left[1 + 2 \ln \left(\frac{a}{c} \right) \right] + (1 - \nu) \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad (\text{für } r \leq c) \quad (8)$$

Dabei ist

P die beim Bruch gemessene Gesamtkraft, [N]

ν die Poisson'sche Querkontraktionszahl, hier $\nu = 0,25$

a der Radius des Unterstützungskreises, [mm]

c der Radius des belasteten Bereichs, [mm]

R der Radius des Probekörpers, [mm]

D^* steht für die Biegefestigkeit [78] und ergibt sich für einen zweischichtigen Körper aus:

$$D^* = \frac{E_1 t_1^3}{3(1 - \nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^3}{3(1 - \nu_2^2)} + \frac{E_2 t_1 t_2 (t_1 + t_2)}{1 - \nu_2^2} - \frac{\left[\frac{E_1 t_1^2}{2(1 - \nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^2}{2(1 - \nu_2^2)} + \frac{E_2 t_1 t_2}{1 - \nu_2^2} \right]^2}{\frac{E_1 t_1}{1 - \nu_1^2} + \frac{E_2 t_2}{1 - \nu_2^2}} \quad (9)$$

Für $\nu = \text{konstant}$ folgt

$$D^* = \frac{E_1 t_1^3 + E_2 t_2^3 + 3E_2 t_1 t_2 (t_1 + t_2)}{3(1 - \nu^2)} - \frac{[E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2 + 2E_2 t_1 t_2]^2}{(E_1 t_1 + E_2 t_2) * 4(1 - \nu^2)} \quad (10)$$

Mit

t_1 Höhe der Verblendung, [mm]

t_2 Höhe der Zirkonoxidprobe, [mm]

Für die neutrale Ebene z^* [78] folgt aus

$$z^* = \frac{E_1 t_1^2 / 2(1 - \nu_1^2) + E_2 t_2^2 / 2(1 - \nu_2^2) + E_2 t_1 t_2 / (1 - \nu_2^2)}{E_1 t_1 / (1 - \nu_1^2) + E_2 t_2 / (1 - \nu_2^2)} \quad (11)$$

für $\nu = \text{konstant}$

$$z^* = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2 + 2E_2 t_1 t_2}{2(E_1 t_1 + E_2 t_2)} \quad (12)$$

Somit ergeben sich nach Hsueh et al. [78] für die Spannung an der Unterseite der Verblendung $\sigma_{e,\max b}$, sowie an der Grenzschicht zwischen Verblendung $\sigma_{e,\max t}$ und Zirkonoxid $\sigma_{ZrO_2 b}$ folgende Formeln:

$$\sigma_{e.max b} = \frac{E_1 z^* P}{8\pi(1-\nu)D^*} \left\{ 1 + 2 \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad (\text{für } z = 0 \text{ und } r \leq c) \quad (13)$$

$$\sigma_{e.max t} = \frac{-E_1(z-z^*)P}{8\pi(1-\nu)D^*} \left\{ 1 + 2 \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad (\text{für } z = t_1 \text{ und } r \leq c) \quad (14)$$

Mit $z = t_1$, der Höhe der Verblendung

$$\sigma_{zr02 b} = \frac{-E_2(z-z^*)P}{8\pi(1-\nu)D^*} \left\{ 1 + 2 \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad (\text{für } z = t_1 \text{ und } r \leq c) \quad (15)$$

Mit $z = t_1$, der Höhe der Verblendung

Anhand der einzelnen Spannungszustände der verschiedenen Materialien kann schließlich auch die Spannungsdifferenz am Interface wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\sigma_{interface} = \sigma_{zr02 b} - \sigma_{e.max t} \quad (16)$$

3.3.8 Statistische Auswertung

Die Bruchspannung der unverblendeten Proben wurde nach dem in der Norm DIN EN ISO 6872 angegebenen vorgehen [3] aus der Bruchlast errechnet. Bei den verblendeten Proben wurde für die Berechnung der Spannungsverhältnisse die Formel von Hsueh et al. herangezogen. [78]

Im Rahmen einer deskriptiven Datenanalyse wurden Minima, Maxima, Mittelwerte und Standardabweichungen erfasst und grafisch in Boxplots dargestellt. Da sich im Test nach Kolmogorov-Smirnov alle Gruppen als normalverteilt zeigten wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) mit anschließendem Post-hoc Test nach Student-Newman-Keuls durchgeführt. Mit diesem parametrischen Test sollen Unterschiede zwischen den Gruppen auf dem Signifikanzniveau $\alpha=0,05$ festgestellt werden.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Statistikprogramm SPSS 20 (SPSS Inc., Chicago, USA).

3.4 Qualitative und Quantitative Oberflächencharakterisierung

3.4.1 Herstellung der Proben für die Oberflächencharakterisierung

Die charakteristischen Veränderungen der Oberfläche durch die verschiedenen Vorbehandlungsmethoden wurden sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht. Hierzu wurden die Proben wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten

zum Teil kleinere Zirkonoxidblöcke des gleichen Materials, da die verwendeten Mikroskope mitunter nur Analysen in kleinerem Maßstab zulassen. Nach dem Planschleifen wurden die Proben auf einer Seite zusätzlich feingeschliffen und poliert, um auch minimale Veränderungen durch die verschiedenen Arten der Oberflächenbehandlung feststellen zu können. Die Arbeitsschritte hierzu sind in Tabelle 13 genauer erläutert.

Die weiteren Schritte einschließlich der Oberflächenbehandlung wurden wieder wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben durchgeführt.

Präparationsschritt	Unterlage	Abrasiv	Korngröße [µm]	Andruckkraft [N]	Drehzahl [U/min]
Planschleifen	Md-Rondo	Diamond Pad	40	200	300
Planschleifen	Md-Rondo	Diamond Pad	20	200	300
Feinschleifen	MD-Largo	DiaPro Largo	9	250	150
Feinschleifen	MD-Largo	DiaPro Largo	3	200	150
Vorpolitur	MD-Largo	DiaPro Dur	1	200	150
Hochglanzpolitur	OP-Chem	OP-S	0,04	100	150
Spülen	OP-Chem	Wasser	-	100	150

Tabelle 13: Parameter für die Vorbereitung der Proben zum Mikroskopieren (modifiziert nach [36])

Bei der abschließenden Reinigung der Proben unterschied sich das Procedere je nach Untersuchungsmethode. Für die Untersuchung im REM und unter dem Konfokalmikroskop genügte eine saubere, fettfreie und trockene Oberfläche. Hierzu wurden die Proben zusätzlich zu dem bereits aus Kapitel 3.3.3 bekannten Vorgehen für jeweils 5 Minuten in Aceton, entmineralisiertem Wasser und 80 %igem Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit ölfreier Druckluft getrocknet. Anhaftende Staubkörner wurden vor dem Verpacken in Druckverschlussbeuteln mit einem Pinsel entfernt.

Bei den Proben für das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) musste aufgrund der Auflösung im atomaren Bereich nach dem Standardprocedere ein anderes Vorgehen gewählt werden. Die Proben wurden für 5 Minuten ultraschallaktiviert in wasserfreiem Methanol gereinigt und sowohl während, als auch nach der Reinigung ausschließlich in Glasgefäßen gelagert um eine Verunreinigung der Oberfläche durch anhaftende Kunststoffmoleküle zu vermeiden. In der Zeit zwischen der Reinigung und der Analyse der Proben wurden diese unter Vakuum gelagert.

Die Zuordnung der Proben zu den Vorbehandlungen und Untersuchungsmethoden ist in Tabelle 14 dargestellt.

REM-Proben	Konfokal-Proben	AFM-Proben
poliert	poliert	Poliert
sandgestrahlt	sandgestrahlt	sandgestrahlt
60s NaOH	60s NaOH	60s NaOH
	120s NaOH	
180s NaOH	180s NaOH	180s NaOH
300s NaOH	300s NaOH	300s NaOH

Tabelle 14: Übersicht der Proben für die mikroskopischen Analysen

3.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die Proben für die Rasterelektronenmikroskopie wurden mit Leittabs (Plano GmbH, Wetzlar) auf Stiftprobentellern (Plano GmbH) befestigt und unter Argonatmosphäre in der Sputteranlage Polaron Range SC7620 (Quorum Technologies Ltd, West Sussex, UK) mit einer Gold-Palladium-Legierung besputtert.



Abbildung 24: Proben auf Haltern in der geöffneten Sputteranlage

Dieses Vorgehen war notwendig um die Keramikproben elektrisch leitfähig zu machen, und eine optimale Darstellung der Topographie im Rasterelektronenmikroskop Supra 55VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) zu ermöglichen. [161]



Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskop (links im Bild) und dazugehörige Steuereinheit

Von jeder Probe wurden jeweils vier Aufnahmen angefertigt. Die Vergrößerungsfaktoren und der verwendete Detektor wurden je nach Darstellbarkeit der Strukturen variiert (Tabelle 15). Die in der Tabelle angegebene Vergrößerung dient nur zur groben Orientierung. Der exakte Maßstab findet sich auf den einzelnen Bildern.

REM-Proben	Vergrößerung 1	Vergrößerung 2	Vergrößerung 3	Vergrößerung 4
poliert	50 ¹	5000 ²	20.000 ²	50.000 ²
sandgestrahlt	51 ¹	5000 ¹	20.000 ¹	50.000 ¹
60s NaOH	30 ¹	5000 ¹	20.000 ¹	50.000 ¹
180s NaOH	35 ¹	5000 ¹	20.000 ¹	50.000 ¹
300s NaOH	30 ¹	5000 ¹	30.000 ¹	50.000 ¹
1) Detektor: SE2		2) Detektor: InLens		

Tabelle 15: Übersicht der angewendeten Parameter der unter dem REM untersuchten Proben

Die quantitative Auswertung erfolgte mit dem Programm ZEN 2 lite (Carl Zeiss Microscopy GmbH). Hierzu wurde die Skalierung der Bilder entsprechend dem Maßstab kalibriert und einzelne Strukturen vermessen.

3.4.3 Konfokalmikroskopische Untersuchung

Oberflächenanalysen unter dem Konfokalmikroskop zählen zu den lichtoptischen und berührungslosen Verfahren und zeichnen sich durch eine schnelle und einfache Untersuchung der Proben aus. [139]

Zentrales Element des konfokalen Mikroskops μ surf explorer (NanoFocus AG, Oberhausen) ist die Konfokaleinheit, die in z-Richtung über dem Messtisch verfahren werden kann. Diese besteht im Einzelnen wie in Abbildung 26 schematisch dargestellt, aus einer LED-Lichtquelle (1), einer rotierenden Lochblende, der Multi-Pinhole-Disc (MPD) (2), einem Objektiv mit Piezoversteller (3) und einer CCD-Kamera (5).

Durch die MPD und das Objektiv wird das LED-Licht als weißer Fleck auf die Oberfläche der Probe (4) fokussiert. Das Licht wird von der Probe reflektiert, an der Punktöffnung der Lochblende (MPD) auf den im Fokus liegenden Anteil reduziert und von der CCD-Kamera registriert. Das so erzeugte Bild enthält im Gegensatz zu einem konventionellen Mikroskopbild keine unscharfen Bildteile, da das Streulicht durch die Blendenwirkung der MPD herausgefiltert wird. Auf der MPD befinden sich in spezieller Anordnung eine Vielzahl an Pinholes. Durch die Rotation der Scheibe und den Piezoversteller der Linse wird

schließlich ein Bildstapel erzeugt, der es möglich macht die Oberfläche der Probe dreidimensional abzubilden. [138]

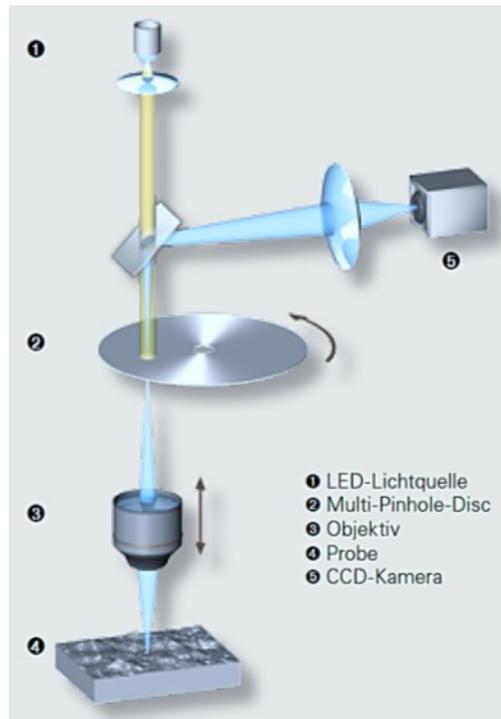


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Konfokaleinheit. (aus [138])

Die Proben wurden unter der Linse des 160S-Objektivs platziert und bei 100-facher Vergrößerung in einem Messfeld von $160 \times 160 \mu\text{m}$ als Einzelbilder mit einem vertikalen Abstand von 1 nm aufgenommen. Mit der dazugehörigen Software $\mu\text{soft analysis}$ (NanoFocus AG) wurden die Bilder plan und flach ausgerichtet und entsprechend der Norm DIN EN ISO 25178 die arithmetische Durchschnittshöhe (S_a), die durchschnittliche quadratische Höhe (S_q), sowie die Maximale Höhe der Oberfläche (S_z) ermittelt. Zusätzlich wurde das gestreckte Aussehensverhältnis der Oberfläche (S_{dr}) bestimmt, das das relative Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche zur Messfläche beschreibt.

3.4.4 Rasterkraftmikroskopische Untersuchung

Mit dem Rasterkraftmikroskop können Oberflächen mit sehr hoher Auflösung bis in den atomaren Bereich untersucht werden. Dabei werden die wechselseitigen Kräfte auf atomarer Ebene zwischen der Probe und einer Messspitze (Sonde) registriert. Die Sonde ist hierzu an einer Blattfeder (engl. Cantilever) befestigt, deren Auslenkungen mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert wird. Durch zeilenweises Abrastern entsteht schließlich ein dreidimensionales Bild. [96]

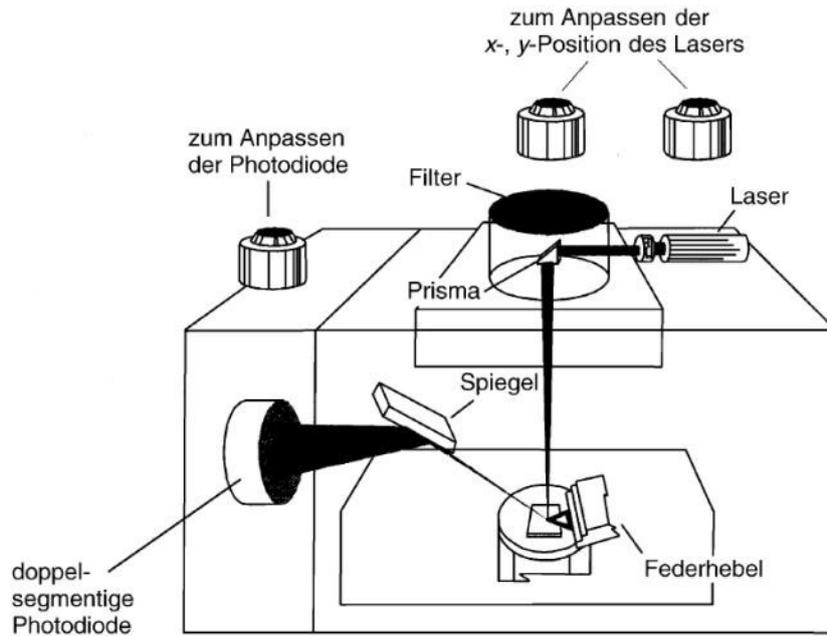


Abbildung 27: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (Nanoscope III, Veeco). (aus [63])

Es kann zwischen contact-mode, non-contact-mode und intermittend contact-mode (auch Tapping-mode genannt) unterschieden werden. Wird die Sonde unter Kontakt über die Oberfläche geführt, ist neben einer Beschädigung von Sonde und Oberfläche eine Verfälschung durch friktive und adhäsive Kräfte möglich. Ohne Kontakt zur Oberfläche reduziert sich unter Umgebungsbedingungen jedoch die Auflösung und die Artefaktanfälligkeit steigt. Nahezu jede Oberfläche ist mit einem feinen Fluidfilm von Kondensat aus der Raumluft überzogen, welcher die Spitze trotz non-contact-mode auf die Oberfläche zieht und die Daten so unbrauchbar macht. [151]

Daher kam für die vorliegende Untersuchung der Tapping-Mode zum Einsatz. Dabei wird der Cantilever mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz angeregt und die Spitze der Oberfläche angenähert, so dass sie sich nach leichtem Kontakt wieder abhebt. Durch die Berührung mit der Oberfläche geht Energie verloren und die Amplitude der Schwingung wird geringer, wodurch Rückschlüsse auf die Oberfläche erfolgen. [151] Proben mit einer Rauheit über $0,2 \mu\text{m}$ lassen sich im AFM jedoch generell nur schlecht untersuchen. [121]

Von jeder Probe wurden Aufnahmen in verschiedenen Größen und Auflösungen angefertigt. Dabei zeigten sich ein Scanbereich von $20 \times 20 \mu\text{m}$ und eine Auflösung von 256×256 Pixeln als guter Kompromiss zwischen Aufnahmedauer, Übersicht und Detailauflösung. Für mehr Details wurden noch Aufnahmen mit einer Größe von $5 \times 5 \mu\text{m}$ und Aufnahmen mit einer Auflösung von 512×512 Pixeln erstellt.

Für die Untersuchung am Rasterkraftmikroskop Nanoscope III (Veeco/Digital Instruments, Santa Barbara, USA) wurden die Proben mit speziell dafür vorgesehenen Klebepads auf magnetischen Probenhaltern befestigt und mit einer Scanrate von 1,00 Hz und einer Amplitude Setpoint von ca. 1,0-1,2 mV abgerastert.

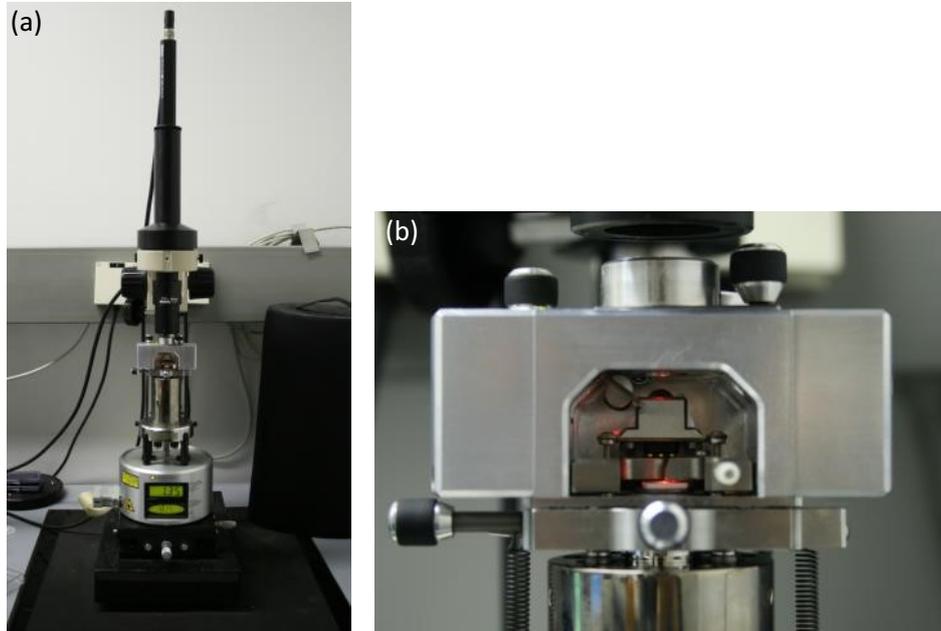


Abbildung 28: Rasterkraftmikroskop Nanoscope III (a) und Scaneinheit im Detail (b)

Mit der dazugehörigen Software (NanoScope Analysis 1.40; Bruker, Billerica, USA) wurden die Bilder plan und flach ausgerichtet und entsprechend der Norm DIN EN ISO 25178 der arithmetische Mittenrauwert ($\text{Image Ra} \triangleq \text{Sa}$), der quadratische Mittenrauwert ($\text{Image Rq} \triangleq \text{Sq}$), die Maximale Höhe der Oberfläche ($\text{Image Rmax} \triangleq \text{Sz}$), sowie das relative Flächenverhältnis von Istoberfläche zur Messfläche ($\text{Image surface area difference} \triangleq \text{Sdr}$) ermittelt. Die mit der dazugehörigen Software ermittelten Werte werden dort zwar anders benannt, entsprechen aber den Werten aus der Norm. [82]

Zusätzlich wurde die Mikrostruktur der Oberfläche untersucht und einzelne Körner qualitativ in Bezug auf Phasentransformationen analysiert. Durch die Politur der Oberfläche bis zu einer Rauheit (R_a) von kleiner 3 nm kann davon ausgegangen werden, dass kleinste Oberflächenerhebungen durch t/m-Transformationen erkennbar sind. [32]

4 Ergebnisse

4.1 Biaxiale Biegeprüfung

Neben den Bruchlastwerten für das terminale Versagen der Prüfkörper wurde im biaxialen Biegeversuch ebenfalls der initiale Lastabfall beim Versagen der Verblendkeramik registriert, was eine Auswertung der in Tabelle 16 aufgeführten Parameter ermöglicht. Die Spannung beim terminalen Versagen der verblendeten Zirkonoxidproben wurde sowohl unter der Annahme eines einschichtigen Körpers mit der Dicke des Zirkonoxidanteils (1), als auch für den zweischichtigen Fall (2) ausgewertet.

	unverblendet	verblendet
initial	—	σ_{e,max_b}^2
	—	$\sigma_{ZrO_2_b}^2$
	—	$\Delta\sigma_{interface}^2$
terminal	$\sigma_{ZrO_2}^1$	$\sigma_{ZrO_2_b}^1$
	—	$\sigma_{ZrO_2_b}^2$
1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81]		

Tabelle 16: ausgewertete Parameter der biaxialen Biegeprüfung

Die angefertigten Prüfkörper erfüllten bezüglich ihrer Abmessungen alle die Vorgaben der Norm. Die Messwerte der biaxialen Biegeprüfung und die Maße aller Prüfkörper finden sich im Anhang in Kapitel 8.6.

In der Gruppe NÄ1_0 wurde ein Ausreißer ausgeschlossen, da diese Probe neben einer stark erniedrigten Bruchspannung ein abweichendes Bruchbild zeigte. Die Probe zerbrach im Gegensatz zu allen anderen Proben in nur zwei Fragmente, was auf einen Vorschaden schließen lässt. Weiterhin eignen sich die unter 3.3.7 beschriebenen Formeln nur für die Berechnung der Spannung im Bruchursprung, welcher bei dieser Probe nicht eindeutig zu bestimmen ist. [3] Nach Ausschluss des Ausreißers zeigten sich alle Gruppen im Test von Kolmogorov-Smirnov als normalverteilt, weshalb ein Vergleich der Werte mit parametrischen Testverfahren möglich war.

4.1.1 Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die maximale Bruchspannung des Zirkonoxids

4.1.1.1 Deskriptive Statistik

Die Ergebnisse der biaxialen Biegeprüfung der unverblendeten Testreihen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Der Medianwert der sandgestrahlten und der 3 Minuten in NaOH Schmelze geätzten Gruppen ist hier nahezu identisch. Die 5 Minuten geätzte Gruppe liegt

knapp darunter, gefolgt von den unbehandelten und den 1 Minute geätzten Proben. Die Interquartilsabstände für die ersten drei genannten sind sehr ähnlich. Die Kontrollgruppe und die für 1 Minute geätzten Proben zeigen hier einen geringeren Abstand. (Abbildung 29)

Versuchsreihe	Min	Max	Mittelwert	SD	Median
UB_0 ¹	831,84	1221,16	1043,31	109,07	1026,68
SU_0 ¹	793,19	1370,96	1111,78	150,89	1100,33
NÄ1_0 ¹	743,89	1259,90	971,90	142,55	974,98
NÄ3_0 ¹	847,01	1404,30	1096,11	156,51	1101,04
NÄ5_0 ¹	790,79	1351,85	1074,66	174,17	1076,90

1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3]

Tabelle 17: Ergebnisse der biaxialen Biegeprüfung der unverblendeten Proben [MPa]

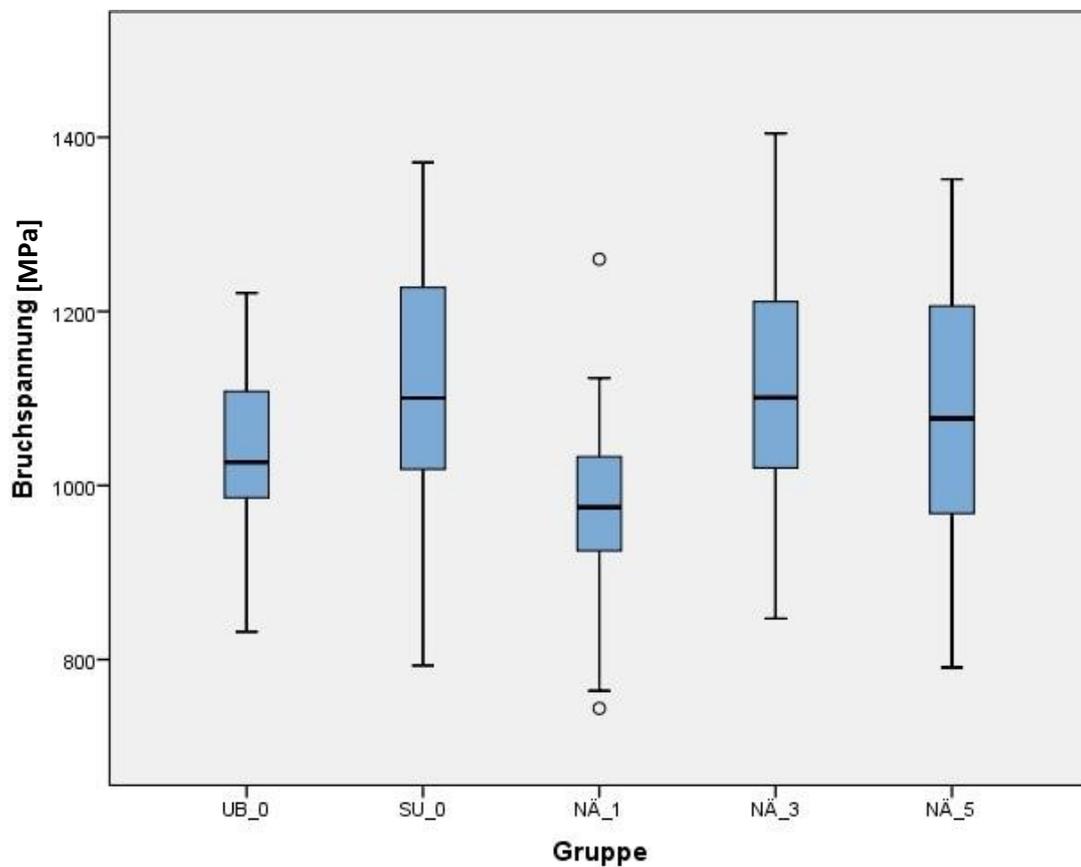


Abbildung 29: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite

4.1.1.2 Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA)

Die einfaktorielle Varianzanalyse zeigt, dass auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ zwischen den Gruppen keine signifikanten Unterschiede bestehen.

Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	0,104

Tabelle 18: Einfaktorielle Varianzanalyse der biaxialen Biegeprüfung der unverblendeten Proben

4.1.2 Einfluss der Verblendung auf die maximale Bruchspannung des Zirkonoxids

4.1.2.1 Deskriptive Statistik

Tabelle 19 fasst die Ergebnisse der biaxialen Biegeprüfung der verblendeten und der unverblendeten Proben beim terminalen Versagen zusammen, die der gleichen Vorbehandlung unterzogen wurden. Bei den verblendeten Proben wurden zwei verschiedene Berechnungsansätze betrachtet.

Versuchsreihe	Min	Max	Mittelwert	SD	Median
UB_0 ¹	831,84	1221,16	1043,31	109,07	1026,68
SU_0 ¹	793,19	1370,96	1111,78	150,89	1100,33
NÄ3_0 ¹	847,01	1404,30	1096,11	156,51	1101,04
UB_v ²	174,28	237,26	200,70	15,88	198,57
SU_v ²	176,46	218,44	195,00	13,21	191,43
NÄ3_v ²	157,96	217,84	188,83	18,60	190,26
UB_v ¹	806,35	1055,58	920,21	77,36	913,56
SU_v ¹	845,92	977,56	912,27	40,19	898,82
NÄ3_v ¹	804,58	985,37	889,32	63,16	915,91

1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81]

Tabelle 19: biaxialen Biegefestigkeit von verblendeten und unverblendeten Proben der gleichen Vorbehandlungen [MPa]

In Abbildung 30 fällt für die Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite deutlich der Unterschied zwischen den verblendeten und den unverblendeten Proben auf. Die Ergebnisse der zweiseichtigen Betrachtung der verblendeten Proben liegen deutlich unter den anderen Werten, sind aber innerhalb der Gruppe nahezu identisch und zeigen eine sehr geringe Streuung. Wird zum Zeitpunkt des terminalen Versagens für das Zirkonoxid nur ein einschichtiger Zustand ohne Verblendung angenommen ergeben sich Werte die näher an den unverblendeten Proben liegen. Hier findet sich der größte Interquartilsabstand bei den unbehandelten Proben, gefolgt von den geätzten und gestrahlten. Bei den Medianwerten weicht nur die sandgestrahlte Gruppe nach unten ab. Die größte Streuung findet sich innerhalb der unverblendeten Proben.

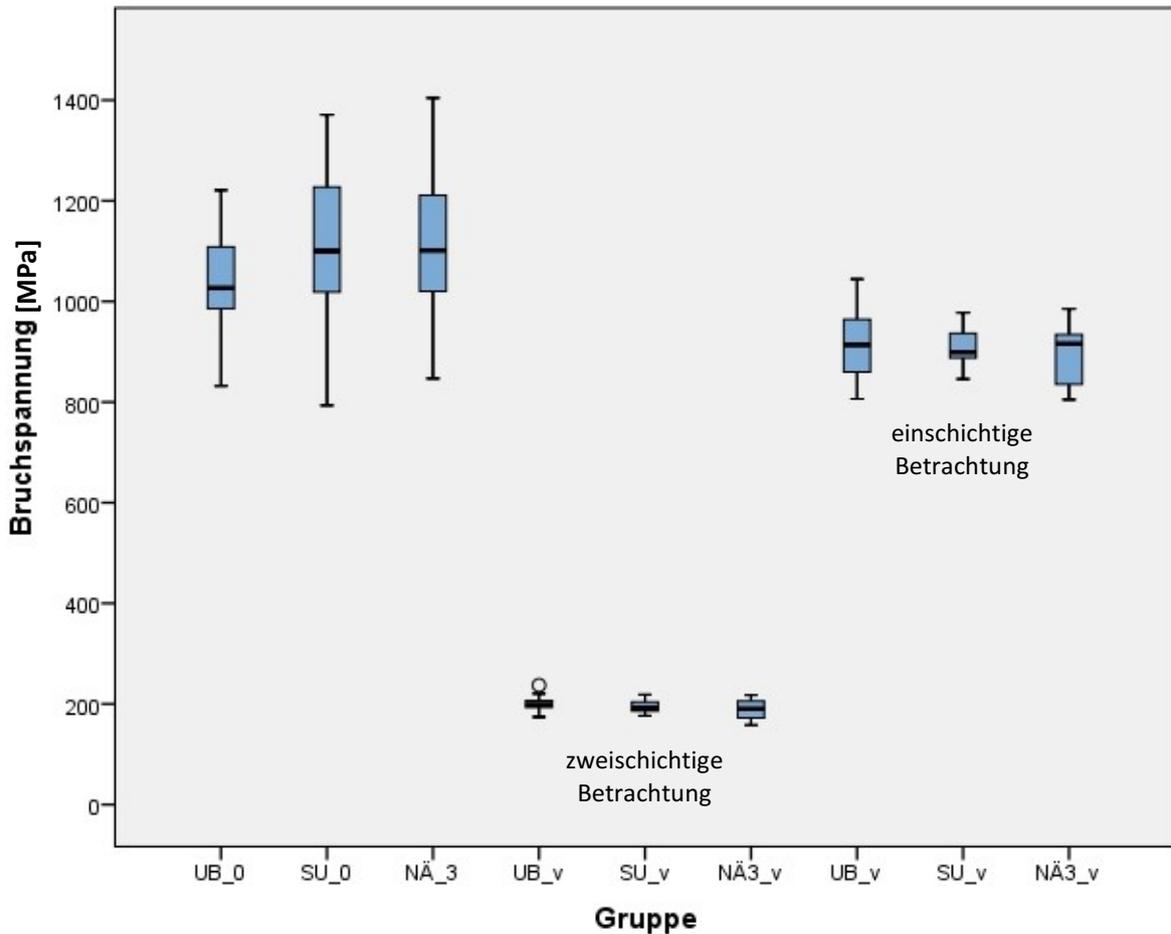


Abbildung 30: Boxplot zum Einfluss der Verblendung auf die biaxiale Biegefestigkeit des Zirkonoxids

4.1.2.2 Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA)

Die einfaktorielle Varianzanalyse zeigt, dass hochsignifikante Unterschiede mit $p \leq 0,001$ zwischen den Testreihen der verblendeten und der unverblendeten Proben bestehen.

Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	0,000

Tabelle 20: einfaktorielle Varianzanalyse der biaxialen Biegeprüfung von unverblendeten und verblendeten Proben

Um zu ermitteln, zwischen welchen Versuchsreihen (unbehandelt, sandgestrahlt, mit Natronlauge geätzt) signifikante Unterschiede bestehen, wurde der Post-hoc Test nach Student-Newman-Keuls durchgeführt.

4.1.2.3 Post-hoc Test nach Student-Newman-Keuls

Die verblendeten und die unverblendeten Proben sind nach dem Student-Newman-Keuls-Test in drei homogene Untergruppen aufgeteilt. Innerhalb der Untergruppen der verblendeten sowie der unverblendeten Proben gibt es keine signifikanten Unterschiede, da der p-Wert für den Vergleich zweier Gruppen in keinem Fall das Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ unterschreitet (Tabelle 21):

Gruppe	Anzahl	Untergruppe für $\alpha = 0,05$		
		1	2	3
NÄ3_v ²	15	188,83 MPa		
SU_v ²	15	195,00 MPa		
UB_v ²	15	200,70 MPa		
NÄ3_v ¹	15		889,32 MPa	
SU_v ¹	15		912,27 MPa	
UB_v ¹	15		920,21 MPa	
UB_0 ¹	15			1043,31 MPa
NÄ3_0 ¹	15			1096,10 MPa
SU_0 ¹	15			1111,78 MPa
Signifikanz		0,929	0,611	0,093
Mittelwerte für die in homogenen Untergruppen befindlichen Gruppen a. Verwendet ein harmonisches Mittel für Stichprobengröße = 15,000. 1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81]				

Tabelle 21: Post-hoc Test nach Student-Newman-Keuls zum Vergleich von unverblendeten und verblendeten Proben

4.1.3 Einfluss der Oberflächenbehandlung auf das initiale Versagen der Verblendung

4.1.3.1 Deskriptive Statistik

Das Versagen des Verbunds zeigt sich durch initialen Lastabfall, der jedoch nicht zum Abbruch der Prüfung führt. Hierbei kommt es wie bei Kerler [102] und Aboushelib et al. [15] beschrieben zu einer initialen Rissbildung in der Verblendung. Dies ist der Zeitpunkt, in dem die maximale Spannung an der Unterseite der Verblendung auftritt. Die Kontrollgruppe weist hier den höchsten Medianwert auf, gefolgt von den geätzten und den sandgestrahlten Proben. Bei den Interquartilsabständen hingegen gibt es kaum Unterschiede.

Versuchsreihe	Min	Max	Mittelwert	SD	Median
UB_v ²	97,92	176,67	135,56	24,31	139,33
SU_v ²	89,82	146,88	125,53	20,44	120,95
NÄ3_v ²	106,80	161,32	138,79	16,16	135,05
2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Hunag [81]					

Tabelle 22: Spannung an der Unterseite der Verblendung beim initialen Bruch [MPa]

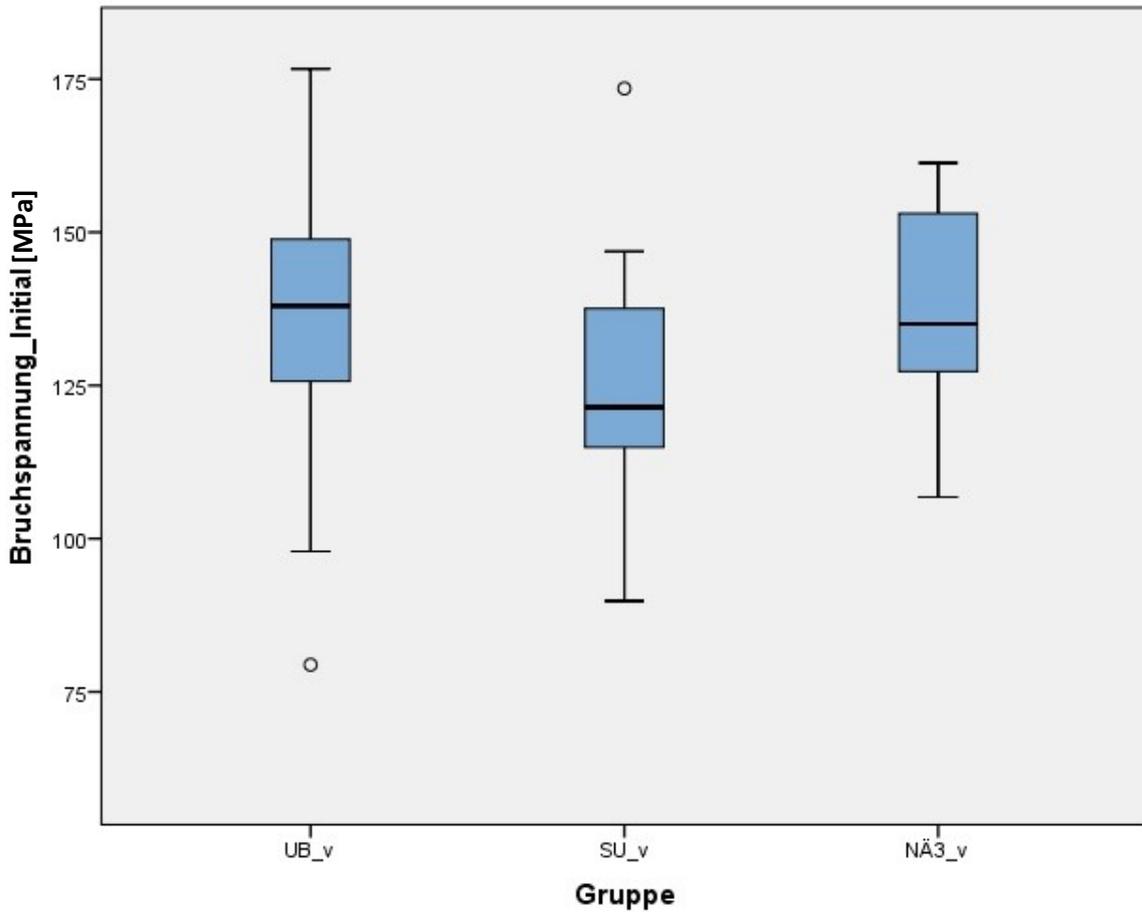


Abbildung 31: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannung an der Unterseite der Verblendung beim initialen Lastabfall.

Zum gleichen Zeitpunkt wurde auch die maximale Spannung an der Unterseite des Zirkonoxids registriert, die in dieser Schicht jedoch noch nicht zum Bruch führte. Sowohl Median, als auch Mittelwert der Kontrollgruppe und der geätzten Gruppe stimmen fast überein. Lediglich die sandgestrahlte Gruppe weist hier niedrigere Werte auf. Die größte Streuung findet sich in der Kontrollgruppe, die niedrigste in der geätzten Gruppe.

Versuchsreihe	Min	Max	Mittelwert	SD	Median
UB_v ²	83,17	182,42	136,56	24,62	141,89a
SU_v ²	92,97	171,57	124,71	20,18	120,32
NÄ3_v ²	109,24	159,14	137,34	16,69	139,64

2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Hunag [81]

Tabelle 23: Spannung an der Zirkonoxidunterseite beim initialen Bruch der Verblendung [MPa]

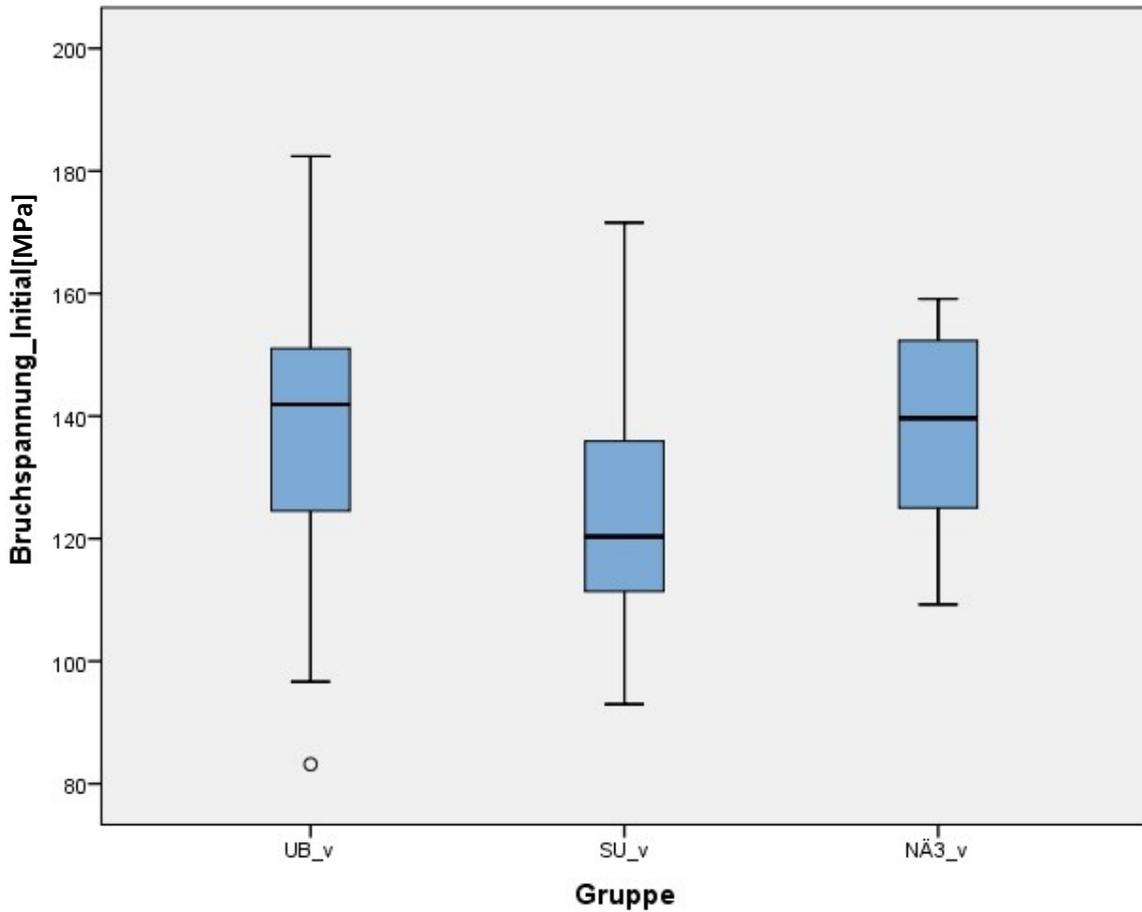


Abbildung 32: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannung an der Zirkonoxidunterseite beim initialen Versagen der Verblendung

4.1.3.2 Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA)

Die einfaktorielle Varianzanalyse liefert zum Zeitpunkt des initialen Versagens der Verblendung an der Unterseite der Verblendung keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Testreihen.

Bruchspannung bei initialem Versagen der Verblendung	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	0,196

Tabelle 24: Einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannung in der Verblendung beim initialen Versagen

Gleiches gilt für die Spannung an der Zirkonoxidunterseite.

Bruchspannung bei initialem Versagen der Verblendung	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	0,187

Tabelle 25: Einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannung im Zirkonoxid beim initialen Versagen

4.1.4 Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannungsdifferenz an der Grenzfläche zwischen Zirkonoxid und Verblendung

4.1.4.1 Deskriptive Statistik

Zum Zeitpunkt des initialen Versagens der Verblendung besteht an der Grenzfläche zwischen Zirkonoxidunterseite und der Oberseite der Verblendung eine Spannungsdifferenz (Formel (16)). Diese fällt in der sandgestrahlten Gruppe am geringsten aus. Die Kontrollgruppe und die geätzte Gruppe sind nahezu identisch und liegen darüber. Die Streuung der Werte ist in der geätzten Gruppe am geringsten.

Versuchsreihe	Min	Max	Mittelwert	SD	Median
UB_v ²	69,04 MPa	130,30 MPa	97,54 MPa	17,59 MPa	101,44 MPa
SU_v ²	66,41 MPa	122,55 MPa	89,08 MPa	14,41 MPa	85,94 MPa
NÄ3_v ²	78,03 MPa	113,67 MPa	98,10 MPa	11,92 MPa	99,75 MPa

2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Hunag [81]

Tabelle 26: Spannungsdifferenz zwischen Zirkonoxidunterseite und Oberseite der Verblendung beim initialen Versagen

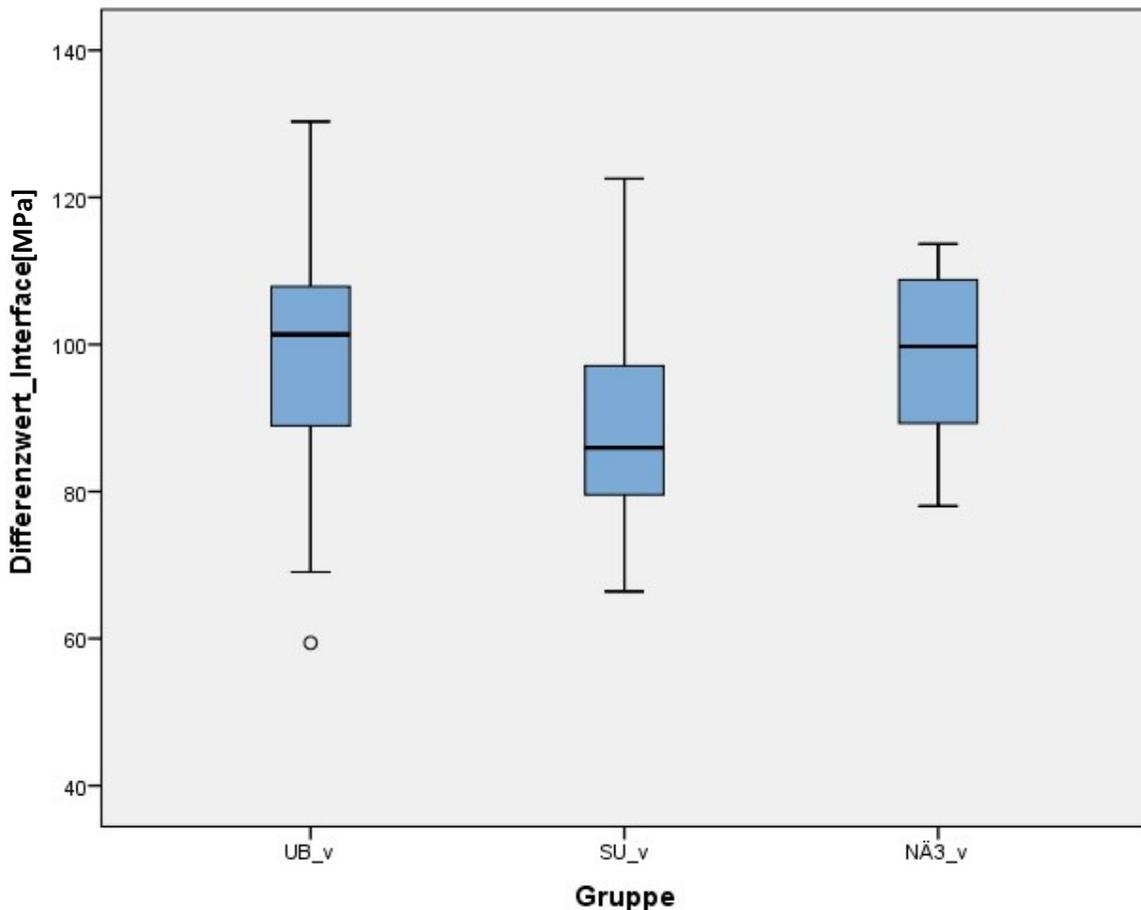


Abbildung 33: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannungsdifferenz zwischen Zirkonoxidunterseite und Oberseite der Verblendung beim initialen Versagen

4.1.4.2 Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA)

Zwischen den Gruppen bestehen entsprechend dem Ergebnis der einfaktoriellen Varianzanalyse keine Unterschiede.

Differenz der Bruchspannung an der Grenzfläche Zirkonoxid/Verblendung	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	0,187

Tabelle 27: einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannungsdifferenz an der Grenzfläche

4.2 Mikrostruktur der Oberfläche und Rauheitsmessung

4.2.1 REM

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigen eine klare Beziehung zwischen der Art der Vorbehandlung und der Topographie der Oberfläche. Zur Veranschaulichung der Effekte auf die Mikrostruktur sind verschiedene Vergrößerungen der einzelnen Proben dargestellt.

4.2.1.1 poliert

Die polierten Proben haben eine homogene Oberfläche ohne Schleifspuren. Vereinzelt finden sich Poren die auf Defekte von der Herstellung schließen lassen und Verunreinigungen (Abbildung 34).

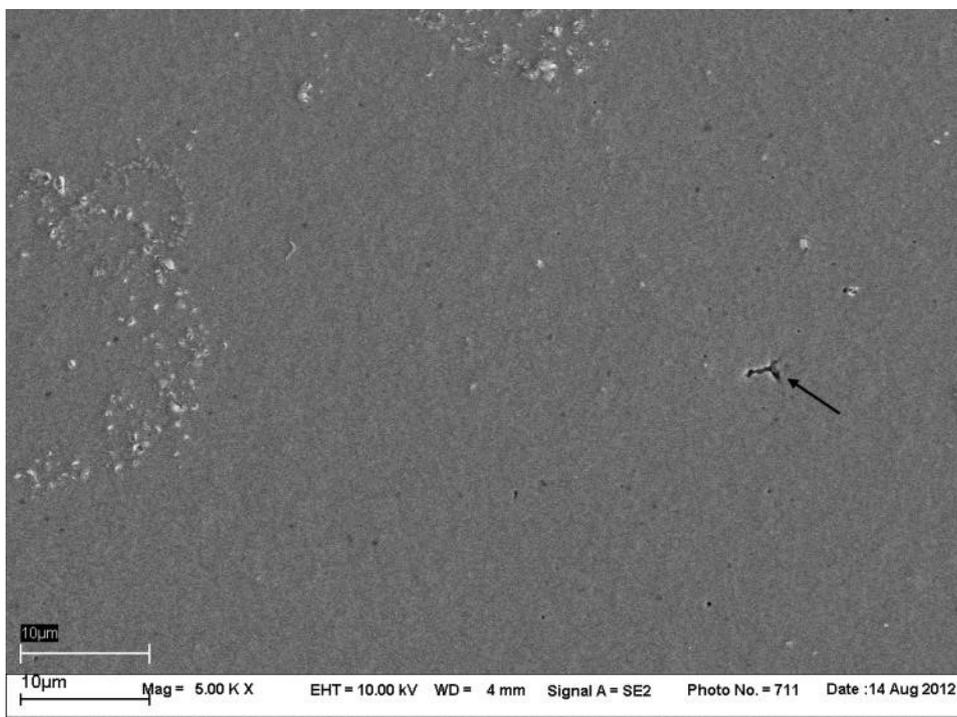


Abbildung 34: Polierte Probe mit Defekt an der Oberfläche (Pfeil) und Verunreinigungen (weiße Auflagerungen)

Bei höherer Vergrößerung werden die einzelnen Körner mit einer Größenverteilung von ca. 200-600 nm sichtbar (Abbildung 36). Dazwischen, vereinzelt die beschriebenen Defekte (Pfeile) (Abbildung 35). Die fleckige Struktur stammt von Verunreinigungen der Oberfläche.

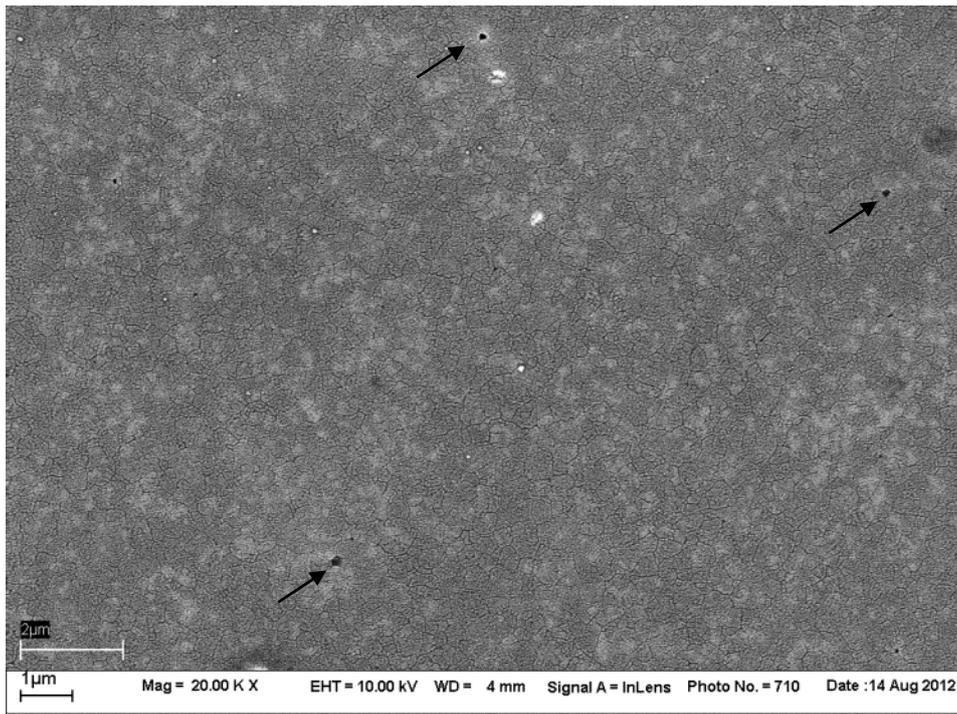


Abbildung 35: polierte Probe mit fleckiger Struktur aufgrund von Verunreinigungen. Pfeile zeigen Poren.

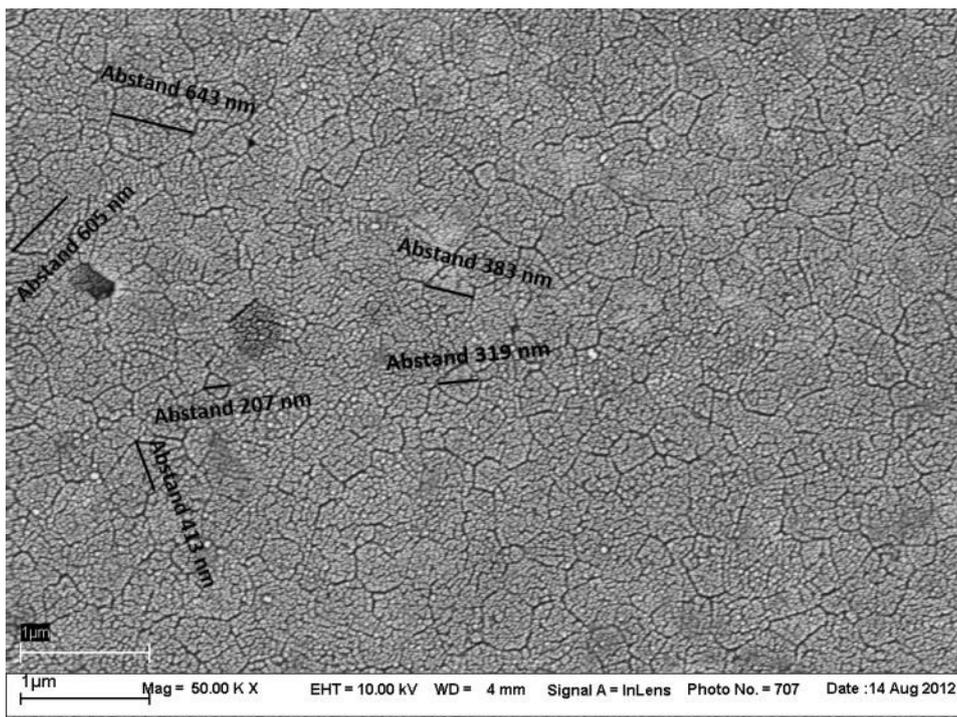


Abbildung 36: polierte Probe mit Messungen einzelner Körner

4.2.1.2 sandgestrahlt

Die korundgestrahlten Proben zeigen eine moderat bearbeitete Oberfläche mit Aufschilferungen an den Rändern der Einkerbungen, die sich aus der Oberfläche erheben. Daneben finden sich Partikel, die nur lose anhaftend wirken (Abbildung 37).

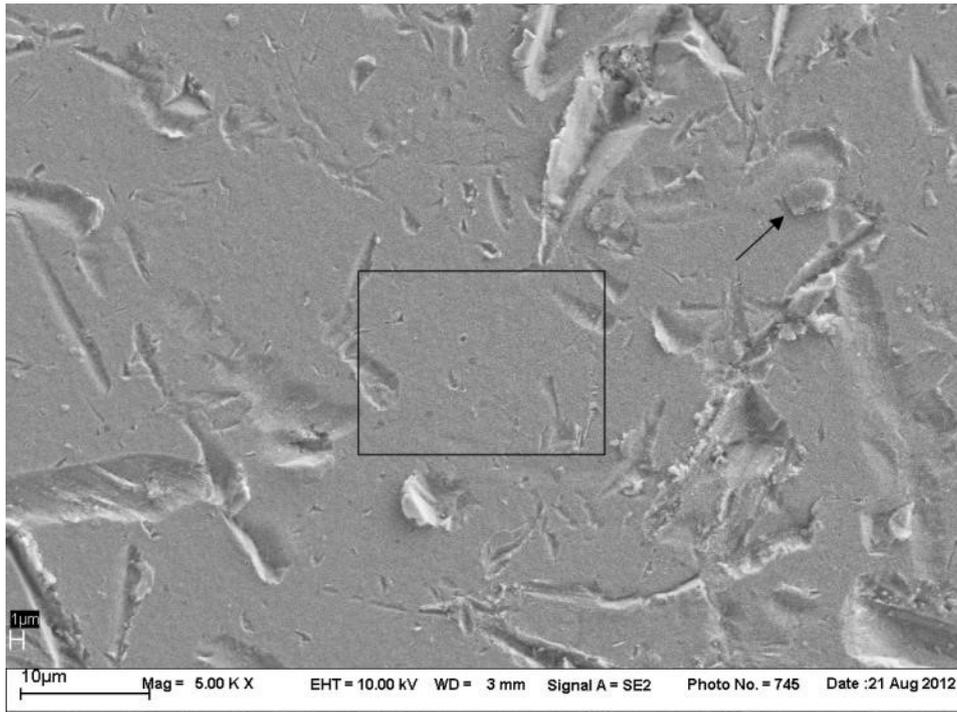


Abbildung 37: sandgestrahlte Probe mit lose anhaftenden Partikeln (Pfeil). Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung

Zwischen den Furchen weist die Oberfläche relativ große unbehandelte Areale von mehreren μm^2 auf (Abbildung 39). Helle Höfe um die Einschlagstellen deuten auf eine monokline Transformation hin [46]. Dunkle und helle Flecken stammen von Verunreinigungen. (Abbildung 38)

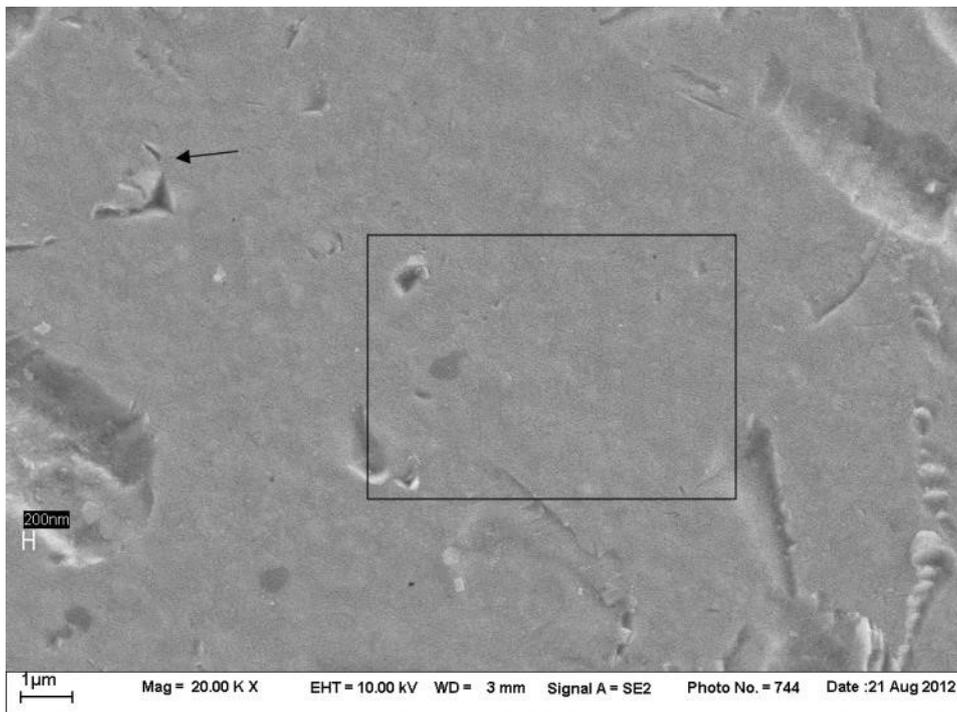


Abbildung 38: sandgestrahlte Probe mit Mikroriss an der Oberfläche (Pfeil). Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung.

In den nicht bearbeiteten Arealen kann eine regelmäßige Kornstruktur mit feiner Zeichnung vom Sputtern beobachtet werden. Deutlich zu erkennen ist der helle Hof, der den vom Korund verursachten Krater umgibt.

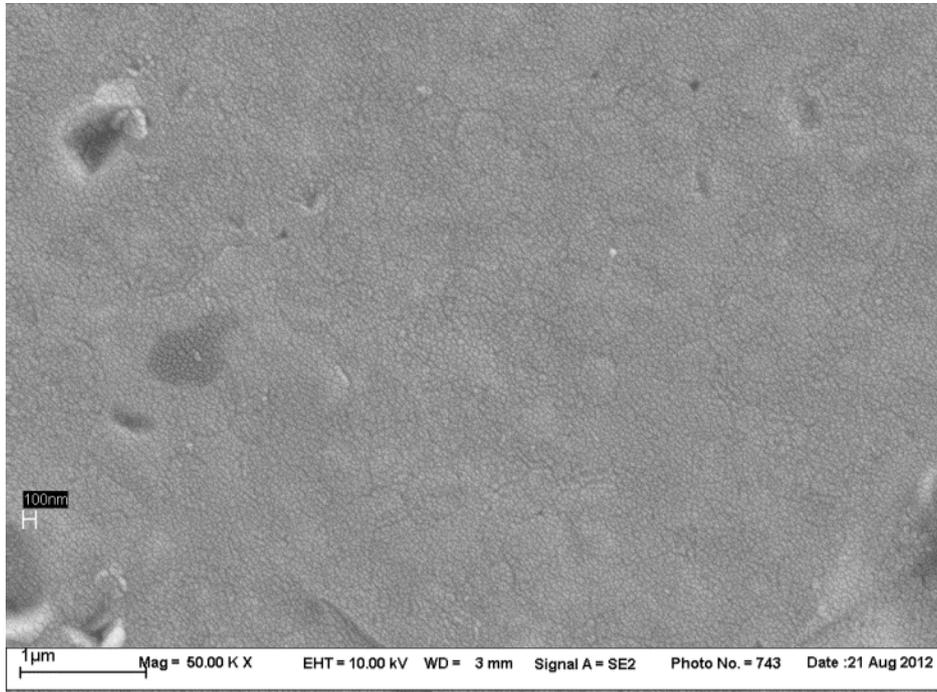


Abbildung 39: sandgestrahlte Probe mit mehrere μm^2 großen, unbehandelten Arealen

4.2.1.3 1 min mit NaOH geätzt

Bei einer Ätzdauer von 60 s mit NaOH findet sich eine homogene Oberfläche mit annähernd gleichmäßig über die Oberfläche verteilten Poren überwiegend gleicher Größe. Vereinzelt und unregelmäßig verteilt finden sich größere, zum Teil irregulär geformte Fehlstellen.

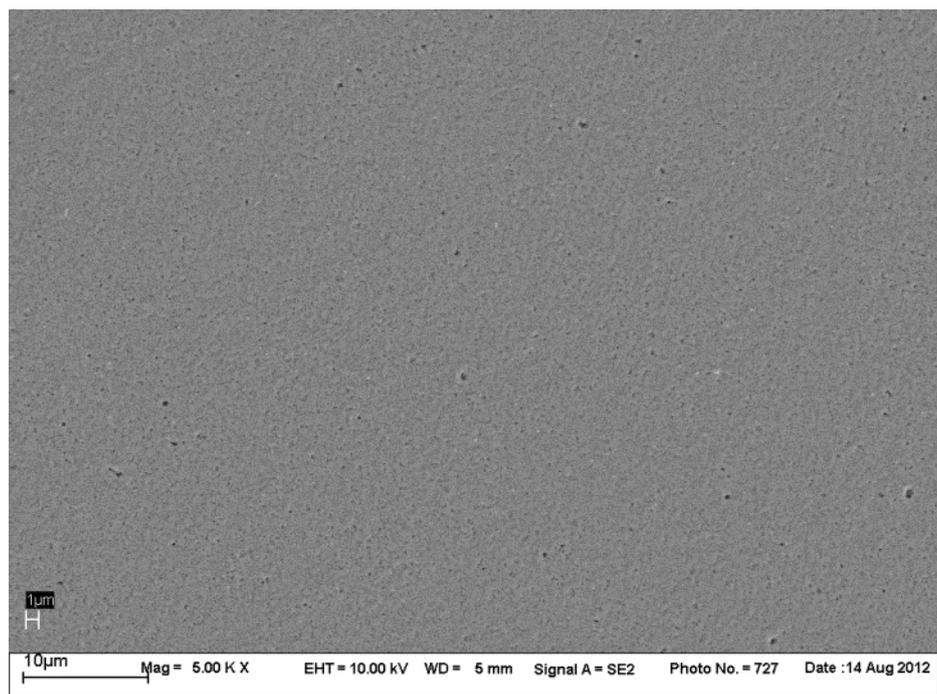


Abbildung 40: 60 s mit NaOH geätzt. Homogen verteilte, dezente Porenbildung

In Abbildung 41 finden sich zwischen Arealen von Körnern mit regulärer Struktur, Bereiche stärkerer Facettierung und Zergliederung der Körner mit deutlicher Demarkierung. Diese Strukturen sind mit 100-200 nm deutlich kleiner als die ursprünglichen Körner des Y-TZP.

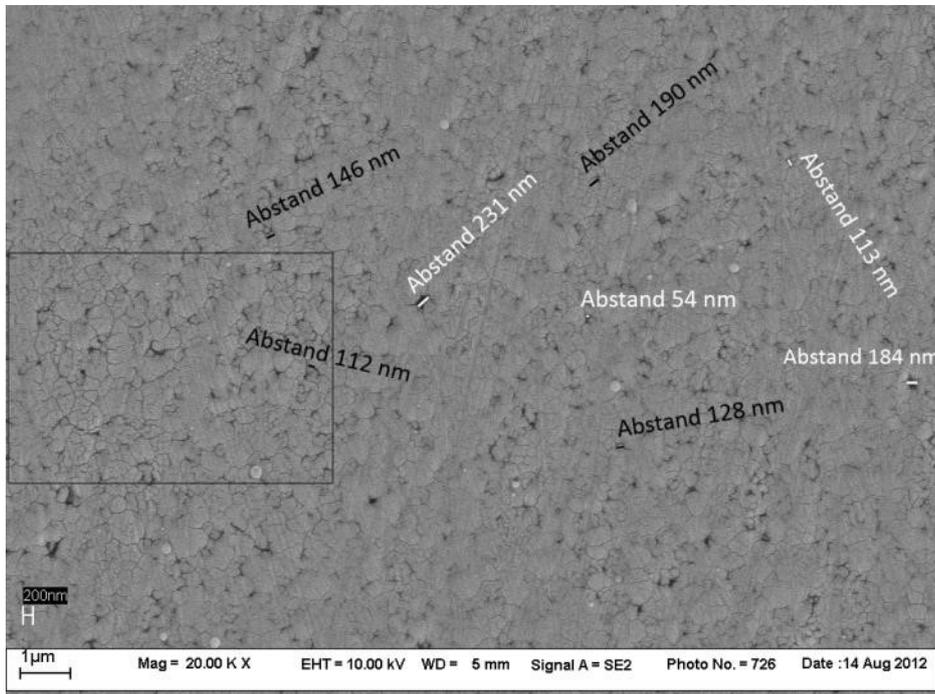


Abbildung 41: 60 s mit NaOH geätzt. Der Rahmen zeigt den Ausschnitt für die Vergrößerung. Poren weiß, Körner schwarz beschriftet

Mit zunehmender Vergrößerung (Abbildung 42) sind die eigentlichen Korngrenzen in den stärker facettierten Bereichen nur noch ansatzweise zu erkennen. An den Ecken aufeinander treffender Körner finden sich kleinere Fehlstellen in der Größenordnung 50-100 nm. Größere mit bis zu 300 nm finden sich dort, wo Teilbereiche einzelner Körner fehlen.

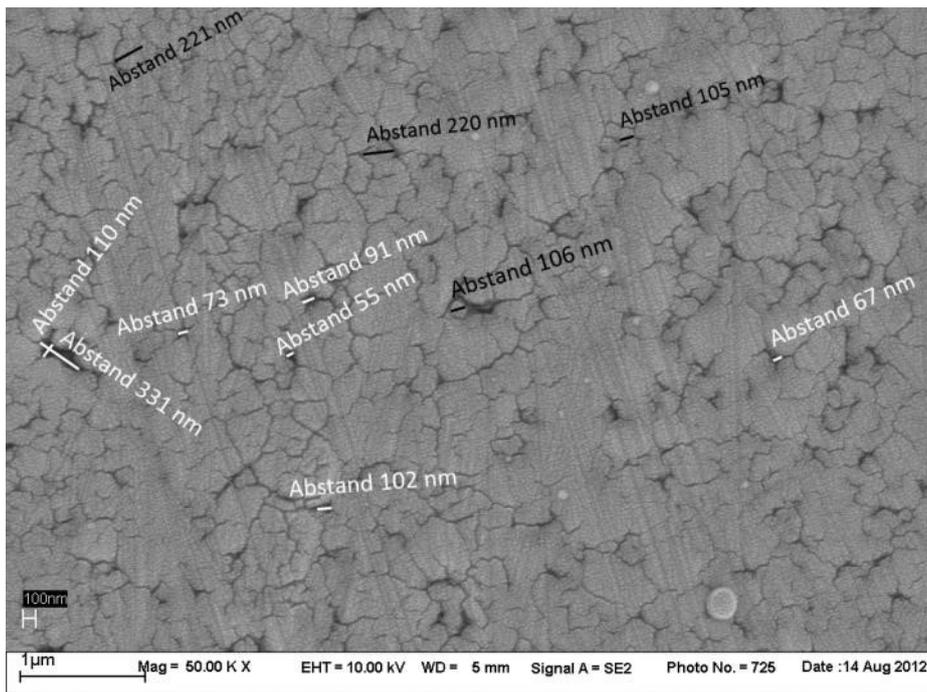


Abbildung 42: 60s mit NaOH geätzt. Poren weiß, Körner schwarz beschriftet

4.2.1.4 3 min mit NaOH geätzt

Im Vergleich zu Abbildung 40 (60s NaOH, 5.000x) sind bei 180 s Ätzdauer (Abbildung 43) in dieser Vergrößerung, abgesehen von einer geringfügig deutlicheren Darstellung der Poren keine Unterschiede zu erkennen.

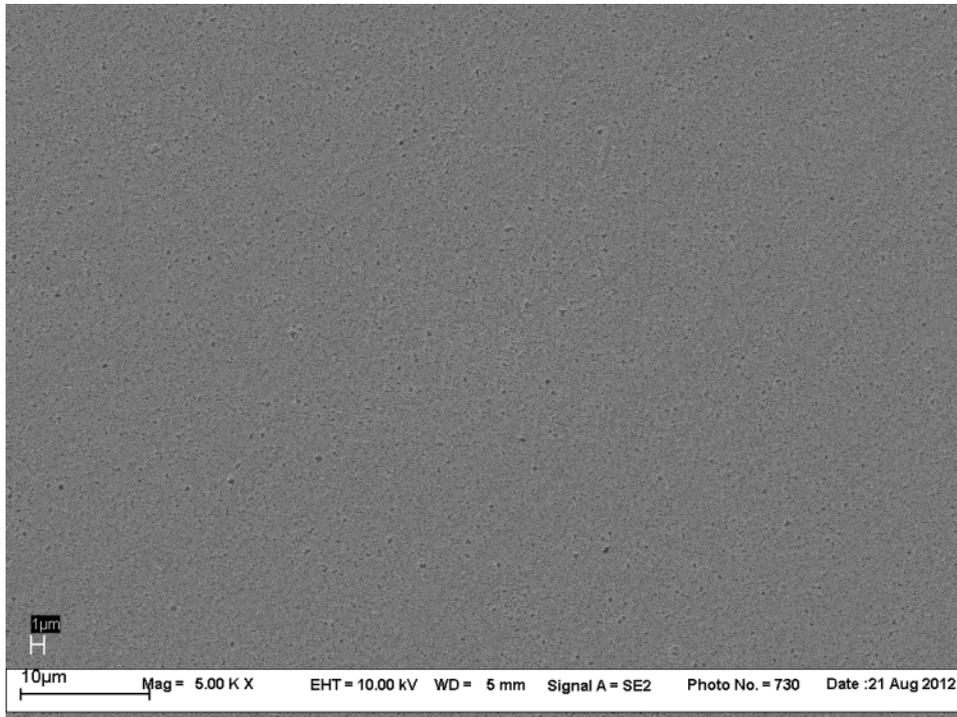


Abbildung 43:180s NaOH geätzt

Bei 20.000x Vergrößerung (Abbildung 44) ist eine deutliche Zunahme der Demarkierung der Körner und der zergliederten Bereiche zu erkennen. Die Areale mit regulären Körnern sind im Vergleich zu Abbildung 41 (60 NaOH, 20.000x) deutlich kleiner und nur noch vereinzelt vorhanden. Sowohl die Zahl der kleineren als auch der größeren Fehlstellen nimmt hingegen zu. Zudem wächst die Porengröße auf etwa 500 nm an und liegt damit im Bereich ganzer Y-TZP Körner.

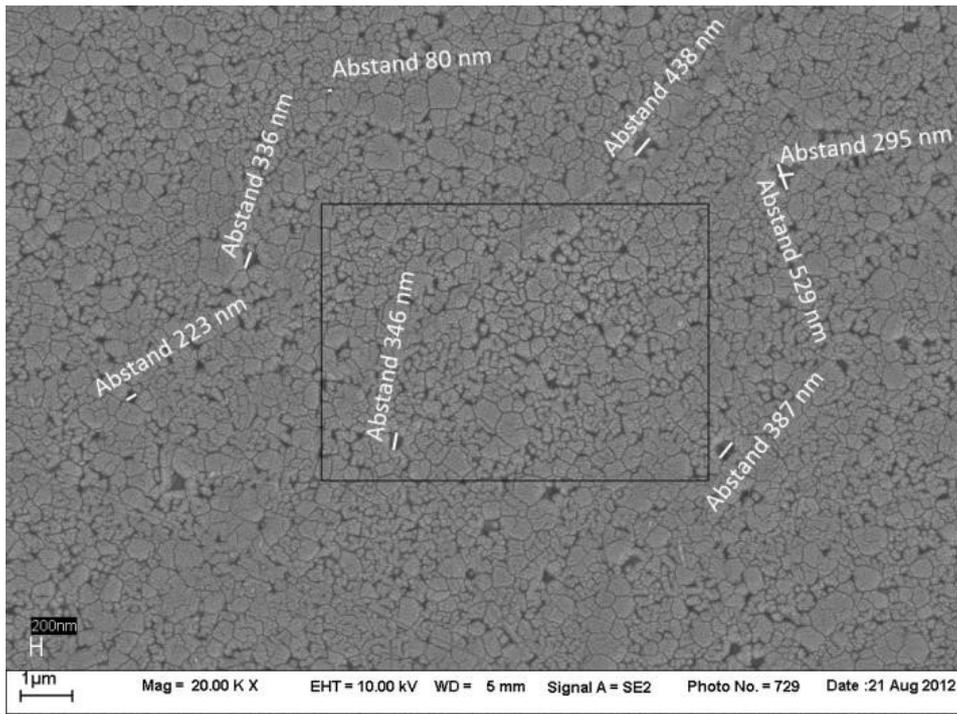


Abbildung 44: 180s NaOH geätzt. Der Auswahlrahmen zeigt den Bereich der Vergrößerung. Poren vermessen.

Bei dieser höheren Vergrößerung desselben Areals (Abbildung 45) fällt neben den bereits beschriebenen Effekten eine feinere Zeichnung der Oberfläche auf, die auf das Gold vom Besputtern zurückzuführen ist.

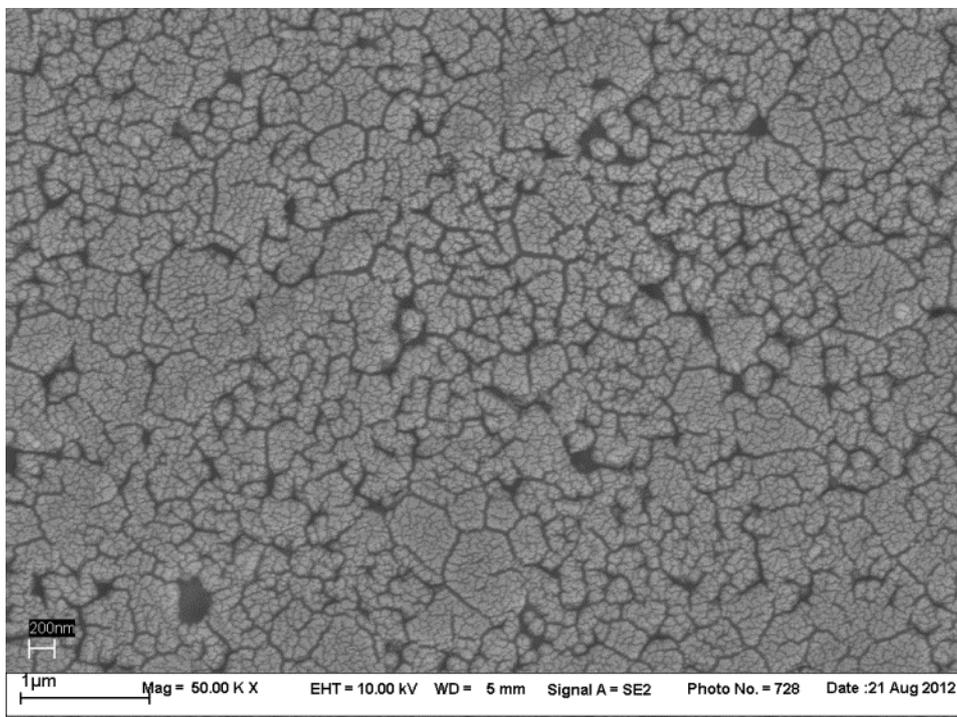


Abbildung 45: 180s NaOH geätzt. Deutliche Zergliederung der Kornstruktur.

4.2.1.5 5 min mit NaOH geätzt

Im Vergleich zu den Proben mit 180 s Ätzdauer zeigen sich nach 300 s unabhängig von der Vergrößerung keine wesentlichen Unterschiede.

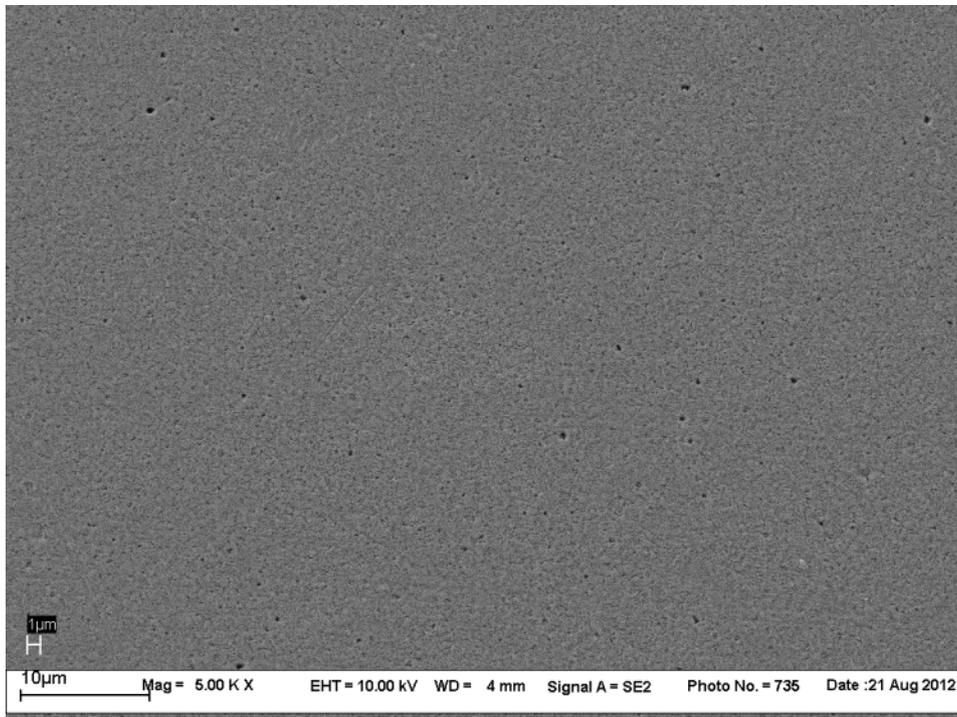


Abbildung 46: 300s NaOH geätzt. Homogene, feine Porenbildung.

In Abbildung 47 und Abbildung 48 finden sich neben den oben beschriebenen Effekten auf die Körner und die Korngrenzen noch dezente Schleifspuren vom Polieren auf der Oberfläche.

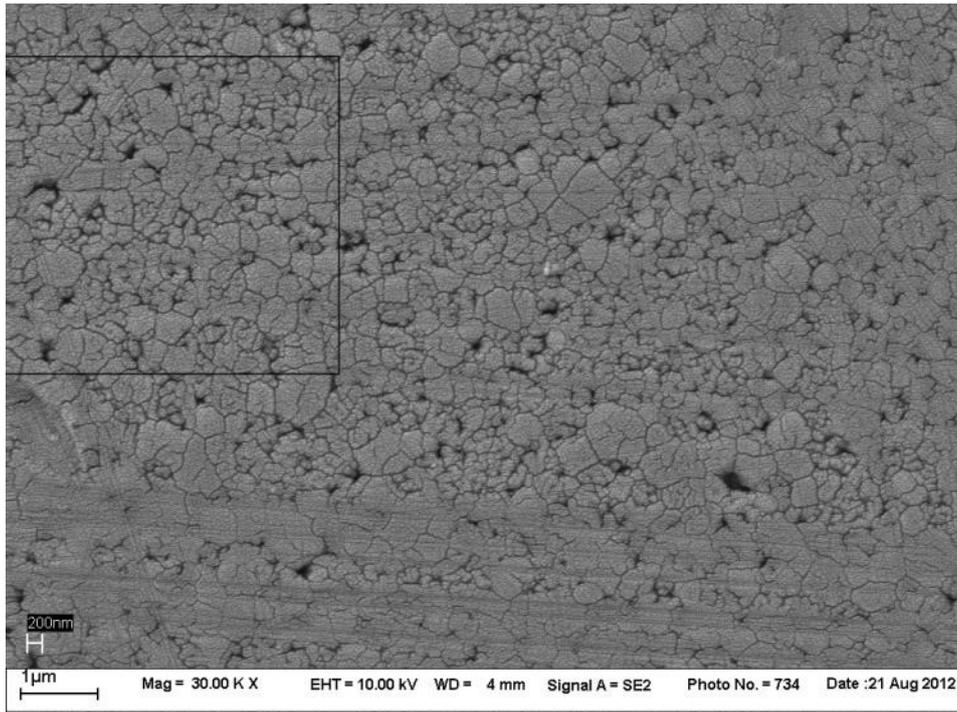


Abbildung 47: 300s NaOH geätzt. Schleifspuren im unteren Bild Drittel. Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung.

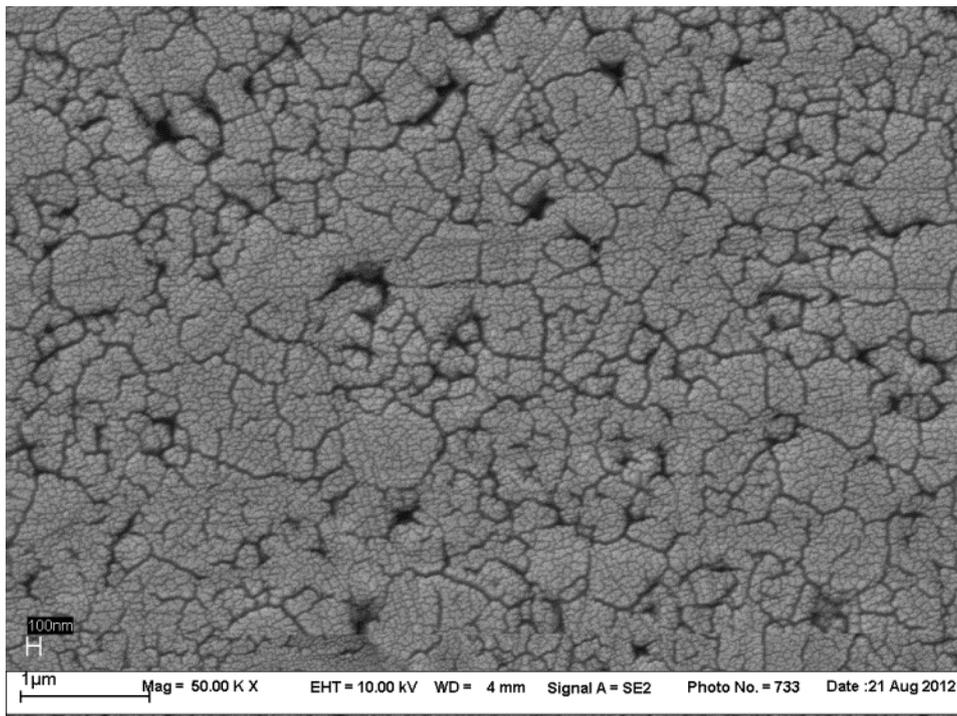


Abbildung 48: 300s NaOH geätzt. Dezentere Schleifspuren vom Polieren

4.2.2 Konfokalmikroskop

Die mittels Konfokalmikroskopie gemessenen Werte (Tabelle 28) zeigen nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Testreihen. Als Referenz wurden zwei unbehandelte, polierte Proben untersucht. Lediglich das Sandstrahlen der Oberfläche zeigt eine deutliche Zunahme der Rauheit. Bei den geätzten Proben ist nach 120 s eine geringe Zunahme der Rauheit zu verzeichnen. Mit zunehmender Ätzdauer nimmt die Rauheit wieder ab. Einzig die prozentuale Oberflächenzunahme (Sdr) bleibt im Vergleich zur polierten Referenz leicht erhöht.

Behandlung	Sa [nm]	Sq [nm]	Sz [nm]	Sdr [%]
poliert_1	4,41	5,61	45,3	0,008
poliert_2	5,3	6,66	53,2	0,008
sandgestrahlt	266	332	2420	7,64
60s NaOH	5,36	6,79	62,1	0,010
120s NaOH	13,3	16,9	111	0,169
180s NaOH	6,89	8,75	69,9	0,020
300s NaOH	5,52	6,98	52,1	0,014

Tabelle 28: Mittels Konfokalmikroskopie ermittelte Oberflächenrauheit

4.2.3 Rasterkraftmikroskop

Die Rauheitsanalyse wurde mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops Nanoscope III für die unbehandelten und geätzten Proben weiter verfeinert. Aufgrund der vergleichsweise großen Rauheit der sandgestrahlten Oberfläche war es nur bedingt möglich diese zu untersuchen. Um eine Beschädigung des Mikroskops zu vermeiden konnte die Oberfläche bei diesen Proben nur mit sehr geringem Kontakt abgetastet werden [96]. Die resultierende Aufnahme war aufgrund starker Artefakte nicht aussagekräftig. Da sich bei der Untersuchung mittels Konfokalmikroskop bereits große Unterschiede zu den anderen Gruppen zeigten war eine Analyse der sandgestrahlten Oberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie auch nicht notwendig.

Die polierte Probe zeigt unter dem AFM eine homogene geschlossene Oberfläche. Die einzelnen Körner sind in der Höhen-Darstellung anhand von Höhendifferenzen in der Größenordnung um 5 nm zu erkennen (Abbildung 49). Die unbehandelten Proben zeigen punktuelle Auflagerungen im nm Maßstab (s.a. Abbildung 58).

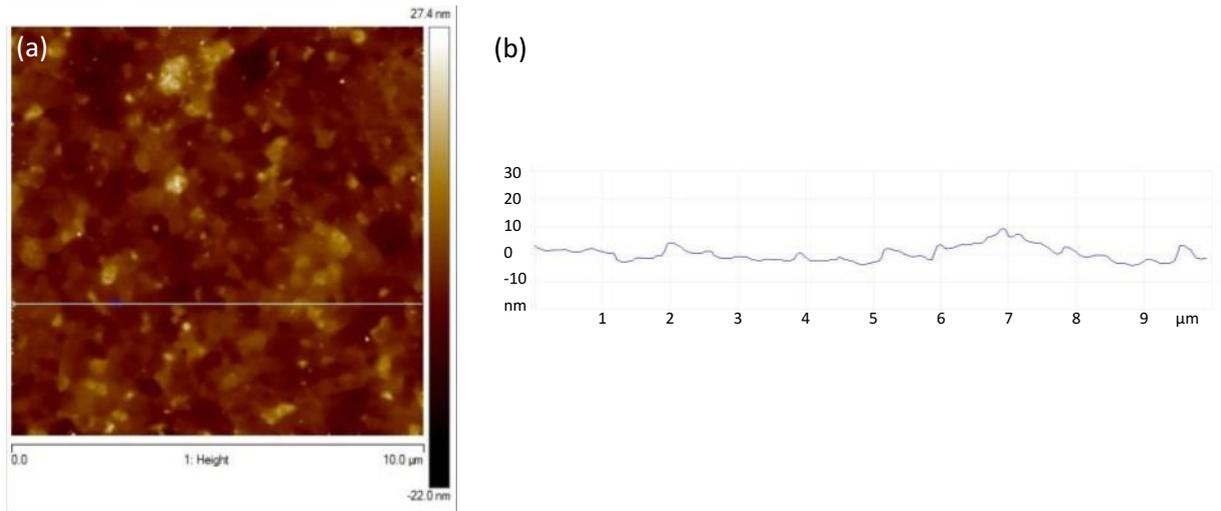


Abbildung 49: poliertes Zirkonoxid. Höhendarstellung (a) und Profil (b) im AFM (2.000)

Die geätzten Proben zeigen dagegen eine deutliche Porenbildung und Auflockerung an den Korngrenzen, was nach 180 s am deutlichsten wird. Nach 60 s und 300 s ist dagegen ein Angriff der Oberfläche einzelner Körner zu erkennen. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils die um 30° geneigte 3D-Rekonstruktion, sowie die Höhenansicht der AFM Aufnahme. Bei den Darstellungen nach 180 s weicht der Maßstab aus Gründen der Darstellbarkeit ab. In Klammern ist die Bild Nummer angegeben.

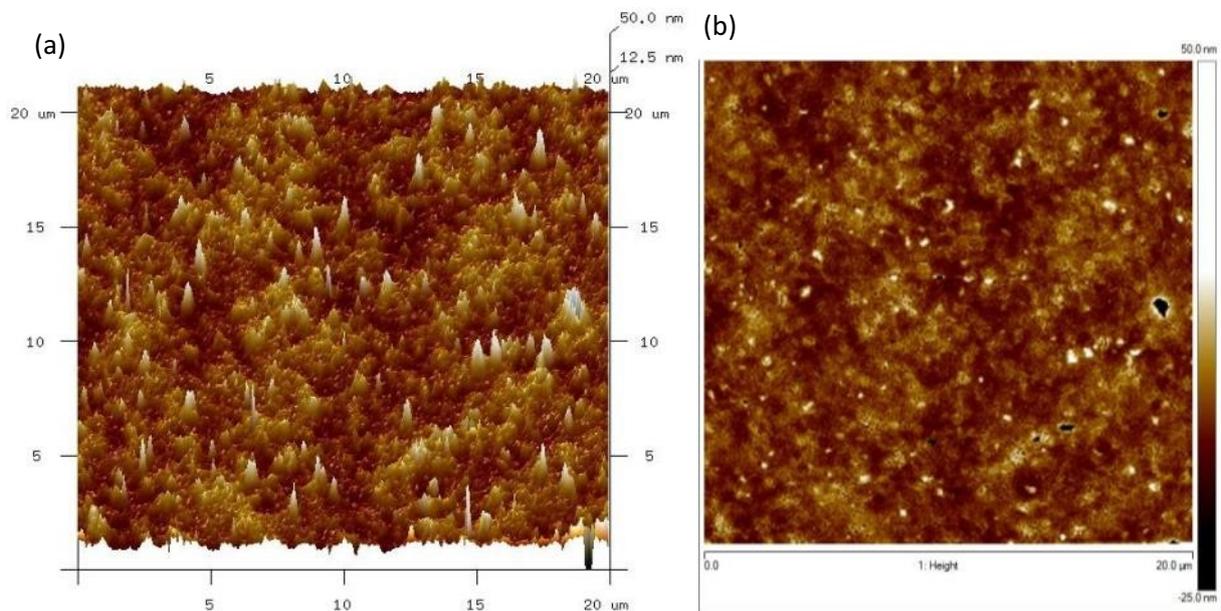


Abbildung 50: 60s NaOH, 20x20µm (1.000)

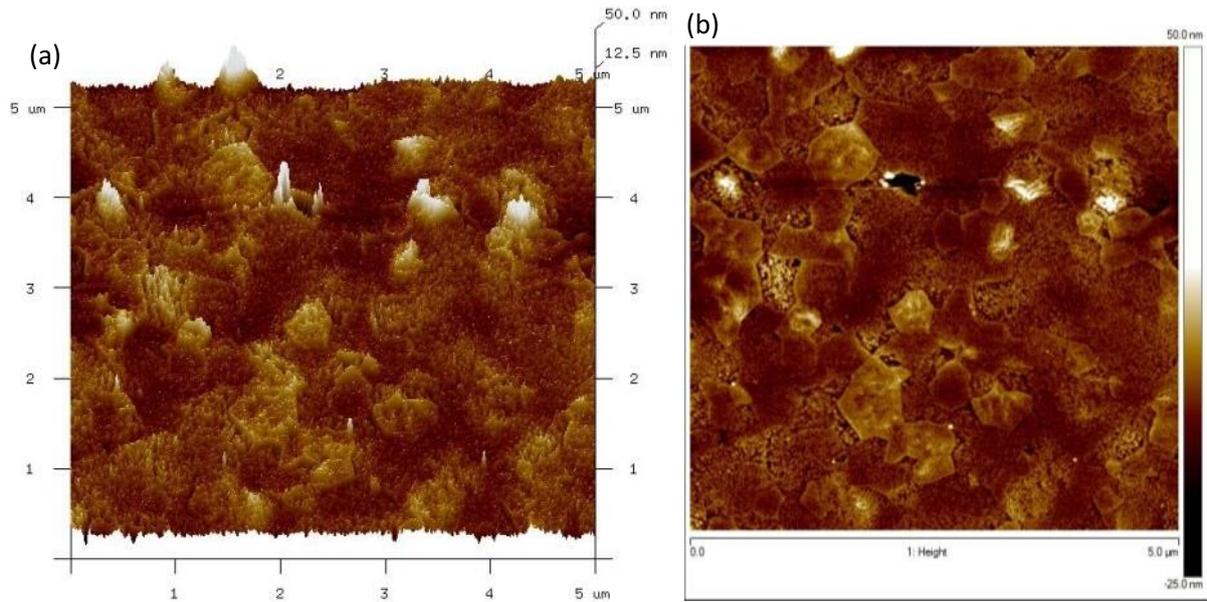


Abbildung 51: 60s NaOH, 5x5μm (1.003)

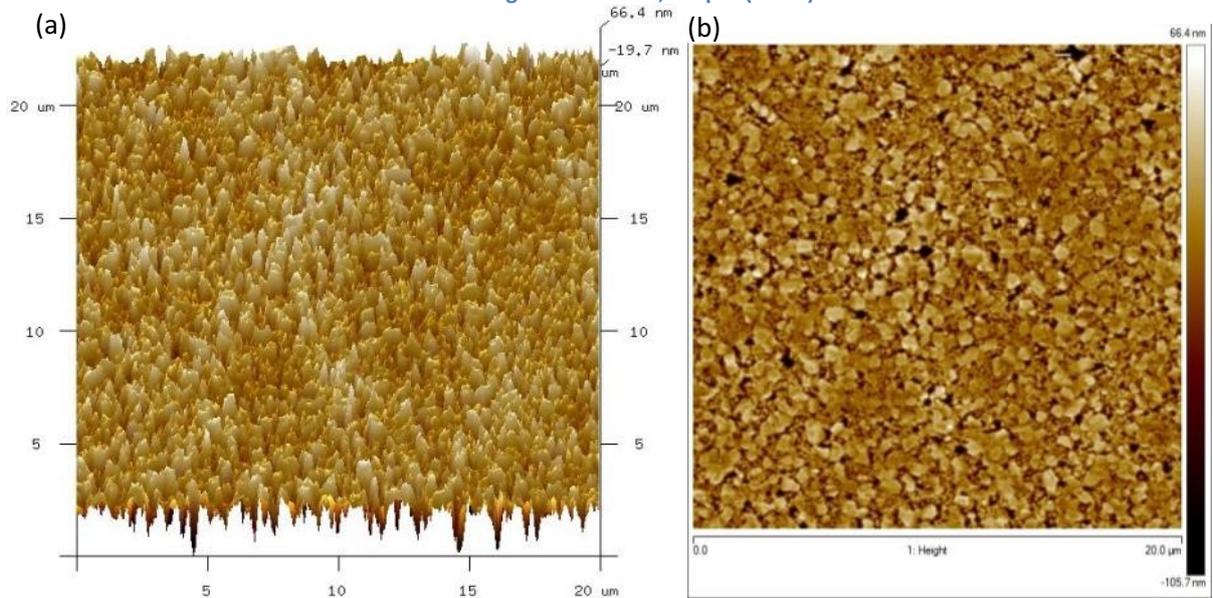


Abbildung 52: 180s NaOH, 20x20μm (1.000)

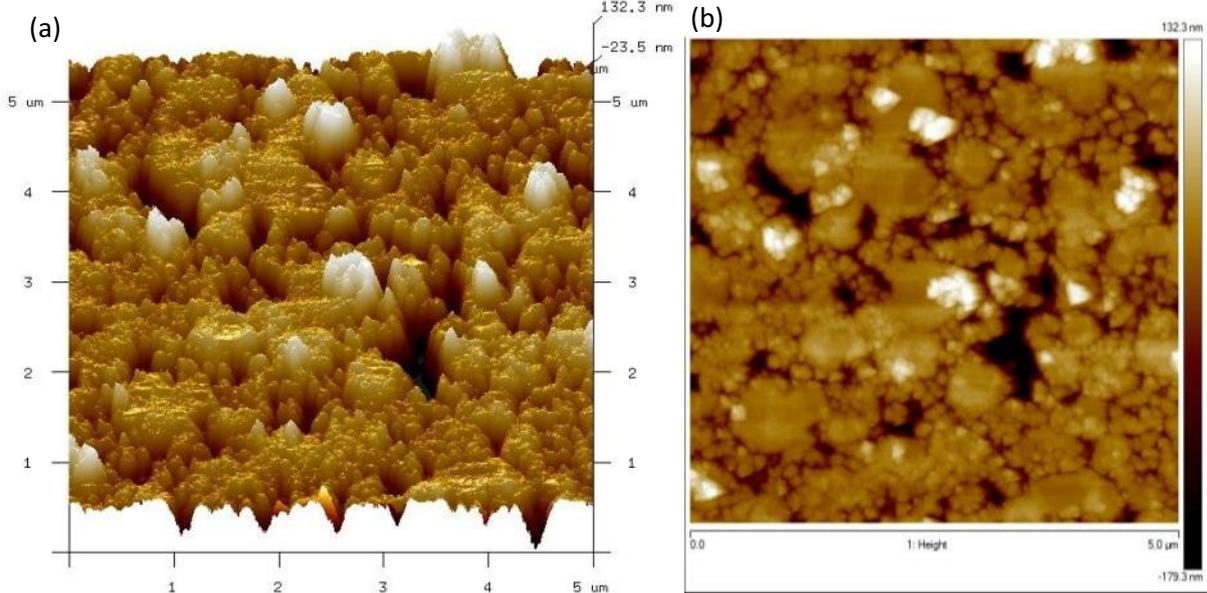


Abbildung 53: 180s NaOH, 5x5μm (1.001)

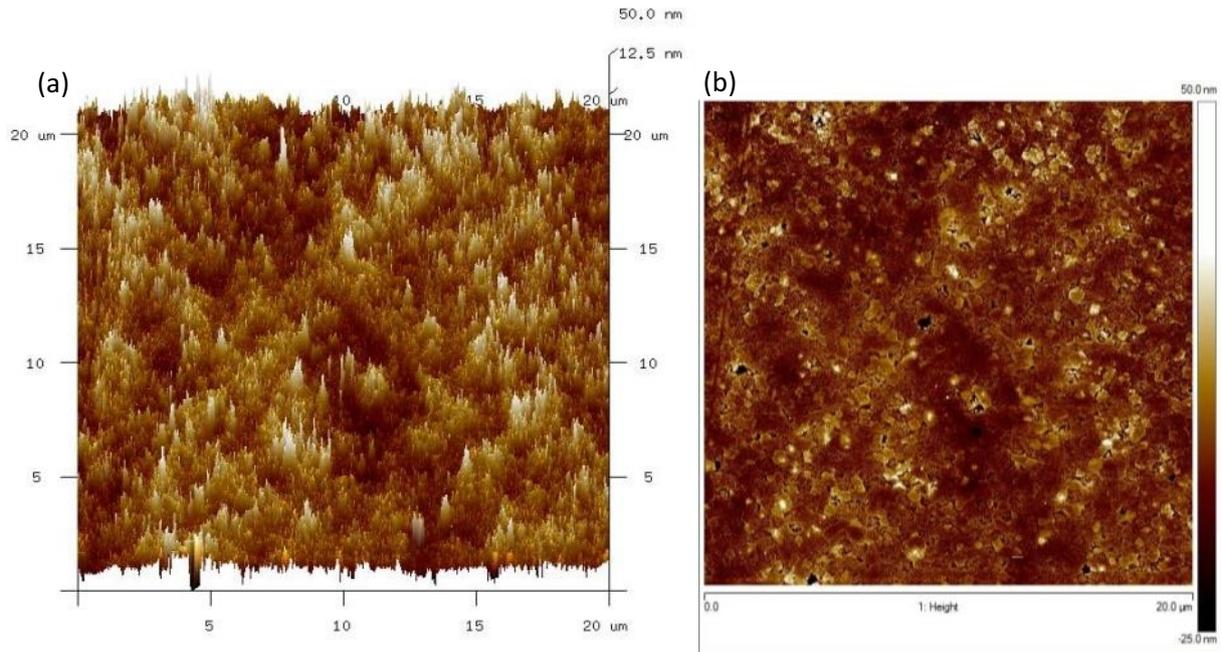


Abbildung 54: 300s NaOH, 20x20µm (1.004)

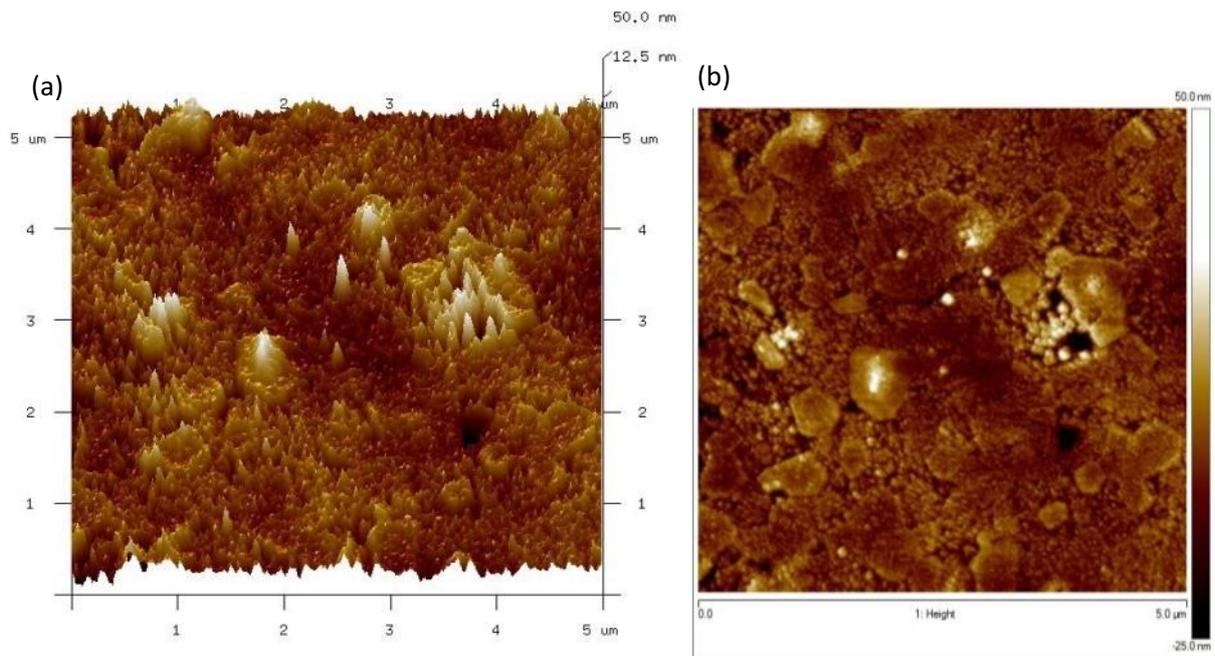


Abbildung 55: 300s NaOH, 5x5µm (1.001)

Nach 300 s (Abbildung 55) überwiegen die Bereiche der angegriffenen Körner und reguläre Korngrenzen wie nach 60 s (Abbildung 51) sind in der höheren Vergrößerung kaum noch darstellbar. Dennoch ist sowohl nach 60 s wie nach 300 s nur eine leichte Zunahme der Oberfläche (Image Surface Area Difference) und der quadratischen und arithmetischen Mittenrauheit (Image Rq und Image Ra) zu verzeichnen, wobei die 300 s-Werte nur leicht über den 60 s-Werten liegen. Lediglich die Proben die 180 s in der NaOH-Schmelze geätzt wurden zeigen stärkere Effekte. Die maximale Höhe der Oberfläche (Image Rmax) hingegen ist bei allen geätzten Proben in etwa in der gleichen Größenordnung. Verglichen mit den

polierten Proben ist die maximale Höhe nach dem Ätzen ungefähr um Faktor 10 vergrößert. (Tabelle 29)

Probe	Nr.	Bildgröße [µm]	Auflösung [Pixel]	Image Surface Area Difference [%]	Image Rq [nm]	Image Ra [nm]	Image Rmax [nm]
poliert	2.000	20	256x256	0,10	3,81	2,81	34,10
poliert	4.001	20	256x256	0,13	3,89	2,80	57,30
60s NaOH	1.000	20	256x256	0,30	6,57	3,26	358,00
180s NaOH	1.000	20	256x256	5,15	22,70	16,10	447,00
300s NaOH	1.003	20	256x256	0,70	7,72	5,08	333,00
300s NaOH	1.004	20	512x512	2,61	8,47	5,68	362,00

Tabelle 29: AFM Messwerte für 20 µm Bildgröße

Die Messwerte auf den stärker vergrößerten Aufnahmen mit 5 bzw. 10 µm Größe (Tabelle 30) entsprechen mit Ausnahme der Oberflächenzunahme in etwa den Bildern mit 20 µm Größe (Tabelle 29).

Probe	Nr.	Bildgröße [µm]	Auflösung [Pixel]	Image Surface Area Difference [%]	Image Rq [nm]	Image Ra [nm]	Image Rmax [nm]
poliert	2.000	10	256x256	0,07	3,42	2,51	38,60
60s NaOH	1.003	5	512x512	3,78	4,84	3,01	197,00
180s NaOH	1.001	5	512x512	42,80	43,10	27,90	469,00
300s NaOH	1.001	5	256x256	4,06	12,40	5,02	325,00
300s NaOH	1.002	5	256x256	4,11	6,70	4,68	177,00

Tabelle 30: AFM Messwerte für 5 bzw. 10 µm Bildgröße

Neben der Rauheitsmessung erlaubt das AFM auch eine Betrachtung der Phasentransformation einzelner Körner. Mit dieser Methode können im Profil multiple Erhebungen von bis zu ca. 30 nm Höhe nachgewiesen werden. Diese stellen sich in der Höhendarstellung des AFM Bildes als helle Bereiche dar und gehen von den Ecken der Korngrenzen aus (Abbildung 56).

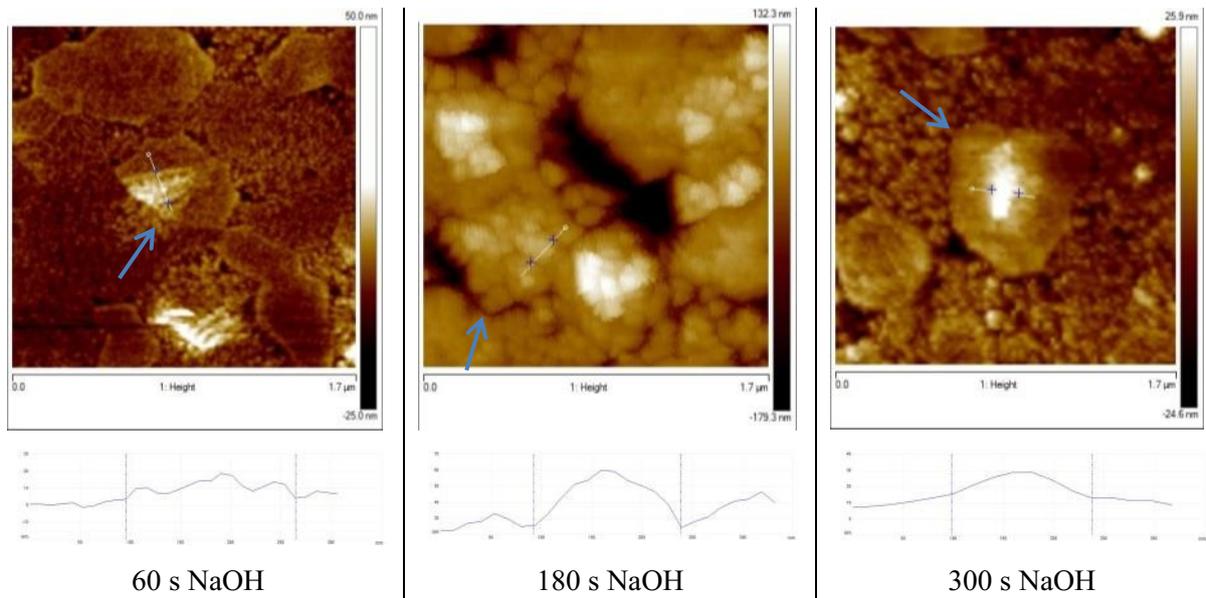


Abbildung 56: AFM Bilder martensitisch transformierter Bereiche mit dazugehörigem Profil. Pfeile kennzeichnen den Ausgangspunkt.

5 Diskussion

5.1 Methode

5.1.1 Herstellung der Proben

5.1.1.1 Probenzahl

In der Norm Din EN ISO 6872 [3] sind 10 Prüfkörper je Testreihe vorgeschrieben. Um durch den Ausfall einer Probe nicht die Aussagekraft der ganzen Testreihe zu gefährden wurde die Anzahl pro Gruppe auf 15 erhöht. Aufgrund der mitunter breiten Streuung der Ergebnisse wäre es womöglich sinnvoll gewesen noch größere Prüfgruppen zu planen. Jedoch verändert sich der Trend der Ergebnisse im Vergleich der Gruppen nicht, wenn die Ausreißer ausgeschlossen werden.

5.1.1.2 Schleifen

Bei der Herstellung der Proben wurde auf eine gleichmäßige und schonende Bearbeitung geachtet, da initiale Defekte bei der mechanischen Prüfung zu einem früheren Versagen führen können. Trotzdem kommt es beim Planschleifen der Proben zu Schäden wie Mikrorissen und herausgerissenen Körnern, sowie einer Phasentransformation von tetragonal nach monoklin, was eine gewisse Vorspannung an der Oberfläche zur Folge hat. [49, 71, 145, 186]

5.1.1.3 Regenerationsbrand

Aus diesem Grund wurde nach den Herstellerangaben ein Regenerationsbrand durchgeführt. [97] Dieses Vorgehen ist inzwischen nach Ansicht verschiedener Autoren umstritten. Die Kristallphase an der Oberfläche kann zwar durch das erneute Brennen wieder nach tetragonal überführt werden [71], jedoch bedeuten diese wechselnden Spannungszustände eine zusätzliche Belastung für das Material und es kann zum Herausbrechen ganzer Körner kommen [15]. Gleichzeitig reduziert sich die Biegefestigkeit der entsprechenden Proben. [71] Dieser Effekt konnte in der vorliegenden Untersuchung im Vergleich zu Vorversuchen ohne Regenerationsbrand ebenfalls beobachtet werden.

Trotz allem erscheint das Vorgehen für die in-vitro Untersuchung als sinnvoll, da auf diesem Weg die entstehenden Druckspannungen der einzelnen Vorbehandlungsmethoden unabhängig von der Vorspannung der Oberfläche aufgenommen werden können.

5.1.2 Oberflächenbehandlung

5.1.2.1 Sandstrahlen

Eine reproduzierbare gleichmäßige Oberflächenbehandlung war in dem beschriebenen Versuchsaufbau schwer zu realisieren. Beim Aufrauen der Oberfläche mit dem Sandstrahler müssen die Parameter Zeit, Abstand, Druck, und Korngröße konstant gehalten und eine mehrfache Bearbeitung der Oberfläche vermieden werden. Mit dem beschriebenen Spritzenkörper konnte zwar der Abstand gut konstant gehalten werden, jedoch war aufgrund des Durchmessers der Spritze die Übersicht eingeschränkt. Eine mehrfache Bearbeitung war so trotz Farbmarkierung nicht sicher zu verhindern. Ein geringerer Durchmesser des Abstandhalters hätte dies zwar verbessert, gleichzeitig jedoch den Abstrahlwinkel und damit womöglich auch die Energie des Abrasivs auf der Probenoberfläche verändert. Ein weiteres Problem war die Farbe an sich, welche sich mit einem Strahlgang nicht vollständig entfernen ließ, sodass eine graue Oberfläche resultiert. Der geringere Kontrast von grau zu schwarz erschwerte die Beurteilung der bearbeiteten Flächen zusätzlich. Aufgrund dieser Problematik wird die von Kern et al. vorgeschlagene Markierung an der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik inzwischen mit Lippenstift durchgeführt.

5.1.2.2 Ätzen

Das Ätzen der Oberfläche mit Natronlauge bietet dem Anwender aufgrund des hochaggressiven Mediums eine gewisse Herausforderung. Ein Vorversuch in einem Edelmetalltiegel zeigte massive Korrosion. Wie in den Arbeiten von Brill [39] und Lux et al. [124] beschrieben eignet sich Nickel als Reaktionsgefäß für alkalische Schmelzen. Jedoch korrodierte auch der verwendete Nickeltiegel bei den hier durchgeführten Versuchen und färbte sich im Kontaktbereich mit der Schmelze schwarz (Abbildung 57).



Abbildung 57: Nickeltiegel und Zirkonoxidscheibe nach dem Ätzen

Nach Rahmel et al. handelt es sich bei der fest an der Tiegelwand haftenden Oxidschicht um NiO. Gelöste Korrosionsprodukte entsprechen einem Gemisch aus NiO und Ni(OH)₂ und führen zu einer dunklen Verfärbung der Schmelze, wie sie auch in den vorliegenden Versuchen beobachtet werden konnte (Abbildung 57). [152] Brill hingegen beschreibt die sich bildende NiO Schicht als Passivierungsschicht. Weiterhin konnte in dessen Untersuchungen keine nennenswerte Korrosion bei bis zu 550 °C nachgewiesen werden. [39] Daher wird Nickel als geeignetes Reaktionsgefäß für die hier durchgeführten Versuche bei Temperaturen von maximal 430 °C eingestuft.

Unter den beschriebenen Bedingungen im zahntechnischen Labor sind die Reaktionsbedingungen schwer konstant zu halten. Der Wassergehalt der Schmelze verändert sowohl die Aggressivität [124] wie auch die Korrosionsgeschwindigkeit [152]. Dieser kann durch die Luftfeuchtigkeit im Labor, als auch durch die Wasseraufnahme der hygroskopischen NaOH-Pellets [83] bei der Lagerung beeinflusst werden. Ein Lösungsansatz könnte die Verwendung einer Kaliumhydroxid-Schmelze (KOH) sein, da Aggressivität und Lösungsverhalten von KOH im Gegensatz zu NaOH weitgehend unabhängig vom Wasserdampfdruck sind. [124]

Die Temperatur ist ein weiterer Reaktionsparameter der konstant gehalten werden sollte, da er die Aggressivität der Schmelze beeinflusst. [174] Weiterhin können bereits geringe Temperaturänderungen den vorherrschenden Korrosionsmechanismus und damit die Reaktionsgeschwindigkeit verändern. [110] Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die Temperatur der Schmelze deutlich absank, wenn nicht vorgewärmte Proben geätzt wurden. Mitunter erstarrte die Schmelze dabei sogar kurzzeitig, was letztlich zu nicht reproduzierbaren Reaktionsbedingungen führt. Ein weiteres potentielles Problem stellt der Schmelzpunkt des NaOH dar. Auf dem Sicherheitsdatenblatt des verwendeten Materials wird eine Temperatur von 323 °C angegeben, jedoch nennt Riedel einen Schmelzpunkt von 381 °C. [29, 155] Da die gemessene Temperatur der Schmelze von 405 °C trotz vorgewärmter Proben um ca. 20 °C absank sollte unter Umständen eine höhere Temperatur verwendet werden.

Allerdings sollte die Keramik nicht zu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt werden, die das Material belasten könnten. [28, 152] Ein möglicher Ansatz, die thermische Belastung des Zirkonoxids beim Aufheizen und Abkühlen zu reduzieren, könnte die Verwendung einer eutektischen Mischung von NaOH und KOH sein, wodurch der Schmelzpunkt deutlich auf ca. 185 °C gesenkt werden kann. [109]

Die Angleichung der Temperatur der Prüfkörper und der Schmelze stellte sich jedoch als schwierig heraus, da die Temperatur des Zirkonoxids nur näherungsweise mit einem Messfühler vom K-Typ bestimmt werden konnte. Die Messung dauerte damit relativ lange. Gleichzeitig nahm die Temperatur der Zirkonoxidscheiben schnell ab. Eine berührungslose Messung mit einem Infrarotthermometer erfasst die Temperatur in der Regel deutlich schneller. Jedoch waren mit dieser Methode auch nach vorheriger Kalibrierung mit einem Meßfühler vom K-Typ keine reproduzierbaren Messungen möglich. Dies ist am wahrscheinlichsten auf die relativ starke Reflexion an der Probenoberfläche zurückzuführen.

Durch eine genauere Messung und bessere Abstimmung der Temperaturen im Arbeitsprozess könnte also eine mögliche Belastung der Keramiken aufgrund schwankender Temperaturen minimiert und konstante Reaktionsbedingungen sichergestellt werden.

Ein weiteres Problem stellen mögliche Reaktionsprodukte dar, die den Schmelzpunkt des NaOH verändern. Wurde die Schmelze zur Behandlung von mehr als einer Probe verwendet, so erstarrte sie trotz vorgewärmter Proben und ließ sich bei der eingestellten Temperatur auch nicht mehr aufschmelzen. Aus diesem Grund wurde für jede Probe ein neues Schmelzebad angesetzt. Auf die möglichen Reaktionsvorgänge wird in Kapitel 5.2.3 näher eingegangen.

Ein weiterer Punkt ist die zum Angriff zur Verfügung stehende Fläche und die Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze. [161] Im beschriebenen Versuchsaufbau ist das Ausmaß der geätzten Oberfläche unter Umständen auf der Ober- und Unterseite der Proben unterschiedlich. Die in-vitro Proben sind flache Scheiben, die nahezu plan auf dem Tigelboden aufliegen. Dadurch ist die Angriffsfläche auf der Unterseite gering und damit die Konvektion der Schmelze eingeschränkt. Dieses Problem sollte sich bei zahnanalogen Formen weitgehend erübrigen.

5.1.3 Verblendung der Prüfkörper

Die biaxiale Biegefestigkeit der Verblendkeramik ist chargenabhängig. Daher wurde für die Verblendung aller Proben Material der gleichen Charge verwendet. [3, 40] Bei einem Probebrand zeigte sich, dass die Brenntabelle des Herstellers nicht ohne Anpassung auf die vorliegende Situation angewendet werden konnte. Dies kann damit zusammenhängen, dass die reale Temperatur im Ofen nicht mit der vorgewählten übereinstimmt. Die erfolgreiche Verblendung konventioneller Vollkeramikronen mit einem Gerüst aus ZirLuna Zirkonoxidkeramik (Ztm. Volker Scharl, ACF, Amberg,) [16] in Kombination mit der gleichen e.max Verblendkeramik lässt jedoch darauf schließen, dass die Temperatur im Ofen

korrekt war. Der WAK von ZirLuna liegt mit $10,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ [16] sogar noch über dem der Everest Keramik.

Die Proben analog zu den Kronen auf einem Stifträger zu positionieren brachte im Vergleich zur flachen Lagerung auf dem Brenngutträger keine Verbesserung, weshalb auch dieser Aspekt ausgeschlossen wurde.

Ein weiterer Grund könnten nicht abgestimmte Wärmeausdehnungskoeffizienten der Gerüst-, sowie der Verblendkeramik sein. Die von den Herstellern angegebenen Werte liegen zwar innerhalb des jeweiligen Referenzbereichs, jedoch sind für die Ausdehnungskoeffizienten unterschiedliche Temperaturbereiche angegeben. Da die Materialien zur Verwendung in dieser Kombination freigegeben sind wird auch dies als Fehlerquelle ausgeschlossen. [92]

Nach Anusavice et al. unterscheiden sich klinische Werkstücke und in-vitro Proben bei der Temperatureaufnahme im Ofen. [22] Gemeinsam mit dieser Tatsache wurde schließlich die große Masse der Probenkörper als Grund angenommen. Zirkonoxid besitzt eine schlechte Wärmeleitfähigkeit [97, 161], weshalb sich bei großer Masse die Dauer bis zur vollständigen Durchwärmung verlängert. Infolgedessen erreicht auch die aufgeschichtete Verblendkeramik nicht die nötige Temperatur um korrekt zu sintern. Eine Reduzierung der Aufheizrate, sowie eine Verlängerung der Haltezeit zeigten schließlich einen korrekten Brenngrad der Verblendung (s.a. Kapitel 3.3.5).

5.1.4 Biegeprüfung

Die biaxiale Biegeprüfung der unverblendeten Proben wurde entsprechend den Vorgaben der Norm Din EN ISO 6872 durchgeführt. Die Toleranz der Prüfkörpermaße wurden dabei um ein Vielfaches unterschritten und die Zahl der Proben um 50 % erhöht.

Der biaxiale Biegeversuch mit Verbundkörpern aus Gerüst- und Verblendkeramik ist nicht durch eine Norm näher beschrieben. Der Versuchsaufbau in dieser Studie ist an die Norm Din EN ISO 6872 angelehnt, welche für die biaxiale Biegeprüfung Probenkörper mit einer Dicke von $(1,2 \pm 0,2)$ mm vorschreibt. Im vorliegenden Versuchsaufbau wurde die Stärke der Zirkonoxidkeramik für alle Versuchsgruppen mit $(1,22 \pm 0,03)$ mm konstant gehalten. Bei drei Gruppen wurde zusätzlich eine Verblendung mit circa 1 mm Stärke aufgebracht, womit die Dicke außerhalb der Norm liegt. Die biaxiale Biegeprüfung liefert jedoch wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben für ein Verhältnis von $0,01 < t/d < 0,1$ verwertbare Ergebnisse. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser in der vorliegenden Untersuchung liegt mit $t/d = 0,14$ leicht außerhalb dieser Grenzen, jedoch konnten Huang et al in ihrer Untersuchung für verblendete

Proben mit einem Verhältnis von $t/d = 0,13$ eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen ihrer Berechnung mit der in Kapitel 3.3.7.2 angegebenen Formel und einer FEA zeigen. [81]

Deutlichen Einfluss auf das Ergebnis der biaxialen Biegeprüfung hat hingegen die Orientierung der verblendeten Proben. Die Eigenschaften des Materials in der Zugzone bestimmen schließlich die Biegefestigkeit des Gesamtsystems. [38, 70, 81] Da mit der Formel von Hsueh und Huang jedoch die Spannungszustände an den verschiedenen Grenzflächen der verblendeten Proben bestimmt werden können [78, 81] scheint dies für die Fragestellung nach dem Einfluss der Oberflächenbehandlung auf den Verbund keine Rolle zu spielen.

Je nachdem ob sich die Verblendung oder das Zirkonoxid in der Zugzone befinden ändern sich wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben auch die Spannungsverhältnisse im Verbundkörper. Mit der Verblendung auf der Unterseite tritt die maximale Spannung am Übergang der verschiedenen Materialien auf [70]. Diese Orientierung erscheint für die Prüfung des Verbunds daher als sinnvoll, da so die maximale Belastung für den Verbund simuliert wird, und eine Delamination unter klinischen Bedingungen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, häufig vom Interface ausgeht.

Aboushelib et al. weisen darauf hin, dass die berechneten Werte für die Unterseite der Verblendung gut mit der FEA übereinstimmen, jedoch die berechneten Spannungen am Interface abweichen können. Sie empfehlen aufgrund der Erkenntnisse der Spannungsanalyse der FEA ein Stress absorbierendes Element und eine größere Probendicke. [8] In der vorliegenden Untersuchung wurde diese Forderung mit einer PE Folie zwischen Stempel und Probe, sowie zwischen Probe und Auflagekugeln umgesetzt. Die Probendicke ist mit ca. 2,2 mm (1,2 mm Zirkonoxid + ca. 1 mm Verblendung) ebenfalls deutlich höher als in der zitierten Studie (ca. 0,5 mm Zirkonoxid + 0,7 mm Verblendung). Eine bessere Annäherung der Berechnung wird außerdem durch weniger Friktion bei der Auflage und einen größeren Prüfstempel erreicht [8, 81], was hier durch den sogenannten „piston-on-three-ball“ Aufbau mit drei Auflagekugeln statt einem Ring und einem planen Prüfstempel statt einer Kugel umgesetzt wurde.

Neben der Orientierung der Proben werden das Bruchbild und der Bruchursprung auch vom Verhältnis der Dicke des Gerüsts zur Verblendung beeinflusst. In der vorliegenden Studie ist dies nahe 1:1. Bei einem Verhältnis von 2:1 liegt der Bruchursprung deutlich öfter am Interface und das Bruchbild entspricht etwas öfter der Delamination [182], was den Frakturmechanismen entspricht, die Aboushelib et al. für den klinischen Fall zeigen

konnten. [9] Daher sollte die biaxiale Biegeprüfung von verblendetem Zirkonoxid in Richtung einer dünneren Verblendschicht auf einem dickeren Gerüst modifiziert werden.

Diskutiert werden muss auch die Frage ab wann die Probe versagt hat und die Prüfung abgebrochen wird. In der vorliegenden Untersuchung wurden alle Proben bis zum terminalen Bruch des Gerüsts belastet, obwohl es bei den verblendeten Proben bereits vorher zu einem initialen Lastabfall beim Bruch der Verblendung kam, wie es bereits von anderen Autoren beschrieben wurde. [9, 70, 102] Aboushelib et al. weisen darauf hin, dass eine Belastung der Proben bis zum totalen Versagen zu einer Überschätzung der Biegefestigkeit führt, da das Versagen bereits beim initialen Fehler vorprogrammiert ist. [9] Inzwischen gibt es einen Normenentwurf für die Verbundprüfung in vollkeramischen Systemen, die sich auf den Schwickerath-Test stützt. [4] Beim Drei-Punkt-Biegeversuch nach Schwickerath gilt ein Lastabfall von 15 % als Zeichen für eine Ablösung der Verblendung vom Gerüst aufgrund zu hoher Scherkräfte. [194] Obwohl diese Schwelle im vorliegenden Versuch zum Teil unterschritten wurde, wurde die Prüfung bis zum terminalen Versagen des Zirkonoxids fortgeführt. Jedoch wurden die Spannungsverhältnisse beim initialen Versagen ebenfalls ausgewertet. Diese Werte korrelieren mit den Ergebnissen einer parallel zur vorliegenden Studie durchgeführten Untersuchung von Heimendahl, die die gleichen Materialien und Vorbehandlungen im Schwickerath-Test analysierte. [74]

Daher kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebene Methode der biaxialen Biegeprüfung von verblendeten Zirkonoxidproben eine valide Alternative zum Verfahren des Normenentwurfs ist.

5.1.5 Berechnungsverfahren

Wie erwähnt sind die biaxiale Biegeprüfung nach DIN EN ISO 6872 und die dort beschriebenen Formeln nicht auf die Untersuchung von mehrschichtigen Körpern ausgelegt. Statt der Biegefestigkeit die Bruchlast zu verwenden wie Kerler [102] oder Rothbrust et al. [157] kam nicht in Frage, da die Dicke der Proben auf diese Weise nicht einbezogen wird, wodurch das Ergebnis verfälscht werden kann [117].

Eine Lösung hierfür lieferten Hsueh et al. [80] und Huang et al. [81]. Diese prüften die Validität ihrer Formel für den einphasigen, wie auch für den zweiphasigen Fall. Ein stichprobenartiger Vergleich der unterschiedlichen Formeln zeigte auch in der vorliegenden Untersuchung, dass sich die Ergebnisse für die unverblendeten Proben nicht unterscheiden. Dies entspricht auch den Berechnungen von Hsueh et al.. Die von ihnen aufgestellte Formel

liefert vergleichbare Werte wie eine Finite Elemente Analyse (FEA) oder für einschichtige Proben die Formel von Shetty et al. [167], die sich auch in der obigen Norm wiederfindet.

Für mehrschichtige Proben weisen Huang et al. jedoch darauf hin, dass die beschriebene Formel exaktere Ergebnisse liefert, wenn sich das steifere Material auf der Unterseite und damit in der Zugzone befindet. Maximale Spannungen könnten sonst ebenfalls innerhalb der einzelnen Schichten und nicht unbedingt an den Grenzflächen liegen. [81] Guazzato et al. fanden in ihrer FEA jedoch die Spannungsspitzen unabhängig von der Orientierung immer an den Grenzflächen. [70]

Die Genauigkeit der Berechnung könnte durch exakte Werte für die Poisson'sche Querkontraktionszahl ν weiter gesteigert werden. Da sie für die verwendeten Materialien nicht bekannt ist wurde statt materialspezifischer Werte ein konstanter Wert von $\nu=0,25$ angenommen, wie es in der Norm DIN EN ISO 6872 beschrieben ist. [3]

Die Aussagekraft der biaxialen Biegefestigkeit für mehrschichtige Proben muss unter Umständen aufgrund des Frakturverlaufs während der Prüfung eingeschränkt werden. Die Ersteller der Formel weisen auf die mathematische Annahme hin, dass die verschiedenen Schichten während der Belastung verbunden bleiben. [81] Wie in Kapitel 5.3 beschrieben scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein.

Dementsprechend könnte für die Berechnung der maximalen Zugspannung zum Zeitpunkt des katastrophalen Versagens wiederum die aus der DIN 6872 bekannte Formel für den einphasigen Zustand bezogen auf den Zirkonoxidanteil ohne Verblendung zur Anwendung kommen. Die Tatsache, dass die Reibung zwischen Zirkonoxid und Auflage beziehungsweise Verblendung dadurch sehr groß wird lässt nur eine zu vernachlässigende Verringerung der Biegefestigkeit erwarten, wie Huang und Hsueh mit einer FEA zeigen konnten. [81]

5.1.6 Mikroskopische Analysen

Die gewonnenen Werte bei der Rauheitsmessung sind eher als Tendenz zu betrachten, da aufgrund der geringen Probenzahlen keine statistische Auswertung möglich war. Vor dem Hintergrund, dass die Rauheit unabhängig von der Messtoleranz aufgrund der Oberflächentopographie der Probe um maximal $\pm 30\%$ schwankt [189] ist dennoch eine Abschätzung möglich, ob sich die Vorbehandlung auf die Rauheit auswirkt. Bei polierten Oberflächen, wie in der vorliegenden Studie ist die Messunsicherheit außerdem deutlich geringer [108], was anhand der geringen Schwankungen verschiedener Messungen der polierten Proben deutlich wird.

Die unterschiedlichen Methoden wurden entsprechend ihres Messbereichs eingesetzt. Daraus ergibt sich, dass die sandgestrahlte Oberfläche, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, nicht mit dem AFM untersucht werden konnte. Ein weiterer Nachteil des AFM ist die sensible Aufnahmetechnik, die zu Artefakten führen kann. Große Höhendifferenzen, wie sie beim Sandstrahlen erzeugt werden, machen eine Analyse schwierig, da die Gefahr besteht die Messspitze zu beschädigen. Um dies zu vermeiden wurde die Oberfläche aus großem Abstand abgetastet, was schließlich ein nicht verwertbares Bild mit vielen Artefakten lieferte. Diese Artefakte wirken sich bei kleiner Bildfläche stärker auf die Rauheit aus, weshalb zur quantitativen Analyse die Bilder mit einer Größe von 20x20 µm herangezogen wurden.

Der Nachteil des Konfokalmikroskops war hingegen die limitierte Auflösung in x,y-Richtung von 200 nm [139], weshalb die feine Topographie des Ätzmusters kaum darstellbar war. Einzelne Körner besitzen nach Messungen im AFM Bild, im REM Bild und nach Werten aus der Literatur eine Größe um 300-500 nm. [161] Vorgänge auf Ebene einzelner Körner lassen sich damit nur grob abschätzen. Ein Vorteil des Konfokalmikroskops hingegen ist die Geschwindigkeit bei der Datenakquise und damit verbunden die Möglichkeit große Flächen zu betrachten. [139]

Im Vergleich dazu ist neben der hohen Aufnahmedauer unter dem AFM auch ein höherer Aufwand bei der Reinigung und Aufbewahrung der Proben nötig. Bereits geringste Verunreinigungen, wie sie beispielsweise von Kunststoffpartikeln der Druckverschlussbeutel herrühren können, können zu nachweisbaren Verunreinigungen an der Oberfläche führen. Gleiches gilt für Staub in der Luft, weshalb die Proben nach der Reinigung in Glasgefäßen unter Vakuum gelagert wurden. Bei der Reinigung hätten eventuell andere Solventien zum Einsatz kommen sollen, da Aceton und Methanol zu Schlierenbildung auf der Oberfläche führen können. [129] Methanol zeigte bei Proben die mit NaOH geätzt waren keine Probleme, jedoch in Vorversuchen zur Behandlung mit KOH. Dies war makroskopisch auch bei REM Proben die mit Aceton gereinigt wurden zu beobachten. Eine anschließende Reinigung in Ethanol verringerte diesen Effekt. Bei einzelnen Proben zeigen sich in der Übersicht unter dem REM dennoch Verunreinigungen und Auflagerungen auf der Oberfläche (Abbildung 34 Abbildung 35). Jedoch hatte dies keinen Einfluss auf die Darstellung der Details bei höherer Vergrößerung.

Bei Betrachtung der AFM Bilder fällt speziell bei den unbehandelten Proben eine partikelbeladene Oberfläche auf (Abbildung 58). Mit zunehmender Ätzdauer verschwinden diese Auflagerungen mit einer Größe im Nanometer-Bereich. Dies lässt vermuten, dass es

sich dabei um Rückstände vom Schleifen und Polieren handelt, die beim Regenerationsbrand auf der Oberfläche eingebrannt wurden und sich mit den beschriebenen Reinigungsverfahren nicht entfernen lassen. Erst die Einwirkung der Schmelze oder das Sandstrahlen ist in der Lage diese zu entfernen.

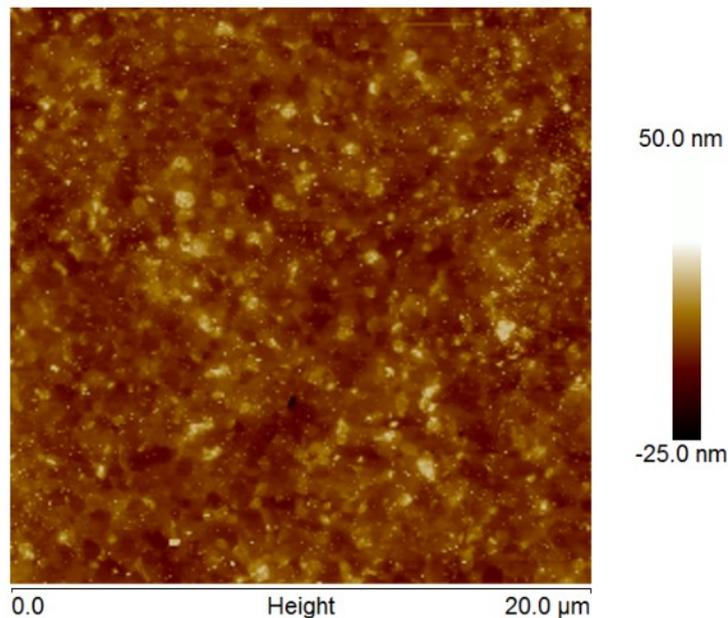


Abbildung 58: Höhenansicht des polierten Zirkonoxids unter dem AFM mit partikelbeladener Oberfläche

Der Vergleich der Rauheitswerte von Konfokalmikroskop und AFM liefert entsprechend der Zuordnung der Parameter aus Kapitel 3.4.4 für die polierten Proben eine gute Übereinstimmung. Bei den geätzten Proben hingegen ergeben sich starke Differenzen zwischen Sdr und Image Surface Area sowie Sz und Image Rmax.

Der Sdr scheint dabei positiv mit der Auflösung in x-y-Richtung zu korrelieren. Dafür spricht das Ergebnis einer zusätzlichen AFM Aufnahme für die 300 s Ätzdauer mit einer höheren Auflösung von 512 x 512 Pixeln. Dieses lieferte hier den höchsten Wert, gefolgt von der geringer aufgelösten AFM Aufnahme des gleichen Areals und der Messung unter dem Konfokalmikroskop. Ein weiterer Anhaltspunkt ist das Verhältnis der Image Surface Area zwischen den beiden AFM Bildern des gleichen Areals. Dies beträgt näherungsweise 1:4, womit es dem Verhältnis der Bildpunkte entspricht. Daher sollte dieser Wert nur innerhalb der Messmethode zum Vergleich herangezogen werden.

Die Differenz bei der maximalen Höhe der Oberfläche von Sz zu Image Rmax könnte ebenfalls auf die Auflösung zurückzuführen sein, da die beim Ätzen erzeugten feinen Strukturen sich mit dem Konfokalmikroskop nicht abbilden lassen. Bezüglich der Bildauflösung im AFM scheint dieser Parameter jedoch stabiler zu sein.

Aus den beschriebenen Gründen wird zur quantitativen Beurteilung der geätzten Proben die Konfokalmikroskopie vernachlässigt.

5.2 Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Mikrostruktur von Y-TZP und dessen Biegefestigkeit

Die Effekte der verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen wurden sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht. Mit bloßem Auge konnte bei den geschliffenen Proben für die Biegeprüfung, wie auch bei den polierten Proben für die mikroskopischen Untersuchungen nur die sandgestrahlte Gruppe unterschieden werden.

Aufgrund der REM Aufnahmen war jedoch ein deutlicher Einfluss der verschiedenen Oberflächenbehandlungen auf die Zirkonoxid Keramik erwartet worden. Die sandgestrahlten Proben zeigen deutliche Kerben und Riefen. Bei den geätzten Proben stellen sich die Korngrenzen deutlicher dar und es bilden sich Poren und Löcher. Diese rein qualitativen Veränderungen wurden direkt mittels Rauheitsmessungen und indirekt mittels Untersuchung der Biegefestigkeit weiter quantifiziert.

5.2.1 Kontrollgruppe

Makroskopisch erscheint die Oberfläche der unbehandelten, polierten Proben spiegelnd glatt. Bei Betrachtung unter dem Konfokalmikroskop fällt eine gewisse Welligkeit auf, die wie eine ungleichmäßige Bearbeitung der Oberfläche wirkt (Abbildung 59 b).

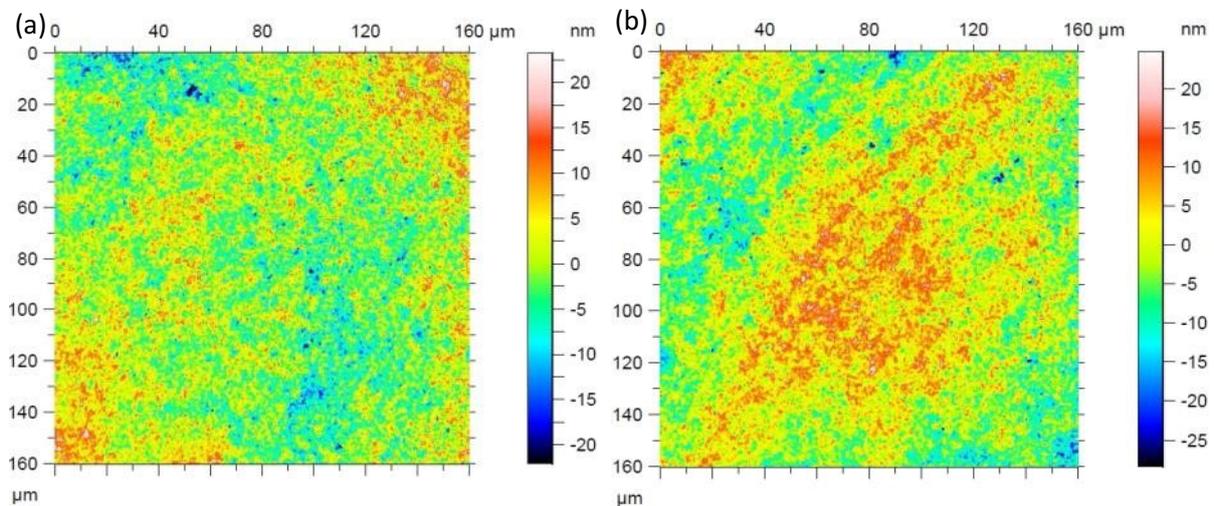


Abbildung 59: 3D Profil der polierten Proben (a=poliert 1, b=poliert 2) unter dem Konfokalmikroskop

Aufgrund der Größe dieser Makrostruktur in Abbildung 59 könnte ein Zusammenhang mit den von Kosmac gezeigten Pseudokörnern bestehen, die bei der Herstellung des Zirkonoxids durch Rückstände vom Sprühtrocknen entstehen und eine Größe von 40-80 µm besitzen (Abbildung 60). [172]

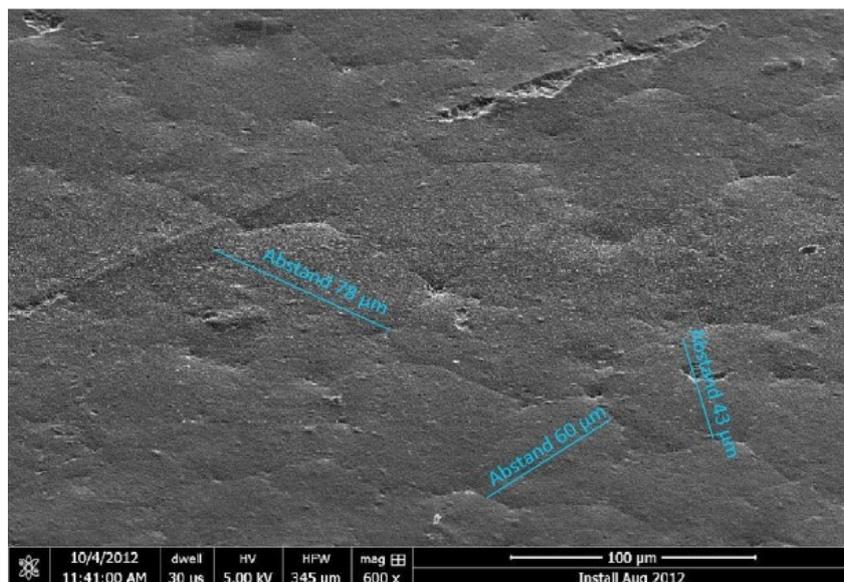


Abbildung 60: Pseudokörner des Zirkonoxids im REM Bild. (Von T. Kosmac aus [172]. Messung ergänzt.)

Auf den REM Bildern die für die vorliegende Studie angefertigt wurden sind diese Strukturen nicht zu erkennen, da die Aufnahmen nur eine Größe von ca. $70 \times 70 \mu\text{m}$ aufweisen und keine Höheninformationen enthalten. Im Vergleich mit Bildern aus der Literatur sind die Korngrenzen nur schlecht zu erkennen, was auf die Probenvorbereitung zurückgeführt werden kann. Einerseits wurde darauf verzichtet das Zirkonoxid chemisch oder thermisch zu ätzen, um den Eindruck im Vergleich zur Natriumhydroxid Behandlung nicht zu verfälschen. Andererseits zeigt die Oberfläche eine relativ grobkörnige Struktur, die eine Abgrenzung der Körner schwierig macht. Dieser Effekt ist wohl dem Sputtern geschuldet und spricht dafür, dass die Gold-Palladium Legierung und die verwendeten Parameter beim besputtern für die hohe Vergrößerung nicht optimal waren. [68]

Dennoch lässt sich erkennen, dass durch die Politur der Proben eine plane, homogene Oberfläche erzeugt werden konnte. Vereinzelt finden sich Defekte, die in etwa der Korngröße entsprechen. Diese wurden vermutlich durch das Schleifen, die damit verbundene Transformation und die anschließende Retransformation durch den Heilbrand verursacht, was zum Herausfallen ganzer Körner führen kann. [15]

Bei der Rauheitsbestimmung zeigt sich eine sehr glatte Oberfläche. Die Tatsache, dass die Messung der polierten Proben unter dem Konfokalmikroskop mit ca. 5 nm , im Vergleich zu ca. 3 nm mittels Rasterkraftmikroskopie einen höheren Wert liefert, dürfte auf Toleranzen bei der Probenpräparation sowie der Messmethoden zurückzuführen sein. Die Werte liegen damit im Bereich dessen, was aus der Literatur bekannt ist. Casuci et al. verwendeten zur Messung ebenfalls ein AFM und erzielten nach Politur eine Rauheit von ca. 7 nm und eine Standardabweichung von ca. 2 nm .

Die biaxiale Biegefestigkeit der Kontrollgruppe fiel mit einem Mittelwert von 1043 MPa niedriger aus als vom Hersteller angegeben. Dieser ermittelte 1200 MPa, jedoch ohne Angabe der Methode. [97] Der höhere Wert könnte daher durch Anwendung des Drei-Punkt-Biegeversuchs, der höhere Werte als die biaxiale Biegeprüfung liefert, zustande kommen. [61, 161] Erdelt et al. berechneten für die Everest ZS Keramik eine biaxiale Biegefestigkeit von 1135 MPa. Allerdings ist hier vermutlich kein Regenerationsbrand durchgeführt worden, da dies nicht angegeben wurde, was somit den höheren Wert erklären könnte. Der Median-Wert liegt dort wie in der vorliegenden Untersuchung leicht unter dem Mittelwert. [58]

5.2.2 Sandgestrahlte Proben

Die sandgestrahlten Proben zeigen eine geringfügig höhere Biegefestigkeit als die unbehandelten Proben, was im Wesentlichen auch den Beobachtungen anderer Untersuchungen entspricht, wenn nach dem Sandstrahlen kein Regenerationsbrand durchgeführt wurde. [71, 169] Der hier gemessene Unterschied war jedoch nicht signifikant. Diese Tatsache wiederum lässt auf eine geringe Schädigung und geringe monokline Transformation der Zirkonoxidoberfläche durch das schonende Vorgehen beim Korundstrahlen schließen, was mit den Ergebnissen von Aboushelib et al. bei sehr ähnlichem Versuchsaufbau übereinstimmt. [15] Bei höheren Drücken und größerem Strahlgut zeigte sich in anderen Studien neben einer Zunahme der monoklinen Phase auch ein Anstieg der Biegefestigkeit (110 μm , 4 bar) [113], die erst mit zunehmend aggressiveren Bedingungen wieder abnahm (250 μm , 2,8 bar) [64].

Neben dem geringfügig höheren Mittelwert im Vergleich zur Kontrollgruppe zeigt sich nach dem Sandstrahlen eine höhere Streuung der Biegefestigkeit. Dies kann sowohl durch eine unterschiedlich starke Bearbeitung der Probekörper (s. Kapitel 5.1.2.1), als auch durch Mikrorisse an und unter der Oberfläche bedingt sein. [193] Aufwerfungen an den Rändern der Furchen sprechen für einen hohen Energieeintrag, der zur Verformung und damit verbunden, positiven Erhebungen an der Oberfläche führt, was durch das superplastische Verhalten von Zirkonoxid erklärt werden kann. [156, 161]

Der Energieeintrag beim Strahlen führt selbst bei sehr schonendem Vorgehen mit 50 μm Korund und nur 1 bar, wie auch in der vorliegenden Studie, an der Oberfläche zu einer Phasenumwandlung von tetragonal nach monoklin. [52, 184] Auf den AFM-Aufnahmen waren diese wegen starker Artefakte aufgrund der für diese Technik zu hohen Rauheit jedoch nicht zu identifizieren.

Mittels Konfokalmikroskopie konnte für die gestrahlten Proben eine Rauheit von $Sa=0,27 \mu\text{m}$ gemessen werden. Damit liegt der gemessene Wert in der Größenordnung anderer Studien, die zuvor polierte Proben untersuchten. Özcan et al. ermittelten bei höherem Druck von 2,8 bar, aber sonst gleichen Bedingungen, einen Ra von $0,26 \mu\text{m}$ [144]. Wang et al. konnten bei 3,5 bar und größerem Abstand mit dem Perthometer einen Ra Wert von ca. $0,65 \mu\text{m}$ registrierten. [193]

In der Literatur angegebene Rauheitswerte sind mit Vorsicht zu interpretieren, da diese neben den oft nicht näher spezifizierten Strahlbedingungen auch von der Vorbehandlung abhängen. Häufig werden zuvor geschliffene Proben gestrahlt. [95, 178] Dabei kommt es im Vergleich zur Kontrollgruppe zu einer Abnahme der Rauheit, da das Strahlen nur die Schleifspuren beseitigt. Inwiefern die Messwerte nun von der Grundrauheit der geschliffenen Proben überlagert werden ist nicht klar. Aus diesem Grund wurden die hier untersuchten Prüfkörper zuvor poliert. Die in dieser Studie ermittelte Rauheit von $Sa=0,27 \mu\text{m}$ ist also ausschließlich durch das Korundstrahlen erzeugt worden und setzt sich deutlich gegen die Kontrollgruppe und die geätzten Proben ab. Betrachtet man die dreidimensionale Rekonstruktion des konfokalmikroskopischen Bildes (Abbildung 61 a), so fällt deutlich eine Zunahme der wahren Oberfläche auf. Im Vergleich der untersuchten Verfahren ist das gestreckte Aussehensverhältnis mit $Sdr = 7,64 \%$ am größten. Bezogen auf herkömmliche mechanische und chemische Verfahren in der Klebtechnik, die zu einer Zunahme der geometrischen Fläche um 20-60 % führen erscheint der Wert dennoch niedrig. [72]

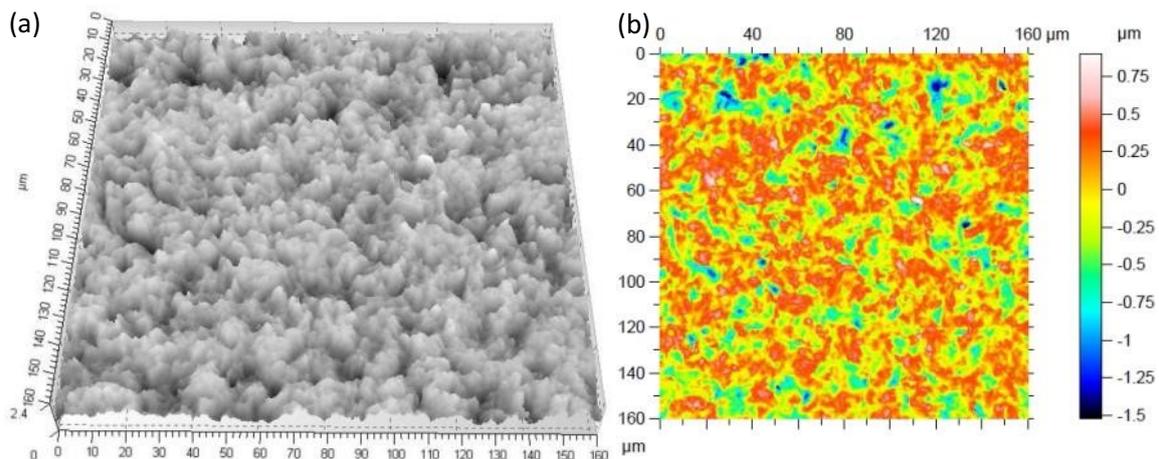


Abbildung 61: 3D-Rekonstruktion (a) und 3D-Profil (b) der sandgestrahlten Probe unter dem Konfokalmikroskop

5.2.3 Geätzte Proben

Bei den geätzten Proben fällt unter dem Konfokalmikroskop im Gegensatz zu den sandgestrahlten Proben eine gewisse Welligkeit auf, die wie ein ungleichmäßiger Angriff der Oberfläche wirkt (Abbildung 62).

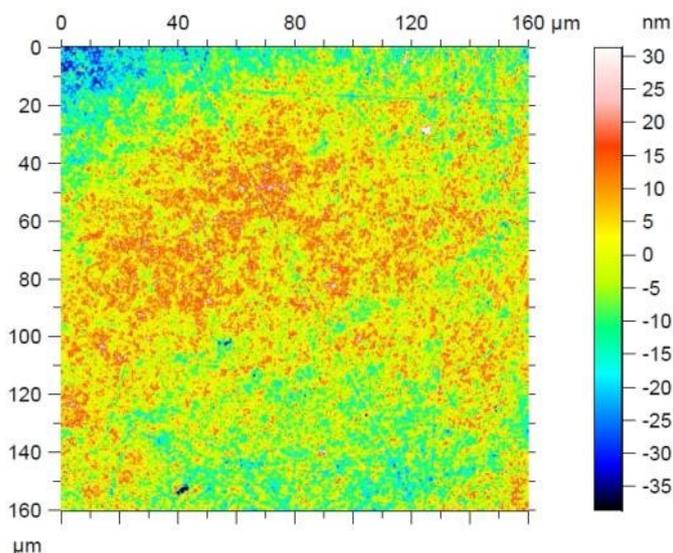


Abbildung 62: 180 s in NaOH geätztes Zirkonoxid im 3D-Profil unter dem Konfokalmikroskop

Da dieser Effekt bereits auf den polierten Proben zu finden ist, ist er wohl eher auf die Herstellung zurückzuführen (s. Kapitel 5.2.1). Auf den REM Bildern sind deutliche Veränderungen der geätzten Proben im Vergleich zur Kontrollgruppe zu finden, die auf eine interkristalline Korrosion des Zirkonoxids schließen lassen (Abbildung 44).

Bei kurzer Einwirkungsdauer von 1 min entstehen zunächst kleine Poren an den Korngrenzen, was auf einen Angriff der dort angereicherten Stoffe schließen lässt (Abbildung 42). Hier findet sich neben Verunreinigungen von Silizium, das sehr leicht von der Schmelze angegriffen wird [174], auch Yttrium [127], welches ebenfalls von Schmelzen angegriffen wird [156]. Mit zunehmender Ätzdauer nimmt die Zahl der Poren zu und es kann eine deutliche Demarkation entlang der Korngrenzen beobachtet werden, was auf einen verstärkten Angriff in diesem Bereich schließen lässt. Weiterhin entstehen Löcher in der Größe ganzer Körner (Abbildung 44), was wiederum mit dem Herausfallen einzelner Körner assoziiert werden kann, wie es für die interkristalline Korrosion beschrieben wird. [128] Für diese Art der Korrosion spricht auch, dass NaOH-Schmelze zur Darstellung der Korngrenzen von Zirkonoxid an keramographischen Anschliffen eingesetzt wird. [35]

Ist dieser Angriff nicht sehr weit fortgeschritten, so lässt sich an polierten Oberflächen meist keine Veränderung im Glanz oder der Rauheit feststellen. Die Festigkeit des Materials kann hingegen bereits beeinträchtigt sein. [128] Nach 1 min liegt die Rauheit mit Image Ra=3,26 nm noch im Bereich der Herstellungsschwankung von 30 % in Bezug zu Kontrollgruppe, jedoch ist die Biegefestigkeit bereits geringfügig, wenn auch nicht signifikant reduziert. Dazu passt, dass der Image Rmax mit 358 nm im Vergleich zur Kontrollgruppe bereits um mehr als das sechsfache erhöht ist. Mit einer Größenordnung von 333 - 447 nm

entspricht die maximale Höhe der Oberfläche bei allen Ätzzeiten ungefähr der Korngröße, was auf das Herausbrechen einzelner Körner zurückzuführen sein könnte.

Neben diesem Effekt auf die Korngrenzenphase kann aber auch ein Einfluss auf das Zirkonoxid selbst beobachtet werden. Im Vergleich zur Kontrollgruppe fällt eine zunehmende Zergliederung der einzelnen Körner auf, die die ursprünglichen Korngrenzen kaum mehr erkennen lässt (Abbildung 45). Tholey et al. führen diese Facettierung auf eine t-m-Transformation zurück. [181] Die Arbeitsgruppe um Deville und Chevalier, die die LTD von Zirkonoxid intensiv untersuchten, konnte früheste Effekte der Degradation durch eine martensitische Transformation und eine damit verbundene Aufwölbung an der Oberfläche im AFM nachweisen, lange bevor dies mittels Röntgendiffraktometrie möglich wäre. [46, 50] Aufgrund der optischen Übereinstimmung der AFM Studien mit ihren REM Aufnahmen schließen Tholey et al. für ihre Untersuchungen auf den gleichen Effekt. In der vorliegenden Studie konnten die von Chevalier beschriebenen Effekte ebenfalls mittel AFM nachgewiesen werden (Abbildung 56), auch wenn der Effekt aufgrund der wasserfreien Schmelze nicht auf die LTD zurückzuführen sein sollte. Auf einzelnen Körnern der geätzten Proben sind Erhebungen von ca. 30 nm zu erkennen, die vom Rand des Kornes ausgehen, was für den martensitischen Charakter der Transformation spricht, da dies energetisch günstig ist. [51]

Die von Tholey et al. beschriebene Korrelation zwischen AFM und REM Bild kann für die vorliegende Untersuchung jedoch nur bei einer Ätzdauer von 3 min beobachtet werden. Neben untransformierten Körnern finden sich fragmentierte Bereiche, die auf eine monokline Transformation schließen lassen.

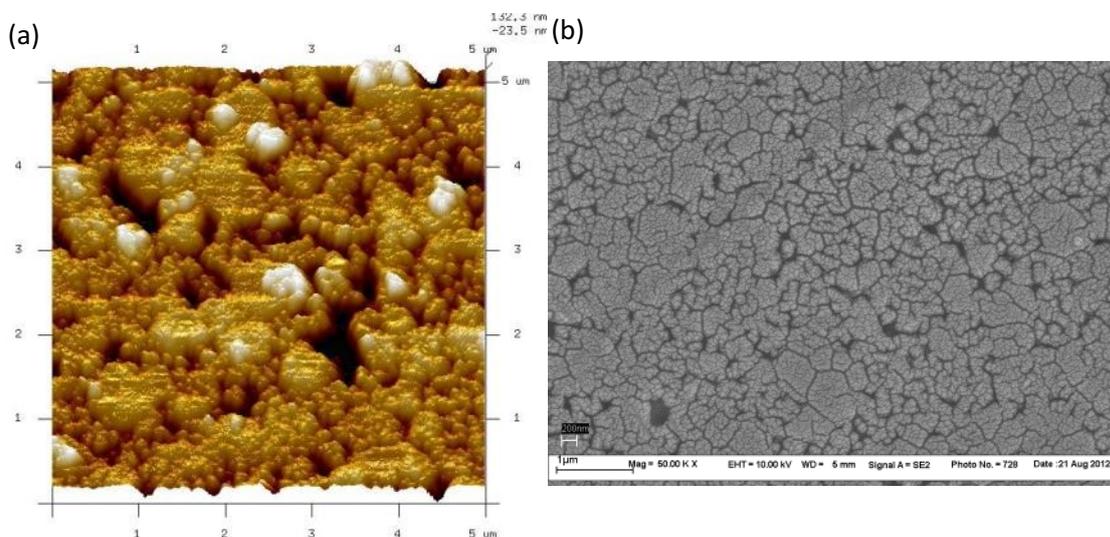


Abbildung 63: Vergleich von AFM (a) und REM (b) Bild der 180 s geätzten Oberfläche mit vergleichbarem Maßstab

Eine derartige Transformation lässt sich für die anderen Ätzzeiten nur in einzelnen Bereichen nachweisen. Dort finden sich neben intakten Körnern defekthafte Bereiche, die keine Korngrenzen mehr erkennen lassen. Dies ist nach 1 min nur in einzelnen Bereichen zu erkennen, die zwischen den überwiegenden Anteil regulärer Körner eingestreut sind (Abbildung 41). Nach 3 min breitet sich dieses Bild über die Fläche aus, sodass der veränderte Anteil bereits überwiegt (Abbildung 44). Hier sind sowohl die Höhendifferenzen, als auch die Ausdehnung in x-y-Richtung deutlich kleiner. Das resultierende Bild erinnert eher an die von Matsui et al. mittels Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) und EDX-Analyse gezeigte Verteilung von Zirkonoxid und Yttrium innerhalb der einzelnen Körner (Abbildung 64). [127]

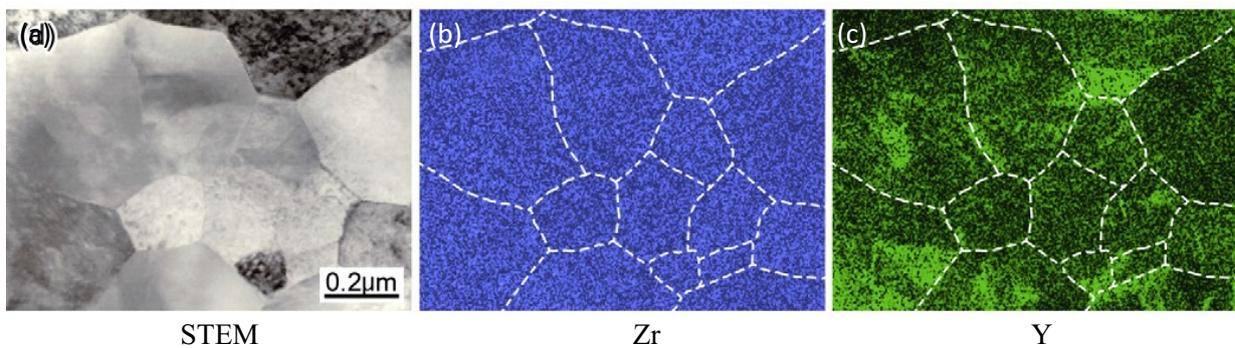


Abbildung 64: STEM Bild von 3Y-TZP (a), gesintert bei 1500 °C und dazugehörige EDX Analyse für Zirkonium (b) und Yttrium (c). Die hellen Bereiche in der Yttrium-Analyse sprechen für eine hohe Y³⁺ Ionen Konzentration. (aus [127])

Für das Herauslösen des Yttriums spricht der von Roos et al. beschriebene Umstand, dass Zirkonoxid prinzipiell in aggressiven Medien korrodiert und der Angriff dabei häufig gegen den Stabilisator gerichtet sei. [156] Für einen Angriff des Zirkonoxids hingegen spricht, dass selbst gesintertes Material in NaOH Schmelzen löslich ist [37] und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nach Lux et al. Alkalizirkonat bildet. [116, 124]

Zur genaueren Aufklärung der korrosiven Vorgänge sind daher weiterführende chemische Analysen notwendig. Weiterhin könnten längere Ätzzeiten sowohl für die chemische als auch die mechanische Betrachtung durch Verstärkung der beobachteten Effekte weitere Aufklärung bringen.

Die Unterschiede der Biegefestigkeit zwischen den relativ kurzen Einwirkungszeiten von 1 bis 5 min waren weder signifikant, noch ließ sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Biegefestigkeit und der Zeit beobachten. Einfluss könnte auch die Bildung einer auf der Oberfläche haftenden Reaktionsschicht aus Natriumzirkonat haben, die erst bei deren Auflösung durch weitere Einwirkung der Schmelze einen zunehmenden Angriff zulässt. Aus diesem Grund lassen sich bei korrosiven Vorgängen häufig keine eindeutigen Zeitgesetze

formulieren. [161] Jedoch finden sich Tendenzen, die mit den Beobachtungen zur monoklinen Transformation in Einklang gebracht werden können.

Ein Erklärungsversuch der sich überlagernden korrosiven Prozesse, interkristalline Korrosion, martensitische Transformation und Auflösung des Zirkonoxids könnte wie folgt aussehen: Nach 1 min überwiegt die interkristalline Korrosion und die geringe monokline Transformation ist nicht ausreichend um die Oberfläche zu stabilisieren, weshalb sich hier die geringste Biegefestigkeit findet. Mit zunehmender Dauer, zeigt sich nach 3 min die stärkste monokline Transformation, was die Oberfläche zu stabilisieren scheint, da hier gleichzeitig auch die höchste mittlere Biegefestigkeit gemessen wird. Nach weiterer Einwirkung der Schmelze beginnt das Zirkonoxid selbst in Lösung zu gehen, was, durch die Tendenz einer geringeren Festigkeit angedeutet, in der Folge eine zunehmende Destabilisierung zur Folge haben könnte. Nach Lux et al. kommt es nach 4 Std zur vollständigen Lösung von 1 g Zirkonoxid in NaOH. [124] Eine Schwächung des Zirkonoxids durch Retransformation und anschließendem Herausbrechen der monoklinen Körner (wie in Kapitel 5.1.1.3 beschrieben) aufgrund der Erwärmung in der Schmelze erscheint unwahrscheinlich, da die Ätztemperatur mit 405 °C noch unter der Transformationstemperatur von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid liegt, die mit ca. 500 °C angegeben ist. [161]

Das korreliert ebenso mit der mittels AFM gemessenen Rauheit, denn nach 3 min stehen den untransformierten Bereichen mehr transformierte Bereiche gegenüber, weshalb eine geringfügig größere Rauheit (Image Ra) von 16 nm nachgewiesen werden kann, was in etwa der Höhe der umgewandelten Körner entspricht. [51] Mit zunehmender Ätzdauer wird die Oberfläche der Körner angegriffen, was die martensitischen Aufwölbungen reduziert und weshalb die Rauheit wieder abnimmt. Dass sich dieser Effekt bei den Messungen unter dem Konfokalmikroskop bereits nach 2 min zeigt, dürfte auf die schwer konstant zu haltenden Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Wie in Kapitel 5.1.2.2 beschrieben können bereits geringe Temperaturschwankungen die Art und die Geschwindigkeit des korrosiven Angriffs verändern, was schließlich auch das Bild der Korrosion für die verschiedenen Ätzintervalle beeinflusst haben könnte.

Wie in 5.1.2.2 bereits beschrieben könnte sich auch die Orientierung der Proben in der Schmelze auf das Ausmaß der Ätzung auswirken. Entsprechend hätte die Orientierung auch Einfluss auf das Ergebnis der Biegeprüfung, wenn sich die stärker geätzte Seite in der Zugzone befindet.

Ein Vergleich mit Werten aus der Literatur ist für diese Oberflächenbehandlung nicht möglich. Es existiert lediglich eine Untersuchung aus der gleichen Studiengruppe, die den Einfluss der Natriumhydroxidschmelze auf den adhäsiven Verbund von Befestigungskompositen im Schwickerath-Test betrachtet. Von Heimendahl konnte eine signifikant bessere Haftkraft von verschiedenen Befestigungskompositen am Zirkonoxid nachweisen, wenn die Proben 3 min mit einer Natriumhydroxidschmelze behandelt wurden. Die Biegefestigkeit wurde hierbei jedoch nicht näher untersucht. [74] Da die Proben bei diesem Verfahren nur komplett, also auch auf der nicht-Klebeseite behandelt werden können, ist es wichtig, dem Material nicht zu schaden und Auswirkungen auf die Festigkeit des Zirkonoxids und den Verbund zur Verblendung auszuschließen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse dieser Untersuchung kann dies ausgeschlossen werden.

Im Vergleich mit chemischen Verfahren in wässrigen Lösungen, die wie in Kapitel 2.1.2.3 und 2.3.2.4 beschrieben, die eine Abnahme der Biegefestigkeit aufgrund der LTD und dem Herauslösen des Stabilisators im sauren Milieu zur Folge haben, konnte für die Behandlung in der Natriumhydroxidschmelze keine signifikante Abnahme der Biegefestigkeit festgestellt werden.

Weiterhin konnten Turp et al. nach zehn Tagen in einer natriumhydroxidhaltigen Lösung bei Raumtemperatur unter dem REM keinen merklichen Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche der untersuchten Everest Zirkonoxidkeramik finden. Jedoch zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Materialien verschiedener Hersteller. [185] Auf diese Tatsache weisen auch weitere Autoren hin [15, 57], weshalb die Art der Oberflächenbehandlung und deren Parameter immer speziell auf das verwendete Material abgestimmt werden sollte.

5.3 Einfluss der Verblendung auf die Biaxiale Biegeprüfung

Während der Biegeprüfung der Verbundkörper kommt es in der vorliegenden Studie unabhängig von der Art der Vorbehandlung zu einem Knacken und zu einem initialen Lastabfall, der nicht zum Abbruch der Prüfung führt. Kerler hat diesen Effekt im gleichen Versuchsaufbau näher untersucht indem er die Prüfung nach dem initialen Knacken beendete und die Proben unter dem REM analysiert hat. Makroskopisch zeigten sich Sprünge in der Verblendung, im Schliffbild unter dem REM konnte er hingegen keine Risse oder eine Delamination zwischen Gerüst und Verblendung identifizieren. [102] Bei genauerer Betrachtung der Bilder und aufgrund der Erkenntnisse aus fraktographischen Untersuchungen anderer Studien muss dies jedoch angezweifelt werden.

Aboushelib et al. konnten bei biaxial belasteten Proben im REM Bild einen Riss registrieren der seinen Ursprung an der Grenzfläche von Gerüst und Verblendung hatte. Dieser breitete sich entlang der Zirkonoxidunterseite aus und führte so zu einer kompletten Delamination der Verblendung, was gegen eine Einheit der Proben bis zum totalen Versagen spricht. [8, 15]

Dies wird auch von Wang et al. mit einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme des Bruchvorgangs im Vier-Punkt-Biegeversuch belegt. [192]

Von Heimendahl untersuchte die Bruchflächen nach dem Schwickerath-Test in einer parallel zur vorliegenden Untersuchung mit den gleichen Parametern durchgeführten Studie unter dem REM. Die auftretende Delamination war abhängig von der Vorbehandlung entweder grenzflächennah, oder direkt an der Grenzfläche. [74] Der Bruchursprung im Drei-Punkt-Biegeversuch nach Schwickerath liegt nach den Erkenntnissen von Thomson et al. jedoch immer an der Oberfläche. Im Gegensatz dazu weicht dieser bei der biaxialen Biegeprüfung mit einem anderen Verhältnis der Höhe von Gerüst und Verblendung mitunter davon ab und liegt am Interface, weshalb diese Ergebnisse mit Vorsicht übertragen werden sollten.

In einer Studie von Guazzato et al. wurden die biaxial gebrochenen Proben noch fraktographisch ausgewertet. Sowohl mit dem Zirkonoxid, als auch mit der Verblendung in der Zugzone kam es zur Delamination, wobei diese seltener zu finden war, wenn die Verblendung nach unten zeigte. Der Riss breitete sich dann zumeist grenzflächennah aus. [70] Ein Zusammenhang mit dem WAK kann hier nicht ausgeschlossen werden, jedoch liegen in der genannten Studie keine Daten dazu vor.

Bei früheren Untersuchungen zeigte sich weiterhin, dass der Rissursprung abhängig von der WAK-Differenz und einer damit verbundenen Vorspannung ist. Bei identischem WAK von Gerüst- und Verblendkeramik begann der Riss an der Unterseite der Verblendung. Bei konventioneller WAK Differenz der beiden Materialien fand sich der Ursprung an der Grenzfläche. [8]

Diese Untersuchungen liefern weiterhin eine mögliche Erklärung für den initialen Lastabfall während der Prüfung der verbundenen Körper. [8] Das beschriebene Phänomen trat nur bei den Testreihen mit unterschiedlichem WAK für Gerüst und Verblendung auf und könnte daher auf die Delamination an der Grenzfläche zurückzuführen sein. Der Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen scheint plausibel, da der WAK von Zirkonoxid und Liner eine Differenz von $0,2 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ aufweist. Die Tatsache, dass die meisten Autoren kein adhäsives

Versagen, sondern einen grenzflächennahen Bruch oder ein kohäsives Versagensmuster fanden, könnte auf die Verwendung eines Liners und WAK Differenzen zwischen Liner und Verblendmasse zurückzuführen sein. Im vorliegenden Fall ist die Differenz mit $0,3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ hier minimal größer.

Der oben beschriebene Frakturablauf mit initialem Lastabfall spricht für die klinische Bedeutung der biaxialen Biegeprüfung von Verbundkörpern, da dies mit dem klinischen Bild eines frakturierten Brückenkonnektors korreliert. Bei der fraktographischen Aufarbeitung in-vivo gebrochener Brücken von Taskonak et al. fanden sich zwei Rissursprünge. Einmal an der freien Oberfläche der Verblendung in der Zugzone und ein sekundärer an der verblendeten Oberfläche des Zirkonoxidgerüsts. Der Riss breitete sich entlang der Grenzfläche aus, was letztlich zur Delamination führte. [175] Dieses klinische Ergebnis stimmt mit den Spannungsverhältnissen überein, die Guazzato et al., wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, in-vitro simulieren konnten. [70] Dies trifft selbst dann zu, wenn in die Betrachtung eine okklusale Verblendung als dritte Schicht einbezogen wird. [81] Sinnvoll erscheint vor dem Aspekt der klinischen Situation einer von Chipping bedrohten Einzelkrone auch die umgekehrte Orientierung mit dem Gerüst in der Zugzone, wie die Übereinstimmung der Simulationen, sowie der weiteren Ergebnisse von Aboushelib et al. [7] für klinische Situationen und Guazzato et al. [70] für den biaxialen Versuch zeigen. Dementsprechend haben sowohl in-vitro Versuche mit der Verblendung als auch mit dem Gerüst in der Zugzone ihre Berechtigung. Abscherversuche hingegen entsprächen eher den Vorgängen bei hohen okklusalen Kräften auf nicht durch das Gerüst unterstützte Bereiche. Da dies durch eine entsprechende Gerüstgestaltung vermieden werden sollte, scheinen Scherversuche nur eine geringe klinische Relevanz für die vorliegende Fragestellung zu besitzen. [11, 31]

Die Biegefestigkeit der verblendeten Proben lag in der vorliegenden Studie deutlich unter den Werten der unverblendeten Testreihen, die um 900 MPa lagen. Für die verblendeten Prüfkörper müssen aufgrund des initialen Bruchs der Verblendung verschiedene Ergebnisse betrachtet werden.

Geht man davon aus, dass Gerüst und Verblendung bis zum ultimativen Versagen eine Einheit bilden, so kann die Formel von Hsueh und Huang (15) angewendet werden. Die mittlere Biegefestigkeit auf der Unterseite der Verblendung beträgt beim Bruch des Zirkonoxids somit je nach Vorbehandlung zwischen 188 MPa und 200 MPa. Die ermittelten Werte liegen damit in der Größenordnung, die Huang und Hsueh mit der gleichen Versuchsanordnung wie in dieser Studie ermittelt haben. [81]

Wie oben erläutert trifft diese Annahme jedoch nicht zu. Es kann mit dieser Formel daher nur die Biegefestigkeit auf der Unterseite der Verblendung beim initialen Bruch berechnet werden. Mit einer Biegefestigkeit von 125 MPa bis 137 MPa und einer Standardabweichung von maximal 25 MPa, je nach Vorbehandlung, liegen die Werte zu diesem Zeitpunkt leicht über den Herstellerangaben für die biaxiale Biegefestigkeit der Verblendkeramik, die mit 90 ± 10 MPa angegeben ist. [40]

Für die Festigkeit des Zirkonoxids beim ultimativen Versagen der verblendeten Proben sollte, wie in Kapitel 5.1.5 beschrieben, wieder der einphasige Zustand betrachtet werden. Die Werte für die Biegefestigkeit liegen signifikant unter den Werten der entsprechenden unverblendeten Proben. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der monoklinen Transformation der Oberfläche zu Grunde liegen. Tholey et al. konnten zeigen, dass die einwirkende Feuchtigkeit aus dem Schlicker der Verblendung durch den Effekt der LTD zu einer Phasentransformation an der Oberfläche des Zirkonoxids führt. [181] Sie dringt nur wenige Nanometer in die Tiefe vor, was sie mit einem modifiziertem Ansatz mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen konnten. [179] In der vorliegenden Untersuchung konnte, wie in 4.2.3 an unverblendeten Proben gezeigt, im AFM ebenfalls eine oberflächliche Phasentransformation beobachtet werden, die sich dort sehr früh zeigt. [46] Die entstehende Druckspannung führt normalerweise zu einer höheren Biegefestigkeit des Zirkonoxids. [48] Durch das Aufsintern einer Verblendung mit niedrigerem WAK als das Zirkonoxid, wie in der vorliegenden Studie wird jedoch an der Oberfläche eine Zugspannung induziert [8], die der schützenden Druckspannung entgegenwirkt. Aufgrund der bereits durchgemachten Transformation stehen für die Umwandlungsverstärkung weniger tetragonale Körner zur Verfügung, weshalb die Biegefestigkeit abnimmt.

Dafür sprechen auch die Ergebnisse von Lin et al., die bei der biaxialen Biegeprüfung von verblendeten Proben mit dem Zirkonoxid als versagensbestimmendem Material in der Zugzone niedrigere Werte fanden, als für die entsprechenden unverblendeten Proben. [117]

Kerler registriert eine geringere Streuung für die verblendeten im Vergleich zu den unverblendeten Testreihen. Weitere Schlussfolgerungen können aus dieser Studie nicht gezogen werden, da für die Verbundkörper nur die Bruchlastwerte herangezogen wurden und keine Berechnung der Biegefestigkeit durchgeführt wurde. [102]

Die geringere Streuung bei den verblendeten Proben, die auch in der vorliegenden Studie festgestellt wurde, könnte ein Hinweis dafür sein, dass durch die Verblendung mögliche Fehler und Rissursprünge an der Zirkonoxidoberfläche kompensiert werden.

Ein weiterer Effekt, der ein früheres Versagen des Zirkonoxids begünstigen könnte liegt in der Retransformation monokliner Areale beim Brennen der Verblendung. [69] Diese kehren zum Teil nicht in ihre ursprüngliche Position zurück, was schließlich zum Herausbrechen ganzer Körner führen kann [15], die so als Bruchursprung dienen können [161]. Dass es tatsächlich zu einer Retransformation kommt erscheint realistisch, da die Transformationstemperatur von monoklin nach tetragonal für Zirkonoxid, das mit 5 wt% Y_2O_3 stabilisiert ist bei etwa 500 °C [161] und damit unter der Brenntemperatur der Verblendung von 725-960 °C [88] liegt.

Aufgrund der bereits beschriebenen Erkenntnisse von Tholey et al. nach dem Ablösen der Verblendung ist jedoch davon auszugehen, dass es nicht zu einer vollständigen Retransformation kommt. Dafür sprechen auch die Verhältnisse der Spannungsdifferenzen am Interface aus der vorliegenden Studie. Auch wenn die Unterschiede nicht signifikant sind, zeigt sich bei den gestrahlten und geätzten Proben tendenziell ein geringerer Unterschied der Spannung zwischen der Oberseite der Verblendung und der Unterseite des Zirkonoxids zum Zeitpunkt des initialen Versagens. Das spricht für einen gewissen Grad an monokliner Transformation der Zirkonoxidoberfläche, was mit einer Erniedrigung des WAK verbunden ist. [26] Dadurch wird der WAK von Zirkonoxid und Verblendung angenähert, was schließlich die Spannung am Interface reduziert. [190]

Die hier gewonnenen Erkenntnisse können jedoch nur bedingt auf Materialien anderer Hersteller übertragen werden, da die Qualität des Verbunds nicht nur von der Oberflächenbehandlung sondern auch vom Material an sich abhängt. Proben verschiedener Hersteller zeigten unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die microtensile bond strength zwischen Gerüst und Verblendung, was die Autoren auf strukturelle Unterschiede der Materialien zurückführen. [13]

5.4 Auswirkungen der Oberflächenvorbehandlung auf den Verbundkörper

Die Oberflächenvorbehandlung des Zirkonoxids hat wie in Kapitel 2.2 und 2.3 beschrieben einen deutlichen Einfluss auf den Verbund zur Verblendkeramik. In der vorliegenden Studie wurde als Maß für den Verbund die Biegefestigkeit beim initialen Versagen der Verblendung herangezogen. Wie in Kapitel 5.3 erläutert, ist dies der Zeitpunkt, ab dem Gerüst und Verblendung keine Einheit mehr bilden. Die Belastung bis zum ultimativen Versagen würde zu einer Fehleinschätzung und zu zu hohen Werten führen. [9, 15] Die Biegefestigkeit beim initialen Versagen der Verblendung in der Kontrollgruppe und in der geätzten Gruppe sind nahezu identisch. Lediglich die sandgestrahlte Gruppe liefert, wenn auch nicht signifikant, einen etwas niedrigeren Wert. Die REM Aufnahme (Abbildung 37) der gestrahlten Oberflächen zeigt deutlich lose Auflagerungen, die durch die Ultraschallreinigung nicht entfernt wurden und auf desintegrierte Oberflächenbestandteile und Reste vom Sandstrahlen zurückzuführen sein könnten. In einer Studie zur adhäsiven Befestigung konnte für sandgestrahlte Proben ebenfalls ein geringer negativer Einfluss von Verunreinigungen nach dem Strahlen auf den Verbund gezeigt werden. [23]

Weiterhin zeigt sich in der sandgestrahlten und der unbehandelten Gruppe eine größere Streuung der Ergebnisse, als in der geätzten Gruppe, was für eine höhere Qualität der geätzten Oberfläche und einen reproduzierbareren Verbund sprechen könnte. Auch Habenicht teilt die Ansicht, dass chemische Oberflächenbehandlungen dem Sandstrahlen überlegen sind, da eine mechanische Schädigung der Oberfläche durch Mikrorisse vermieden werden kann. [72]

Die geringe Standardabweichung von 16 MPa beim initialen Bruch der Verblendung in der geätzten Testreihe könnte ein Hinweis für ein überwiegend kohäsives Bruchbild sein. Dieser Wert liegt sehr nahe an der Standardabweichung des Verblendmaterials von etwa 10 MPa [40, 61], was darauf hindeuten könnte, dass die Verblendung versagensbestimmend ist. Bei einem adhäsiven, oder gemischt adhäsiv-kohäsiven Bruch hingegen scheint das Ergebnis weniger gut vorhersehbar, weshalb der Wert stärker schwankt und sich in der gestrahlten und der unbehandelten Gruppe eine größere Standardabweichung von 20 MPa und 24 MPa findet.

Dies korreliert mit den Ergebnissen von von Heimendahl, die in einem parallel durchgeführten Versuch die Frakturflächen aus dem Schwickerath-Test unter dem REM untersuchte. Dabei fand sie in der Gruppe, die 3 min in der Natriumhydroxidschmelze geätzt wurde, deutlich mehr Rückstände der Verblendkeramik auf dem Zirkonoxid, als in der sandgestrahlten Gruppe. Bei den unbehandelten Proben wurde in großen Teilen die Oberfläche des Zirkonoxids freigelegt. [74]

Die Tatsache, dass in ihren Versuchen keine der Testreihen die Rissbeginnprüfung nach Schwickerath bestand könnte auf Oberflächendefekte zurückzuführen sein. Wie Thompson et al. zeigten liegt der Bruchursprung bei dieser Versuchsanordnung mit einem dünnen Gerüst und einer dicken Verblendung immer an der Oberfläche der Verblendung. [182]

Für die Homogenität der geätzten Oberfläche spricht auch die geringe Streuung der Differenz der Spannungen an der Grenzfläche von Zirkonoxid und Verblendung. Mit einem Intervall von rund 35 MPa liegen die Werte deutlich enger zusammen als in der unbehandelten und der gestrahlten Gruppe, die sich in einem Intervall von ca. 60 MPa finden. Die Spannungsdifferenz der geätzten Gruppe ist im Mittel außerdem fast identisch mit der unbehandelten Gruppe. Entsprechend der Theorie aus Kapitel 5.3, dass die Spannung am Interface durch den Grad der monoklinen Transformation bestimmt wird, ist der Anteil der monoklinen Phase trotz einer im AFM nachweisbaren Phasenumwandlung als gering einzustufen.

6 Zusammenfassung

Die Oberflächenvorbehandlung von Zirkonoxid hat großen Einfluss auf den Verbund zur Verblendkeramik und eine Delamination zwischen den Schichten. Da mechanische wie auch wässrig-chemische Verfahren dem Material oft schaden, wurden in der vorliegenden Untersuchung ein schonendes Abstrahlen und eine chemische Vorbehandlung mit einer wasserfreien, alkalischen Schmelze untersucht.

Dabei wurde sowohl der Einfluss auf die Festigkeit des Zirkonoxids im biaxialen Biegeversuch nach DIN EN ISO 6872 als auch auf die Veränderungen der Rauheit und der Mikrostruktur unter dem Konfokalmikroskop, AFM und REM beurteilt. Die Auswirkungen auf den Verbund zur Verblendung wurden mit einem nicht genormten Aufbau der biaxialen Biegeprüfung getestet.

Weder das Sandstrahlen mit geringer Energie, noch das Ätzen in einer Natriumhydroxidschmelze zeigten einen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit des Zirkonoxids. Um abschließend zu klären, ob die beschriebenen Verfahren dem Material schaden, sollten die Versuche nach Alterung wiederholt werden.

Eine Analyse unter dem Rasterkraftmikroskop zeigte für das Ätzen trotz dem Verzicht auf feuchte Wärme und mechanische Bearbeitung erste Anzeichen einer monoklinen Transformation der Oberfläche, weshalb weitere Untersuchungen diesbezüglich folgen

sollten. Neben einer interkristallinen Komponente der Korrosion konnte auch ein Angriff der einzelnen Zirkonoxidkörner beobachtet werden. Obwohl die erzeugte Rauheit (Image $R_a \triangleq S_a$) der geätzten Oberflächen mit maximal 23 nm sehr gering war konnte ein homogener Angriff des Zirkonoxids mit einer verhältnismäßig großen maximalen Höhe (Image $R_{max} \triangleq S_z$) der Oberfläche von bis zu 447 nm erzielt werden. Beim Sandstrahlen konnte hingegen ein S_a von 266 nm und ein S_z von 2,4 μm erzeugt werden, wobei sich unbearbeitete Areale und, trotz intensiver Reinigung, lose Anhaftungen fanden.

Verblendetes Zirkonoxid zeigte eine signifikant niedrigere terminale Biegefestigkeit als unverblendetes Material. Die geringen Unterschiede der Vorbehandlungen beim Einfluss auf den initialen Bruch der Verblendung, wie auch auf das terminale Versagen des Zirkonoxids waren hingegen nicht signifikant.

Die Ergebnisse der biaxialen Biegeprüfung von verblendetem Zirkonoxid korrelieren zum Zeitpunkt des initialen Verblendbruchs mit denen des Schwickerath-Tests einer analog durchgeführten Studie. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebene Methode eine valide Alternative zum Verfahren des Normenentwurfs der Verbundprüfung von vollkeramischem Zahnersatz auf Basis des Schwickerath-Tests ist. Da die biaxiale Biegeprüfung von verblendetem Zirkonoxid in Bezug auf Bruchursprung und Bruchbild eher den klinischen Verhältnissen entspricht, scheint sie dem Schwickerath-Test hinsichtlich der klinischen Relevanz sogar überlegen. Das Verhältnis von Gerüst zu Verblendung sollte hierfür mit 2:1 gewählt werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Oberflächenbehandlung von Zirkonoxid in geschmolzenem Natriumhydroxid weder dem Material noch dem Verbund zur Verblendung schadet. Für mögliche positive Auswirkungen auf den Verbund ist eine Weiterentwicklung der Prozessparameter notwendig. Auch die Anwendung anderer alkalischer Schmelzen wie das Kaliumhydroxid oder einer eutektischen Mischung von Natriumhydroxid mit Kaliumhydroxid könnte hier helfen.

7 Literaturverzeichnis

1. *Dentale restaurative Metallkeramiksysteme (ISO 9693:2000-12)*, International Organisation for Standardisation, Editor. 2000, Beuth Verlag: Berlin.
2. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten.* 6., vollst. überarb. und erw. Aufl. ed, ed. H.F. Kappert and K. Eichner. 2008, Stuttgart, New York. XII, 404 S.
3. *Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe (ISO 6872:2008); Deutsche Fassung EN ISO 6872:2008*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Editor. 2009, Beuth Verlag: Berlin.
4. *Zahnheilkunde - Verbundprüfung - Teil 2: Keramik-Keramiksyste me (ISO/DIS 9693-2:2014)*, International Organisation for Standardisation, Editor. 2014, Beuth Verlag: Berlin.
5. A.Savin, A., Aka, Alchemist-hp, Alnilam, Bangin, Batrox,, et al. *Etymologische Liste der chemischen Elemente.* 27. März 2013, 21:22 UTC [cited 2013 29. März 2013, 11:31 UTC]; Available from: [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Etymologische Liste der chemischen Elemente &oldid=116020907](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Etymologische_Liste_der_chemischen_Elemente&oldid=116020907).
6. Aboushelib, M.N., et al., *Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations.* Dent Mater, 2005. **21**(10): p. 984-91.
7. Aboushelib, M.N., et al., *Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems.* Dent Mater, 2007. **23**(8): p. 952-9.
8. Aboushelib, M.N., et al., *Prestresses in bilayered all-ceramic restorations.* Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials, 2008. **87**(1): p. 139-45.
9. Aboushelib, M.N., A.J. Feilzer, and C.J. Kleverlaan, *Bridging the gap between clinical failure and laboratory fracture strength tests using a fractographic approach.* Dent Mater, 2009. **25**(3): p. 383-91.
10. Aboushelib, M.N., A.J. Feilzer, and C.J. Kleverlaan, *Bonding to zirconia using a new surface treatment.* Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists, 2010. **19**(5): p. 340-6.
11. Aboushelib, M.N., C.J. Kleverlaan, and A.J. Feilzer, *Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics.* Dent Mater, 2006. **22**(9): p. 857-63.
12. Aboushelib, M.N., C.J. Kleverlaan, and A.J. Feilzer, *Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials.* The Journal of prosthetic dentistry, 2007. **98**(5): p. 379-88.
13. Aboushelib, M.N., C.J. Kleverlaan, and A.J. Feilzer, *Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics.* J Prosthodont, 2008. **17**(5): p. 401-8.
14. Aboushelib, M.N. and H. Wang, *Effect of surface treatment on flexural strength of zirconia bars.* The Journal of prosthetic dentistry, 2010. **104**(2): p. 98-104.
15. Aboushelib, M.N. and H. Wang, *Influence of crystal structure on debonding failure of zirconia veneered restorations.* Dental Materials, 2013. **29**(7): p. e97-e102.
16. Absmaier, F., *In-vitro-Untersuchung zu Zirkonoxidkronen mit reduzierter Schichtstärke.* 2014: München.
17. Al-Amleh, B., K. Lyons, and M. Swain, *Clinical trials in zirconia: a systematic review.* J Oral Rehabil, 2010. **37**(8): p. 641-52.
18. Al-Dohan, H.M., et al., *Shear strength of core-veneer interface in bi-layered ceramics.* J Prosthet Dent, 2004. **91**(4): p. 349-55.
19. al-Shehri, S.A., H. Mohammed, and C.A. Wilson, *Influence of lamination on the flexural strength of a dental castable glass ceramic.* J Prosthet Dent, 1996. **76**(1): p. 23-8.
20. Alhasanyah, A., T.K. Vaidyanathan, and R.J. Flinton, *Effect of core thickness differences on post-fatigue indentation fracture resistance of veneered zirconia crowns.* J Prosthodont, 2013. **22**(5): p. 383-90.
21. Alsfasser, R., E. Riedel, and H.J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie.* 2007, Berlin; New York Walter De Gruyter Incorporated.

22. Anusavice, K.J., K. Kakar, and N. Ferree, *Which mechanical and physical testing methods are relevant for predicting the clinical performance of ceramic-based dental prostheses?* Clin Oral Implants Res, 2007. **18 Suppl 3**: p. 218-31.
23. Attia, A., F. Lehmann, and M. Kern, *Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic.* Dent Mater, 2011. **27**(3): p. 207-13.
24. Batdorf, S.B. and G. Sines, *Combining Data for Improved Weibull Parameter Estimation.* Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(3-4): p. 214-218.
25. Baun, W.L., *Phase Transformation at High Temperatures in Hafnia and Zirconia.* Science, 1963. **140**(3573): p. 1330-1.
26. Becker, I., *Kein Chipping auf Zirkoniumdioxid. Eine Gratwanderung zwischen Wissenschaft und Laboralltag.* Quintessenz Zahntech, 2011. **37**(4): p. 510-521.
27. Belli, R., et al., *Thermal-induced residual stresses affect the lifetime of zirconia–veneer crowns.* Dental Materials, 2013. **29**(2): p. 181-190.
28. Bergmann, W., *Werkstofftechnik 1: Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe - Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe.* 2013: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
29. Bernd Kraft GmbH, *Sicherheitsdatenblatt Natriumhydroxid zur Analyse Plätzchen,* Bernd Kraft GmbH, Editor. 2012: Duisburg.
30. Beuer, F. *Zirkoniumdioxid: Physikalische Kennwerte.* 23.8.2015]; Available from: <http://arbeitsgruppe-vollkeramik-muenchen.de/index.php?id=20>.
31. Beuer, F., *Gastkommentar.* dental digital news, 2008. **2**(3): p. 3.
32. Beuer, F., et al., *High-strength CAD/CAM-fabricated veneering material sintered to zirconia copings--a new fabrication mode for all-ceramic restorations.* Dent Mater, 2009. **25**(1): p. 121-8.
33. Beuer, F. and J.A. Sorensen, *Testing Methods to Determine the Shear-Bond-Strength of Veneering-Porcelain to Zirconia.* IADR, 2008.
34. Bhargava, S., et al., *Effect of sandblasting on the mechanical properties of Y-TZP zirconia.* Biomed Mater Eng, 2012. **22**(6): p. 383-98.
35. Binkowski, S., R. Pahl, and M. Woydt, *Vergleich der Präparationsverfahren an Gefügen keramischer Werkstoffe.* Structure, 2002(39): p. 8-19.
36. Bjerregaard, L., et al., *Metalog Guide.* Vol. 4. 2002, Rodovre: Struers.
37. Bode, H., *Elemente der Vierten Nebengruppe: Titan · Zirkon · Hafnium · Thorium.* 2013: Springer Berlin Heidelberg.
38. Borba, M., et al., *Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures.* Dent Mater, 2011. **27**(12): p. 1259-66.
39. Brill, U., *Nickel, Cobalt und Nickel- und Cobalt-Basislegierungen,* in *Korrosion und Korrosionsschutz.* 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1076-1168.
40. Bühler-Zemp, P. and T. Völkel, *IPS e.max® Ceram, Wissenschaftliche Dokumentation.* 2005.
41. Canullo, L., et al., *Shear bond strength of veneering porcelain to zirconia after argon plasma treatment.* Int J Prosthodont, 2014. **27**(2): p. 137-9.
42. Casucci, A., et al., *Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments.* Dental Materials, 2010. **26**(8): p. 751-760.
43. Cavalcanti, A.N., et al., *Evaluation of the surface roughness and morphologic features of Y-TZP ceramics after different surface treatments.* Photomed Laser Surg, 2009. **27**(3): p. 473-9.
44. Cheng, M., W.O. Chen, and K.R. Sridhar, *Biaxial flexural strength distribution of thin ceramic substrates with surface defects.* International Journal of Solids and Structures, 2003. **40**(9): p. 2249-2266.
45. Chevalier, J., B. Cales, and J.M. Drouin, *Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(8): p. 2150-2154.
46. Chevalier, J., L. Gremillard, and S. Deville, *Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants.* Annu. Rev. Mater. Res., 2007. **37**: p. 1-32.

47. Chintapalli, R.K., et al., *Phase transformation and subsurface damage in 3Y-TZP after sandblasting*. Dent Mater, 2013. **29**(5): p. 566-72.
48. Chintapalli, R.K., et al., *Effect of sandblasting and residual stress on strength of zirconia for restorative dentistry applications*. J Mech Behav Biomed Mater, 2014. **29**: p. 126-37.
49. Denry, I., *Crystalline Phase and Microstructural Changes after Grinding 3Y-TZP Dental Ceramics*, in IADR/AADR/CADR 83rd General Session. 2005: Baltimore.
50. Deville, S. and J. Chevalier, *Martensitic Relief Observation by Atomic Force Microscopy in Yttria-Stabilized Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(12): p. 2225-2227.
51. Deville, S., J. Chevalier, and H. El Attaoui, *Atomic Force Microscopy Study and Qualitative Analysis of Martensite Relief in Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1261-1267.
52. Dierkes, S., S. Busemann, and I.-M. Zylla, *Einfluss der Oberflächenaktivierung auf den Haftverbund von Verblendkeramik auf Zirkonoxid*. Quintessenz Zahntech, 2014. **40**(8): p. 966-978.
53. Durand, J.C., et al., *Confocal Raman microscopy and SEM/EDS investigations of the interface between the zirconia core and veneering ceramic: the influence of a liner and regeneration firing*. J Mater Sci Mater Med, 2012. **23**(6): p. 1343-53.
54. Edelhoff, D., et al., *ZrO₂ - und die richtige Bezeichnung ist?* Quintessenz Zahntech, 2011. **37**(2): p. 165-168.
55. Egilmez, F., et al., *Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP*. J Mech Behav Biomed Mater, 2014. **37**: p. 78-87.
56. Eichner, K. and H.F. Kappert, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band I*. 2005, Stuttgart, New York Georg Thieme Verlag.
57. Elsaka, S.E., *Influence of surface treatments on the surface properties of different zirconia cores and adhesion of zirconia-veneering ceramic systems*. Dent Mater, 2013. **29**(10): p. e239-51.
58. Erdelt, K., et al., *Die Biegefestigkeit von weißkörpergefrästem Zirkoniumdioxid*. Quintessenz Zahntech, 2004. **30**(9): p. 942-954.
59. Ferrari, M., A. Vichi, and F. Zarone, *Zirconia abutments and restorations: from laboratory to clinical investigations*. Dent Mater, 2015. **31**(3): p. e63-76.
60. Fischer, J., P. Grohmann, and B. Stawarczyk, *Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites*. Dent Mater J, 2008. **27**(3): p. 448-54.
61. Fischer, J., B. Stawarczyk, and C.H.F. Hämmerle, *Biegefestigkeit von Verblendkeramiken für Zirkoniumdioxid. Hat die Prüfmethode einen Einfluss auf die Werte?* Quintessenz Zahntech, 2008. **34**(9): p. 1138-1145.
62. Fischer, J., et al., *Shear bond strength between veneering ceramics and ceria-stabilized zirconia/alumina*. J Prosthet Dent, 2010. **103**(5): p. 267-74.
63. Friedbacher, G. and H. Fuchs, *Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren*. Angewandte Chemie, 2003. **115**(45): p. 5804-5820.
64. Garcia Fonseca, R., et al., *Effect of particle size on the flexural strength and phase transformation of an airborne-particle abraded yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic*. J Prosthet Dent, 2013. **110**(6): p. 510-4.
65. Gauckler, L.J., J. Helbig, and U. Schönholzer, *Grundzüge der Keramik*, in Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I 2001, ETH, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Professur für nichtmetallische Werkstoffe Zürich.
66. Giordano, R., 2nd, *A comparison of all-ceramic restorative systems, Part 1*. Gen Dent, 1999. **47**(6): p. 566-70.
67. Giordano, R., et al., *Bond Strength of Porcelain to Zirconia*, in IADR/AADR/CADR 83d General Session. 2005: Baltimore.

68. Goldstein, J., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. 2013: Springer US.
69. Grigore, A., et al., *Microstructure of veneered zirconia after surface treatments: a TEM study*. Dent Mater, 2013. **29**(11): p. 1098-107.
70. Guazzato, M., et al., *Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics*. Biomaterials, 2004. **25**(20): p. 5045-52.
71. Guazzato, M., et al., *Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic*. J Dent, 2005. **33**(1): p. 9-18.
72. Habenicht, G., *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendung*. 5., erw. u. aktualisierte Aufl. ed. 2006, Berlin [u.a.]: Springer. XXX, 1082 S.
73. Harding, A.B., B.K. Norling, and E.C. Teixeira, *The effect of surface treatment of the interfacial surface on fatigue-related microtensile bond strength of milled zirconia to veneering porcelain*. J Prosthodont, 2012. **21**(5): p. 346-52.
74. Heimendahl, A.v., *Oberflächenmodifikation von Zirkonoxidkeramik durch Natronlauge : Untersuchung des Haftverbundes zu Befestigungskompositen anhand des Schwickerathtests*. 2013: München.
75. Heintze, S.D. and V. Rousson, *Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review*. Int J Prosthodont, 2010. **23**(6): p. 493-502.
76. Henicke, H.W., *Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe*. Ber. Dtsch. Keram Ges., 1967. **44**: p. 209-211.
77. Hmaidouch, R. and P. Weigl, *Tooth wear against ceramic crowns in posterior region: a systematic literature review*. Int J Oral Sci, 2013. **5**(4): p. 183-90.
78. Hsueh, C.H. and J.R. Kelly, *Simple solutions of multilayered discs subjected to biaxial moment loading*. Dent Mater, 2009. **25**(4): p. 506-13.
79. Hsueh, C.H., C.R. Luttrell, and P.F. Becher, *Modelling of bonded multilayered disks subjected to biaxial flexure tests*. International Journal of Solids and Structures, 2006. **43**(20): p. 6014-6025.
80. Hsueh, C.H. and G.A. Thompson, *Appraisal of formulas for stresses in bilayered dental ceramics subjected to biaxial moment loading*. J Dent, 2007. **35**(7): p. 600-6.
81. Huang, C.W. and C.H. Hsueh, *Piston-on-three-ball versus piston-on-ring in evaluating the biaxial strength of dental ceramics*. Dent Mater, 2011. **27**(6): p. e117-23.
82. Image Metrology, *Roughness: How to get the same values in SPIP™ and in NanoScope*, I. Metrology, Editor. 2008, Image Metrology: Hørsholm, Denmark.
83. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *Natriumhydroxid*, in *GESTIS-Stoffdatenbank*. 2014.
84. Iseri, U., et al., *Comparison of different grinding procedures on the flexural strength of zirconia*. J Prosthet Dent, 2012. **107**(5): p. 309-15.
85. Isgro, G., et al., *The influence of the veneering porcelain and different surface treatments on the biaxial flexural strength of a heat-pressed ceramic*. J Prosthet Dent, 2003. **90**(5): p. 465-73.
86. Issler, L., H. Ruoß, and P. Häfele, *Festigkeitslehre - Grundlagen*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
87. Ivoclar Vivadent AG, *IPS e.max Ceram - Verarbeitung auf ZrO2 Gerüsten*. Herstellerbroschüre, 2008.
88. Ivoclar Vivadent AG, *IPS e.max Ceram - Verarbeitungsanleitung*. 2009, Ivoclar Vivadent AG: Schaan.
89. Janda, R., *Vollkeramiken: Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendung, Wertung*. Quintessenz Zahntechnik, 2007. **33**(1): p. 46-60.
90. Jing, Z., et al., *Effect of multistep processing technique on the formation of micro-defects and residual stresses in zirconia dental restorations*. J Prosthodont, 2014. **23**(3): p. 206-12.
91. Kanat, B., et al., *Effect of Various Veneering Techniques on Mechanical Strength of Computer-Controlled Zirconia Framework Designs*. J Prosthodont, 2014.

92. Kappert, H.F., *IPS e.max Zertifikat für den Zirkoniumoxid / Keramikverbund*, I. Vivadent, Editor. 2006: Schaan.
93. Kappert, H.F., *Verblendung von Oxidkeramiken*, in *Oxidkeramiken und CAD/CAM-Technologien*, J. Tinschert and G. Natt, Editors. 2007, Deutscher Zahnärzte Verlag: Köln. p. 47-58.
94. Kappert, H.F. and K. Eichner, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Bd. 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten* 2008, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
95. Karakoca, S. and H. Yilmaz, *Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2009. **91**(2): p. 930-7.
96. Kaupp, G., *Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching: Application to Rough and Natural Surfaces*. 2006: Springer Berlin Heidelberg.
97. KaVo Dental GmbH, *Verarbeitungsanleitung ZS-Blanks und ZS-Ronden*, K.D. GmbH, Editor. 2009: Biberach.
98. Kawai, Y., M. Uo, and W. F., *Microstructure evaluation of the interface between dental zirconia ceramics and veneering porcelain*. Nano Biomed, 2010. **2**(1): p. 31-6.
99. Kelly, J.R., *Perspectives on strength*. Dent Mater, 1995. **11**(2): p. 103-10.
100. Kelly, J.R., I. Nishimura, and S.D. Campbell, *Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1996. **75**(1): p. 18-32.
101. Kelly, J.R., J.A. Tesk, and J.A. Sorensen, *Failure of all-ceramic fixed partial dentures in vitro and in vivo: analysis and modeling*. J Dent Res, 1995. **74**(6): p. 1253-8.
102. Kerler, T., *In-vitro-Untersuchung zum Einfluss der Verblendkeramik auf die Bruchfestigkeit von Zirkoniumdioxidrestorationen*, in *Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik*. 2005, Ludwig-Maximilians-Universität München: München.
103. Kern, M., *Controlled airborne-particle abrasion of zirconia ceramic restorations*. The Journal of prosthetic dentistry, 2010. **103**(2): p. 127-8.
104. Kern, M., H.-G. Bauer, and H. Kimmich, *Das 1x1 der Zirkonoxid-Behandlung*. ZAHNTECH MAG, 2010. **14**(1/2): p. 28-32.
105. Kern, M., et al., *Vollkeramik auf einen Blick. Leitfaden zur Indikation, Werkstoffauswahl, Vorbereitung und Eingliederung von vollkeramischen Restaurationen*. book. Vol. 5. deutsche Auflage. 2012, Ettlingen: Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V.
106. Kim, H.J., et al., *Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic*. J Prosthet Dent, 2011. **105**(5): p. 315-22.
107. Kim, S.T., et al., *Bond strength of Y-TZP-zirconia ceramics subjected to various surface roughening methods and layering porcelain*. Surface and Interface Analysis, 2010. **42**(6-7): p. 576-580.
108. Koch, A.W., *Optische Messtechnik an technischen Oberflächen: praxisorientierte lasergestützte Verfahren zur Untersuchung technischer Objekte hinsichtlich Form, Oberflächenstruktur und Beschichtung ; mit 4 Tabellen und 418 Literaturstellen*. 1998: Expert-Verlag.
109. Kolditz, L., *Anorganische Chemie*. Teil 1. Vol. 2. Auflage. 1983, Berlin VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
110. Kollenberg, W., *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. 2004: Vulkan-Verlag.
111. Komine, F., et al., *Effect of cooling rate on shear bond strength of veneering porcelain to a zirconia ceramic material*. J Oral Sci, 2010. **52**(4): p. 647-52.
112. Korkmaz, F.M., et al., *Effect of surface treatments on the bond strength of veneering ceramic to zirconia*. J Appl Biomater Funct Mater, 2014: p. 0.
113. Kosmac, T., et al., *The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic*. Dent Mater, 1999. **15**(6): p. 426-33.

114. Kvam, K. and S. Karlsson, *Solubility and strength of zirconia-based dental materials after artificial aging*. J Prosthet Dent, 2013. **110**(4): p. 281-7.
115. Larsson, C., et al., *All-ceramic two- to five-unit implant-supported reconstructions. A randomized, prospective clinical trial*. Swed Dent J, 2006. **30**(2): p. 45-53.
116. Lehmann, H.-A. and P. Erzberger, *Zur Kenntnis der Alkalizirkonate*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1959. **301**(5-6): p. 233-245.
117. Lin, W.S., et al., *The effect of core material, veneering porcelain, and fabrication technique on the biaxial flexural strength and weibull analysis of selected dental ceramics*. J Prosthodont, 2012. **21**(5): p. 353-62.
118. Liu, D., J.P. Matinlinna, and E.H.N. Pow, *Insights into Porcelain to Zirconia Bonding*. Journal of Adhesion Science & Technology, 2012. **26**(8/9): p. 1249-1265.
119. Liu, D., et al., *A new modified laser pretreatment for porcelain zirconia bonding*. Dent Mater, 2013. **29**(5): p. 559-65.
120. Lohbauer, U., et al., *Hydroxylation of dental zirconia surfaces: characterization and bonding potential*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2008. **87**(2): p. 461-7.
121. Lommel, M., *Präparation und Charakterisierung von Self-assembled Monolayers (SAMs) auf Goldoberflächen*, in *Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften*. 2004, Johann Wolfgang Goethe-Universität: Frankfurt am Main.
122. Ludwig, K., *Lexikon der Zahnmedizinischen Werkstoffe*. Vol. 1. Auflage. 2004, Berlin: Quintessenz.
123. Lux, H. and T. Niedermaier, *Umsetzungen und Gleichgewichte in Alkalihydroxydschmelzen. I. Über die Einwirkung von Alkalihydroxydschmelzen auf Gold, Silber und Platin*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1955. **282**(1-6): p. 196-209.
124. Lux, H., E. Renauer, and E. Betz, *Umsetzungen und Gleichgewichte in Alkalihydroxydschmelzen. IV. Über die Einwirkung von Alkalihydroxydschmelzen auf verschiedene Edelmetalle und Oxide*. Z. anorg. allg. Chem., 1961. **202**(310): p. 305-319.
125. Marxkors, R., J. Geis-Gerstorfer, and H. Meiners, *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde: Vom Defekt zur Restauration*. 2008: Deutscher Aerzte-Verlag.
126. Matani, J.D., et al., *Evaluation of Experimental Coating to Improve the Zirconia-Veneering Ceramic Bond Strength*. Journal of Prosthodontics, 2014. **23**(8): p. 626-633.
127. Matsui, K., H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals*. Acta Materialia, 2008. **56**(6): p. 1315-1325.
128. Mayer, H., *Beständigkeit oxidkeramischer Produkte in korrosiven Flüssigkeiten*, in *Keramische Werkstoffe*, F. AG, Editor. 1999.
129. Mecholsky, J.J., Jr., *Fractography: determining the sites of fracture initiation*. Dent Mater, 1995. **11**(2): p. 113-6.
130. Meyer, G., et al., *Vollkeramische Kronen und Brücken*, in *S3-Leitlinie*, DGGPro, Editor. 2014, AWMF.
131. Moeller, E., *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*. Vol. 2., überarbeitete Auflage. 2013, München, Wien: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
132. Molin, M.K. and S.L. Karlsson, *Five-year clinical prospective evaluation of zirconia-based Denzir 3-unit FPDs*. Int J Prosthodont, 2008. **21**(3): p. 223-7.
133. Möller, D., *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. 2003: de Gruyter.
134. Moraguez, O.D., H.W. Wiskott, and S.S. Scherrer, *Three- to nine-year survival estimates and fracture mechanisms of zirconia- and alumina-based restorations using standardized criteria to distinguish the severity of ceramic fractures*. Clin Oral Investig, 2015.
135. Mosharraf, R., et al., *Influence of surface modification techniques on shear bond strength between different zirconia cores and veneering ceramics*. J Adv Prosthodont, 2011. **3**(4): p. 221-8.
136. Müller, W.-D., et al., *Cooler Zirkoniumdioxid – auch bei der Ausarbeitung?* ZAHNTECH MAG, 2010. **14**(5): p. 275-281.

137. Nakamura, K., et al., *Influence of grain size and veneer firing process on the flexural strength of zirconia ceramics*. Eur J Oral Sci, 2012. **120**(3): p. 249-54.
138. NanoFocus. *µsurf Technologie* 31.7.2012]; Available from: http://www.nanofocus.de/fileadmin/user_upload/download/Produkte/Datenblaetter/surf_Technologiebroschuere_web.pdf.
139. NanoFocus, *µsurf custom - Berührungsloses 3D-Oberflächenmesssystem*, N. AG, Editor. 2009, NanoFocus AG: Oberhausen.
140. Noack, F., *Was steckt hinter der Transluzenz von Zirkonoxid?* Quintessenz Zahntech, 2014. **6**(768): p. 777.
141. NTI-Kahla GmbH, *NTI Gesamtkatalog Labor*, in *KAT. Labor-DE-GB-FR*. 2014, NTI-Kahla GmbH Rotary Dental Instruments: Kahla.
142. Oblak, C., et al., *Survival-rate analysis of surface treated dental zirconia (Y-TZP) ceramics*. J Mater Sci Mater Med, 2014. **25**(10): p. 2255-64.
143. Olbrich, A., et al., *Recycling von Superlegierungen unter Verwendung einer Alkalimetall-Salzschnmelze*, H.C.S. GmbH, Editor. 2011.
144. Özcan, M., et al., *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**(0): p. 19-28.
145. Pereira, G.K., et al., *Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic*. J Mech Behav Biomed Mater, 2014. **37**: p. 133-40.
146. Pjetursson, B.E., et al., *All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs*. Dent Mater, 2015. **31**(6): p. 624-39.
147. Pospiech, P., *Chipping - systemimmanente oder verarbeitungsbedingte Probleme?* Quintessenz, 2010. **61**(2): p. 173-181.
148. Pospiech, P., *Werkstoffe hinterfragt und kritisch beleuchtet. „Komposit“ oder „Keramik“?* ZAHNTECH MAG, 2015. **19**(4): p. 293.
149. Pospiech, P., J. Tinschert, and A. Raigrodski, *Keramik–Vollkeramik (Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme in der Zahnmedizin)*. 2004.
150. Pospiech, P., J. Tinschert, and A. Raigrodski, *Vollkeramik - Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme in der Zahnmedizin*. 2004, Seefeld 3M ESPE AG.
151. Prater, C.B., et al. *TappingMode Imaging. Applications and Technology*. 2004.
152. Rahmel, A. and H.-J. Krüger, *Untersuchungen über die Korrosion einiger Metalle und Metalloxyde in Natriumhydroxydschmelzen*. Werkstoffe und Korrosion, 1967. **18**(3): p. 193-205.
153. Raigrodski, A.J., et al., *Survival and complications of zirconia-based fixed dental prostheses: a systematic review*. J Prosthet Dent, 2012. **107**(3): p. 170-7.
154. Reichl, F.-X., *Toxikologie und Biokompatibilität von Dentalkeramiken*. Quintessenz Zahntech, 2013. **39** (9): p. 1299-1300.
155. Riedel, E. and C. Janiak, *Anorganische Chemie*. 7. Aufl. ed. 2007, Berlin [u.a.]: de Gruyter. XVI, 961 S.
156. Roos, E. and K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. 2011: Springer.
157. Rothbrust, F., et al., *Influence of Surface-Treatment on Strength And Veneering of CAD/CAM 3Y-TZP*, in *IADR General Session*. 2006: Brisbane.
158. Sailer, I., et al., *Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses: a 3-year follow-up*. Int J Prosthodont, 2009. **22**(6): p. 553-60.
159. Sailer, I., et al., *All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs)*. Dent Mater, 2015. **31**(6): p. 603-23.

160. Saldana, L., et al., *In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium*. Biomaterials, 2007. **28**(30): p. 4343-4354.
161. Salmang, H. and H. Scholze, *Keramik*, ed. R. Telle. Vol. 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. 2007, Berlin Heidelberg New York: Springer.
162. Sato, H., et al., *Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment*. Dental materials journal, 2008. **27**(3): p. 408-14.
163. Schäfer, A. and T. Apel, *Brenngradbestimmung an niedrigschmelzenden Keramiksyste-men - eine obligatorische Maßnahme?* Quintessenz Zahntech, 2004. **30**(8): p. 878-892.
164. Scherrer, S.S., et al., *Fractographic ceramic failure analysis using the replica technique*. Dent Mater, 2007. **23**(11): p. 1397-404.
165. Schmitt, G., *Der Korrosionsbegriff bei nichtmetallischen Werkstoffen*. Materials and Corrosion, 2004. **55**(5): p. 367-372.
166. Schwickerath, H., *[Test of the bonding strength of metal ceramics]*. Dtsch Zahnarzt Z, 1983. **38**(1): p. 21-5.
167. Shetty, D.K., et al., *A Biaxial-Flexure Test for Evaluating Ceramic Strengths*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(1): p. 36-42.
168. Smielak, B. and L. Klimek, *Effect of hydrofluoric acid concentration and etching duration on select surface roughness parameters for zirconia*. J Prosthet Dent, 2015. **113**(6): p. 596-602.
169. Song, J.Y., et al., *Fracture strength and microstructure of Y-TZP zirconia after different surface treatments*. J Prosthet Dent, 2013. **110**(4): p. 274-80.
170. Sriamporn, T., et al., *Dental zirconia can be etched by hydrofluoric acid*. Dent Mater J, 2014. **33**(1): p. 79-85.
171. Steger, E., *Verarbeiten und Einfärben von Prettau® Zirkon*. 2009, Zirkonzahn Worldwide. p. 24.
172. Swain, M.V., *Impact of oral fluids on dental ceramics: what is the clinical relevance?* Dent Mater, 2014. **30**(1): p. 33-42.
173. Tan, J.P., et al., *The use of slow heating and slow cooling regimens to strengthen porcelain fused to zirconia*. J Prosthet Dent, 2012. **107**(3): p. 163-9.
174. Tarnopol, M.S. and A.E. Junge, *RESISTANCE OF PLATE GLASS TO ALKALINE SOLUTIONS **. Journal of the American Ceramic Society, 1946. **29**(2): p. 36-39.
175. Taskonak, B., et al., *Fractographic analyses of zirconia-based fixed partial dentures*. Dent Mater, 2008. **24**(8): p. 1077-82.
176. Testo AG, *Bedienungsanleitung Testo 945, Testo 946*, T. AG, Editor. 1999: Lenzkirch.
177. Tholey, M., et al., *Temperaturgradienten in Kronen mit Gerüsten aus Zirkoniumdioxid (Y-TZP)*. Quintessenz Zahntech, 2010. **36**(9): p. 1184-1198.
178. Tholey, M.J., *Die Oberflächenbehandlung der unterschiedlichen Vollkeramiken*. Quintessenz Zahntech, 2015. **41**(7): p. 836-843.
179. Tholey, M.J., et al., *XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP and veneering porcelain: role of application methods*. Dent Mater, 2010. **26**(6): p. 545-52.
180. Tholey, M.J. and M. Stephan, *Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen*. Quintessenz Zahntechnik, 2007. **33**(2): p. 160-168.
181. Tholey, M.J., M.V. Swain, and N. Thiel, *SEM observations of porcelain Y-TZP interface*. Dent Mater, 2009. **25**(7): p. 857-62.
182. Thompson, G.A., *Influence of relative layer height and testing method on the failure mode and origin in a bilayered dental ceramic composite*. Dent Mater, 2000. **16**(4): p. 235-43.
183. Thompson, J.Y., et al., *Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now?* Dental Materials, 2011. **27**(1): p. 71-82.
184. Tinschert, J. and G. Natt, *Oxidkeramiken und CAD/CAM-Technologien*. 2007, Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag.
185. Turp, V., et al., *Evaluation of hardness and fracture toughness, coupled with microstructural analysis, of zirconia ceramics stored in environments with different pH values*. Dent Mater J, 2012. **31**(6): p. 891-902.

186. Vander Voort, G.F., *BUEHLER® SumMet™. Ein Leitfaden zur Präparation von Werkstoffen und deren Auswertung*. 2011: Buehler GmbH.
187. Vichi, A., et al., *Effect of repeated firings on flexural strength of veneered zirconia*. Dent Mater, 2015.
188. VITA Zahnfabrik, *VITA SUPRINITY®. Technisch-Wissenschaftliche Dokumentation*. 2014, VITA Zahnfabrik: Bad Säckingen.
189. Volk, R., *Rauheitsmessung: Theorie und Praxis*, ed. D. e.V. Vol. 2., überarb. Aufl. . 2013, Berlin; Wien; Zürich: Beuth Verlag GmbH.
190. Vollmann, M., et al., *Richtig gerechnet statt mutig geraten bringt Verblendungen von Zirkoniumdioxidgerüsten auf Metallkeramikniveau*. DZW, 2009(10): p. 12-16.
191. Wang, G., et al., *Effect of zirconia surface treatment on zirconia/veneer interfacial toughness evaluated by fracture mechanics method*. J Dent, 2014. **42**(7): p. 808-15.
192. Wang, G., et al., *Interface toughness of a zirconia-veneer system and the effect of a liner application*. J Prosthet Dent, 2014.
193. Wang, H., M.N. Aboushelib, and A.J. Feilzer, *Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks*. Dent Mater, 2008. **24**(5): p. 633-8.
194. Wehnert, L., S. Slotosch, and W.B. Freesmeyer, *Einfluss von mechanischen Oberflächenbearbeitungsverfahren auf den Verbund von Y-TZP zu vier Verblendkeramiken*. Quintessenz Zahntechnik, 2011. **37**(3): p. 342-356.
195. Zirkonzahn, *Verarbeiten und Einfärben von Prettau® Zirkon*. 2009, Zirkonzahn Worldwide. p. 24.

8 Anhang

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung der Dentalkeramiken nach ihrem chemischen Aufbau (aus [148])....	4
Abbildung 2: Zirkonoxid-Blank (KaVo Everest ZS) zur maschinellen Bearbeitung	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Risses. Die in der Matrix induzierten inneren Spannungen setzen die Umwandlungszone unter Druckspannungen und hemmen das Risswachstum. [161].....	7
Abbildung 4 a und b: Modell der interkristallinen Korrosion zu Beginn (a) und nach längerem Fortschritt (b)	9
Abbildung 5: Verfahren der Oberflächenbehandlung. (nach [72])	16
Abbildung 6: Vergleich der Korrosion von NaOH- und KOH-Schmelzen bei 410 °C unter Sauerstoff (aus [124]).....	26
Abbildung 7: Maximale Spannungsverteilung eines verblendeten Zirkonoxid-Verbundkörpers mit der Verblendung in der Zugzone. Die FEA zeigt eine Druckspannung auf der Oberseite und zwei Maxima für die Zugspannung am Interface und auf der Unterseite der Verblendung. (aus [70]).....	30
Abbildung 8: Maximale Spannungsverteilung eines verblendeten Zirkonoxid-Verbundkörpers mit der Zirkonoxid-Keramik in der Zugzone. Die FEA zeigt je ein Maximum für die Druckspannung unter dem Prüfstempel, sowie am Interface. Die maximale Zugspannung liegt auf der Unterseite des Zirkonoxids an. (aus [70]).....	31
Abbildung 9: KaVo Everest ZS Blanks im Anlieferungszustand	32
Abbildung 10: Komponenten des Verblendsystems IPS e.max Ceram	33
Abbildung 11: Übersicht der Analysemethoden	34
Abbildung 12: schematischer Aufbau der biaxialen Biegeprüfung nach DIN EN ISO 6872. (aus [3]).....	35
Abbildung 13: Präzisionstrennmaschine (a) und Ansicht des eingespannten Weißlings von oben (b).....	36
Abbildung 14: Sinterofen (a) und Weißlinge in den Brennschalen (b).....	37
Abbildung 15: Zirkonoxidscheiben auf dem Probenträger (a) und beim Planschleifen unter Wasserkühlung (b,c).....	38
Abbildung 16: Schablone und Stift zur Markierung der Messpunkte auf der Zirkonoxidscheibe	39
Abbildung 17: modifizierte Einmalspritze als Abstandhalter zum Korundstrahlen von vorne (a) und von der Seite (b)	40

Abbildung 18: Keramikmassen und Utensilien zum Verblenden der Prüfkörper.....	42
Abbildung 19: Schablone zur Markierung des Mittelpunkts	44
Abbildung 20: Universalprüfmaschine	44
Abbildung 21: Graphische Benutzeroberfläche der Testsoftware	45
Abbildung 22: Zusammengesetzte Bruchfragmente zur Überprüfung des Bruchursprungs ...	45
Abbildung 23: Darstellung des verwendeten Koordinatensystems anhand eines schematischen Schnittbilds durch eine mehrschichtige Scheibe. (nach [81])	47
Abbildung 24: Proben auf Haltern in der geöffneten Sputteranlage	51
Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskop (links im Bild) und dazugehörige Steuereinheit .	51
Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Konfokaleinheit. (aus [138]).....	53
Abbildung 27: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (Nanoscope III, Veeco). (aus [63]).....	54
Abbildung 28: Rasterkraftmikroskop Nanoscope III (a) und Scaneinheit im Detail (b)	55
Abbildung 29: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Bruchspannung an der Zirkonoxidunterseite.....	57
Abbildung 30: Boxplot zum Einfluss der Verblendung auf die biaxiale Biegefestigkeit des Zirkonoxids.....	59
Abbildung 31: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannung an der Unterseite der Verblendung beim initialen Lastabfall.....	61
Abbildung 32: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannung an der Zirkonoxidunterseite beim initialen Versagen der Verblendung.....	62
Abbildung 33: Boxplot zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Spannungsdifferenz zwischen Zirkonoxidunterseite und Oberseite der Verblendung beim initialen Versagen	63
Abbildung 34: Polierte Probe mit Defekt an der Oberfläche (Pfeil) und Verunreinigungen (weiße Auflagerungen)	64
Abbildung 35: polierte Probe mit fleckiger Struktur aufgrund von Verunreinigungen. Pfeile zeigen Poren.....	65
Abbildung 36: polierte Probe mit Messungen einzelner Körner.....	65
Abbildung 37: sandgestrahlte Probe mit lose anhaftenden Partikeln (Pfeil). Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung.....	66
Abbildung 38: sandgestrahlte Probe mit Mikroriss an der Oberfläche (Pfeil). Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung.....	66
Abbildung 39: sandgestrahlte Probe mit mehrere μm^2 großen, unbehandelten Arealen	67

Abbildung 40: 60 s mit NaOH geätzt. Homogen verteilte, dezente Porenbildung	67
Abbildung 41: 60 s mit NaOH geätzt. Der Rahmen zeigt den Ausschnitt für die Vergrößerung. Poren weiß, Körner schwarz beschriftet	68
Abbildung 42: 60s mit NaOH geätzt. Poren weiß, Körner schwarz beschriftet	68
Abbildung 43: 180s NaOH geätzt	69
Abbildung 44: 180s NaOH geätzt. Der Auswahlrahmen zeigt den Bereich der Vergrößerung. Poren vermessen.	70
Abbildung 45: 180s NaOH geätzt. Deutliche Zergliederung der Kornstruktur.	70
Abbildung 46: 300s NaOH geätzt. Homogene, feine Porenbildung.	71
Abbildung 47: 300s NaOH geätzt. Schleifspuren im unteren Bilddrittel. Auswahlrahmen zeigt Bereich der Vergrößerung.	72
Abbildung 48: 300s NaOH geätzt. Dezente Schleifspuren vom Polieren.....	72
Abbildung 49: poliertes Zirkonoxid. Höhendarstellung (a) und Profil (b) im AFM (2.000)...	74
Abbildung 50: 60s NaOH, 20x20µm (1.000).....	74
Abbildung 51: 60s NaOH, 5x5µm (1.003).....	75
Abbildung 52: 180s NaOH, 20x20µm (1.000).....	75
Abbildung 53: 180s NaOH, 5x5µm (1.001).....	75
Abbildung 54: 300s NaOH, 20x20µm (1.004).....	76
Abbildung 55: 300s NaOH, 5x5µm (1.001).....	76
Abbildung 56: AFM Bilder martensitisch transformierter Bereiche mit dazugehörigem Profil. Pfeile kennzeichnen den Ausgangspunkt.	78
Abbildung 57: Nickeltigel und Zirkonoxidscheibe nach dem Ätzen	80
Abbildung 58: Höhenansicht des polierten Zirkonoxids unter dem AFM mit partikelbeladener Oberfläche.....	88
Abbildung 59: 3D Profil der polierten Proben (a=poliert 1, b=poliert 2) unter dem Konfokalmikroskop	89
Abbildung 60: Pseudokörner des Zirkonoxids im REM Bild. (Von T. Kosmac aus [172]. Messung ergänzt.).....	90
Abbildung 61: 3D-Rekonstruktion (a) und 3D-Profil (b) der sandgestrahlten Probe unter dem Konfokalmikroskop	92
Abbildung 62: 180 s in NaOH geätztes Zirkonoxid im 3D-Profil unter dem Konfokalmikroskop	93
Abbildung 63: Vergleich von AFM (a) und REM (b) Bild der 180 s geätzten Oberfläche mit vergleichbarem Maßstab.....	94

Abbildung 64: STEM Bild von 3Y-TZP (a), gesintert bei 1500 °C und dazugehörige EDX Analyse für Zirkonium (b) und Yttrium (c). Die hellen Bereiche in der Yttrium-Analyse sprechen für eine hohe Y^{3+} Ionen Konzentration. (aus [127])..... 95

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Phasenumwandlung von reinem ZrO_2 ohne Dotierungsstoffe nach Temperaturbereich. (nach [161, 184])..... 6

Tabelle 2: Mechanische Kennwerte von Zirkonoxid (Y-TZP) 8

Tabelle 3: Fehlertypen von Verblendfrakturen auf Grundlage einer fraktographischen Analyse. (nach [9]) 13

Tabelle 4: mechanische Kennwerte der KaVo Everest ZS Keramik (nach [30]) 32

Tabelle 5: Eigenschaften der Verblendkeramik IPS e-max Ceram [40, 88, 93] 33

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Oberflächenbehandlungen des Zirkonoxids..... 34

Tabelle 7: Übersicht der Testgruppen für die biaxiale Biegeprüfung 36

Tabelle 8: Parameter für den Regenerationsbrand 38

Tabelle 9: Messwerte der Zirkonoxidscheiben 39

Tabelle 10: Parameter zum Vorwärmen der Proben 41

Tabelle 11: Brenntabelle der Verblendkeramik (Herstellerangaben [88] modifiziert) 42

Tabelle 12: Parameter der zerstörenden Prüfung 44

Tabelle 13: Parameter für die Vorbereitung der Proben zum Mikroskopieren (modifiziert nach [36]) 50

Tabelle 14: Übersicht der Proben für die mikroskopischen Analysen..... 51

Tabelle 15: Übersicht der angewendeten Parameter der unter dem REM untersuchten Proben 52

Tabelle 16: ausgewertete Parameter der biaxialen Biegeprüfung 56

Tabelle 17: Ergebnisse der biaxialen Biegeprüfung der unverblendeten Proben [MPa] 57

Tabelle 18: Einfaktorielle Varianzanalyse der biaxialen Biegeprüfung der unverblendeten Proben..... 57

Tabelle 19: biaxialen Biegefestigkeit von verblendeten und unverblendeten Proben der gleichen Vorbehandlungen [MPa]..... 58

Tabelle 20: einfaktorielle Varianzanalyse der biaxialen Biegeprüfung von unverblendeten und verblendeten Proben 59

Tabelle 21: Post-hoc Test nach Student-Newman-Keuls zum Vergleich von unverblendeten und verblendeten Proben 60

Tabelle 22: Spannung an der Unterseite der Verblendung beim initialen Bruch [MPa]	60
Tabelle 23: Spannung an der Zirkonoxidunterseite beim initialen Bruch der Verblendung [MPa].....	61
Tabelle 24: Einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannung in der Verblendung beim initialen Versagen.....	62
Tabelle 25: Einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannung im Zirkonoxid beim initialen Versagen.....	62
Tabelle 26: Spannungsdifferenz zwischen Zirkonoxidunterseite und Oberseite der Verblendung beim initialen Versagen.....	63
Tabelle 27: einfaktorielle Varianzanalyse für die Spannungsdifferenz an der Grenzfläche	64
Tabelle 28: Mittels Konfokalmikroskopie ermittelte Oberflächenrauheit	73
Tabelle 29: AFM Messwerte für 20 µm Bildgröße.....	77
Tabelle 30: AFM Messwerte für 5 bzw. 10 µm Bildgröße	77
Tabelle 31: Werte der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, unverblendete Proben	123
Tabelle 32: Werte der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, unverblendete Proben.....	124
Tabelle 33: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 1 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben.....	124
Tabelle 34: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben.....	125
Tabelle 35: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 5 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben.....	125
Tabelle 36: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, verblendete Proben. (1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81])	126
Tabelle 37: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, verblendete Proben. (1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81])	126
Tabelle 38: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, verblendete Proben. (1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81]).....	127
Tabelle 39: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, verblendete Proben.	127
Tabelle 40: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, verblendete Proben.....	128

Tabelle 41: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, verblendete Proben. 128

8.3 Formelverzeichnis

(1) Umrechnung zwischen Drei-Punkt- und Vier-Punkt Biegefestigkeit nach Batdorf und Sines	28
(2) Verhältnis der Probenmaße für die biaxiale Biegefestigkeit nach Shetty	28
(3) Formel zur Berechnung der biaxialen Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872	46
(4) Berechnung der Variable X nach DIN EN ISO 6872	46
(5) Berechnung der Variable Y nach DIN EN ISO 68722	46
(6) Formel nach Hsueh und Huang zur Berechnung der Spannungszustände von mehrschichtigen Körpern im biaxialen Biegeversuch	46
(7) Umrechnung der Poisson Zahl in mehrschichtigen Körpern	47
(8) Berechnung des Maximalen Biegemoments	47
(9) Biegefestigkeit im zweischichtigen Körper	48
(10) Biegefestigkeit im zweischichtigen Körper für $\nu = \text{konstant}$	48
(11) Höhe der neutralen Ebene	48
(12) Höhe der neutralen Ebene für $\nu = \text{konstant}$	48
(13) Maximale Biegespannung an der Oberseite der Verblendung	48
(14) Maximale Biegespannung an der Oberseite der Verblendung	48
(15) Maximale Biegespannung an der Unterseite des Zirkonoxids	48
(16) Spannungsdifferenz an der Grenzfläche zwischen Zirkonoxid und Verblendung	49

8.4 Abkürzungsverzeichnis

3D	dreidimensional
a	Radius des Unterstützungskreises
b	die Dicke des Probekörpers am Bruchursprung
c	Radius des belasteten Bereichs
d	Durchmesser
AFM	atomic force microscop (Rasterkraftmikroskop)
ANOVA	analysis of variance (einfaktorielle Varianzanalyse)
CAD/CAM	CAD = Computer Aided Design, CAM = Computer Aided Manufacturing
CCD	charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauteil)
D*	Biegefestigkeit
DIN EN ISO	auf internationaler Ebene erarbeitete europäische Norm des Deutschen Instituts für Normung
E / E-Modul	Elastizitätsmodul
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
Er:YAG	Erbium:Yttrium-Aluminium-Granat
FEA	Finite Elemente Analyse
Image Ra	arithmetischer Mittenrauwert bezogen auf die Messfläche ($\hat{=}$ Sa)
Image Rmax	maximale Höhe der Oberfläche bezogen auf die Messfläche ($\hat{=}$ Sz)
Image Rq	quadratischer Mittenrauwert bezogen auf die Messfläche ($\hat{=}$ Sq)
Image surface area difference	relatives Flächenverhältnis von Istoberfläche zur Messfläche ($\hat{=}$ Sdr)
KOH	Kaliumhydroxid
LED	light-emitting diode (Leuchtdiode)
LTD	low temperature degradation
M	maximales Biegemoment
MDP	Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphat
MPD	Multi-Pinhole-Disc (Lochblende)
MTBS	microtensile bondstrength (Mikrozugverbundfestigkeit)
NaOH	Natriumhydroxid
NÄx_0	für x Minuten in NaOH geätzte und unverblendete Testreihe
NÄx_v	für x Minuten in NaOH geätzte und verblendete Testreihe

Ni(OH) ₂	Nickeldihydroxid
NiO	Nickelmonoxid
P	beim Bruch gemessene Gesamtkraft
p	Signifikanz
PE	Polyethylen
PSZ	Partially Stabilized Zirconia (teilstabilisiertes Zironoxid)
R	Radius des Probekörpers
r ₁	der Radius des Unterstützungskreises
r ₂	der Radius des belasteten Bereichs
r ₃	der Radius des Probekörpers
Ra	arithmetischer Mittenrauwert
Rmax	maximale Höhe der Oberfläche
Rq	quadratischer Mittenrauwert
REM	Rasterelektronenmikroskop
Sa	arithmetische Durchschnittshöhe
Sdr	gestrecktes Aussehensverhältnis der Oberfläche
Sq	durchschnittliche quadratische Höhe
Sz	maximale Höhe der Oberfläche
SBS	shear bondstrength (Scherverbundfestigkeit)
SD	standard deviation (Standardabweichung)
SiC	Siliciumcarbid
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope Rastertransmissionselektronenmikroskop
SU_0	sandgestrahlt, im Ultraschallbad gereinigte und unverblendete Testreihe
SU_v	sandgestrahlt, im Ultraschallbad gereinigte und verblendete Testreihe
t	Höhe der einzelnen Schichten im Biegeversuch
t-m-Transformation	Transformation der Kristallphase von tetragonal nach monoklin
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals (polykristallines tetragonales Zirkoniumdioxid)
UB_0	unbehandelte und unverblendete Testreihe
UB_v	unbehandelte und verblendete Testreihe
VMK	Vita-Metall-Keramik-Krone
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
wt%	Gewichtsprozent

Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
Y-TZP	yttriumstabilisiertes Zirkonoxid mit tetragonalem Gefüge (s.a. TZP)
z	betrachtete Höhe im Prüfkörper beim Biegeversuch
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid
α	Signifikanzniveau
ν	Poisson'sche Querkontraktionszahl
σ	maximale Zugspannung

8.5 Materialliste

- Cyanoacrylatklebstoff Liquicol 1732 (Renfert, Hilzingen, D)
- Dampfstrahler D - S 100 A (Harnisch + Rieth, Winterbach, D)
- Ethanol 80%ig "Alkopharm 80" (Brüggemann, Heilbronn, D)
- IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent, Schaan, FL) mit
- IPS e.max Dentin A2 mit der Chargennummer N00863 und IPS e.max Build-Up Liquid mit der Chargennummer M64402
- IPS e.max Glaze Powder mit der Chargennummer M68988 und IPS e.max Glaze and Stain Liquid allround mit der Chargennummer M66651
- IPS e.max ZirLiner Build-Up Liquid mit der Chargennummer M67126
- IPS e.max ZirLiner mit der Chargennummer M68560 und
- KaVo-Everest®ZS-Blank (20) mit der Chargennummer 101227695 (Kaltenbach & Voigt, Biberach, D)
- Keramikbrennofen Vacuumat 40 (Vita, Bad Säckingen, D)
- Konfokalmikroskop μsurf explorer (NanoFocus AG, Oberhausen, D)
- Laborofen P6/B (MIHM-VOGT GmbH, Stutensee-Blankenloch, D)
- Leittabs (Plano GmbH, Wetzlar, D)
- Lumocolor® permanent pen 316 Permanent-Universalstift F (STAEDTLER Mars GmbH, Nürnberg, D)
- Lumocolor® permanent pen 317 Permanent-Universalstift M (STAEDTLER Mars GmbH, Nürnberg, D)
- Natriumhydroxidplättchen zur Analyse, Art. Nr.: 06020.3600 (Bernd Kraft GmbH, Duisburg, D)
- Ofen Everest Therm (Kaltenbach & Voigt, Biberach, D)
- Optosil (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, D)
- PE-Folie PE #546021 (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, FL)

- Präzisionstrennmaschine Accutom-2 (Struers, Willich, D)
- Prüfsoftware TestXpert® II (Zwick, Ulm, D)
- Rasterelektronenmikroskop Supra 55VP (Carl Zeiss AG, Oberkochen, D)
- Rasterkraftmikroskop Nanoscope III (Veeco/Digital Instruments, Santa Barbara, USA)
- Resinrock Superhartgips (Whip Mix Europe, Dortmund, D)
- Sandstrahler Basic quattro IS (Renfert, Hilzingen, D)
- Schleifmaschine Abramin (Struers, Willich, D)
- Solvitan (Voco, Cuxhaven, D)
- Spezialwachs Ocon-200 (Logitech, Glasgow, UK)
- Sputteranlage Polaron Range SC7620 (Quorum Technologies Ltd, West Sussex, UK)
- Statistikprogramm SPSS (SPSS Inc., Chicago, USA)
- Stiftprobenteller (Plano GmbH, Wetzlar, D)
- Tork Facial Tissue Extra Soft (SCA Hygiene Products, Göteborg, SE)
- Ultraschallgerät Sonomatic 150 (Jaschke Dental GmbH, Umkirch, D)
- Universalprüfmaschine Typ 1445, Materialprüfmaschine (Zwick, Ulm, D)

8.6 Werte der biaxialen Biegeprüfung

Proben-Nr.	P [N]	S [MPa]	d Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	1060,50	1037,24	1,23	7,86	15,72
2	994,41	988,23	1,22	7,89	15,78
3	989,06	983,32	1,22	7,86	15,71
4	1085,62	1079,11	1,22	7,87	15,74
5	1050,02	1026,68	1,23	7,88	15,77
6	1208,68	1221,16	1,21	7,89	15,77
7	892,94	887,31	1,22	7,90	15,79
8	1193,15	1185,79	1,22	7,89	15,77
9	836,97	831,84	1,22	7,88	15,77
10	972,68	983,04	1,21	7,86	15,72
11	1139,93	1191,12	1,19	7,86	15,72
12	1098,15	1074,12	1,23	7,86	15,71
13	1144,25	1137,23	1,22	7,88	15,77
14	1025,12	1018,67	1,22	7,90	15,79
15	1027,51	1004,73	1,23	7,88	15,76

Tabelle 31: Werte der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, unverblendete Proben

Proben-Nr.	P [N]	S [MPa]	d Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	1011,81	1022,23	1,21	7,89	15,78
2	1005,17	1015,28	1,21	7,91	15,81
3	1157,02	1188,59	1,20	7,88	15,76
4	785,24	793,19	1,21	7,90	15,80
5	1245,48	1218,21	1,23	7,86	15,71
6	891,01	915,43	1,20	7,87	15,75
7	1379,16	1370,96	1,22	7,87	15,74
8	1226,10	1239,18	1,21	7,86	15,72
9	1103,88	1079,14	1,23	7,90	15,80
10	1051,23	1044,76	1,22	7,88	15,77
11	1243,24	1236,14	1,22	7,85	15,70
12	1214,71	1227,67	1,21	7,86	15,72
13	1106,69	1100,33	1,22	7,85	15,71
14	1234,63	1227,08	1,22	7,88	15,76
15	1004,76	998,44	1,22	7,90	15,79

Tabelle 32: Werte der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, unverblendete Proben

Proben-Nr.	P [N]	S [MPa]	d Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	1093,38	1123,41	1,20	7,87	15,74
2	1007,40	1001,37	1,22	7,87	15,74
3	736,37	743,89	1,21	7,89	15,79
4	1246,56	1259,90	1,21	7,86	15,71
5	1022,50	1032,89	1,21	7,90	15,80
6	803,74	785,81	1,23	7,89	15,78
7	959,14	953,44	1,22	7,87	15,74
8	1019,10	996,51	1,23	7,88	15,76
9	781,62	764,26	1,23	7,88	15,76
10	932,76	942,23	1,21	7,90	15,80
11	234,08	228,88	1,23	7,88	15,77
12	939,62	949,17	1,21	7,90	15,80
13	1086,79	1098,44	1,21	7,86	15,71
14	1053,51	1030,27	1,23	7,87	15,74
15	946,06	924,99	1,23	7,89	15,77

Tabelle 33: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 1 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben

Proben-Nr.	P [N]	S [MPa]	d Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	1276,58	1228,27	1,24	7,88	15,75
2	942,75	892,84	1,25	7,86	15,71
3	1254,36	1226,81	1,23	7,86	15,72
4	1081,50	1057,58	1,23	7,87	15,75
5	1435,98	1404,30	1,23	7,87	15,74
6	1071,33	1101,04	1,20	7,85	15,70
7	1019,77	1013,74	1,22	7,87	15,73
8	1135,49	1110,42	1,23	7,87	15,74
9	856,15	865,09	1,21	7,88	15,75
10	866,15	847,01	1,23	7,87	15,75
11	1308,10	1278,92	1,23	7,89	15,78
12	1033,06	1026,61	1,22	7,89	15,78
13	1242,15	1195,35	1,24	7,86	15,72
14	1109,56	1102,89	1,22	7,87	15,75
15	1079,22	1090,70	1,21	7,86	15,72

Tabelle 34: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben

Proben-Nr.	P [N]	S [MPa]	d Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	819,16	801,13	1,23	7,87	15,73
2	1253,39	1245,64	1,22	7,89	15,77
3	1360,32	1351,85	1,22	7,89	15,78
4	883,18	877,83	1,22	7,88	15,75
5	1171,94	1204,13	1,20	7,87	15,74
6	1083,48	1076,90	1,22	7,88	15,76
7	1192,37	1185,24	1,22	7,87	15,74
8	1065,30	1041,82	1,23	7,87	15,74
9	969,81	963,76	1,22	7,89	15,78
10	1010,18	972,00	1,24	7,87	15,74
11	1235,67	1208,26	1,23	7,88	15,76
12	808,95	790,79	1,23	7,90	15,80
13	1122,99	1097,89	1,23	7,89	15,79
14	1030,21	1007,42	1,23	7,87	15,75
15	1324,58	1295,22	1,23	7,88	15,76

Tabelle 35: Werte der biaxialen Biegeprüfung. 5 min mit NaOH geätzte, unverblendete Proben

Proben-Nr.	P [N]	S ¹ [MPa]	S ² [MPa]	d _{ZrO2} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	934,64	944,48	203,98	1,21	0,99	7,87	15,74
2	899,29	879,52	192,22	1,23	1,00	7,86	15,73
3	824,70	806,35	186,30	1,23	0,97	7,89	15,77
4	910,15	904,36	194,65	1,22	1,00	7,90	15,80
5	1050,69	1044,58	220,63	1,22	1,01	7,86	15,72
6	963,31	973,40	206,27	1,21	1,00	7,87	15,75
7	995,40	1022,74	213,32	1,20	1,00	7,87	15,74
8	845,22	840,29	198,57	1,22	0,95	7,86	15,72
9	820,19	815,17	178,78	1,22	0,99	7,88	15,76
10	939,58	903,97	204,27	1,24	0,99	7,88	15,76
11	1028,99	1022,84	237,26	1,22	0,96	7,87	15,74
12	934,49	913,56	207,21	1,23	0,98	7,90	15,79
13	829,88	825,12	174,28	1,22	1,01	7,85	15,70
14	941,95	951,60	197,86	1,21	1,01	7,89	15,78
15	945,36	955,13	194,84	1,21	1,02	7,89	15,77

Tabelle 36: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, verblendete Proben.
(1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81])

Proben-Nr.	P [N]	S ¹ [MPa]	S ² [MPa]	d _{ZrO2} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	906,29	915,90	201,59	1,21	0,98	7,86	15,73
2	942,98	937,48	198,01	1,22	1,01	7,86	15,72
3	877,28	886,36	191,43	1,21	0,99	7,88	15,77
4	890,95	885,64	190,62	1,22	1,00	7,87	15,74
5	889,61	898,82	176,46	1,21	1,04	7,88	15,77
6	899,51	893,91	185,28	1,22	1,02	7,89	15,78
7	982,57	976,37	210,15	1,22	1,00	7,90	15,79
8	923,90	889,11	200,91	1,24	0,99	7,86	15,72
9	983,29	977,56	218,44	1,22	0,98	7,86	15,72
10	850,95	845,92	178,67	1,22	1,01	7,87	15,73
11	884,30	893,44	189,33	1,21	1,00	7,88	15,77
12	940,85	935,26	212,94	1,22	0,97	7,87	15,74
13	964,03	974,00	206,40	1,21	1,00	7,88	15,77
14	872,25	867,19	186,65	1,22	1,00	7,86	15,71
15	897,97	907,07	178,08	1,21	1,04	7,90	15,80

Tabelle 37: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, verblendete Proben.
(1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81])

Proben-Nr.	P [N]	S ¹ [MPa]	S ² [MPa]	d _{ZrO2} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	834,07	843,00	171,96	1,21	1,02	7,86	15,71
2	931,17	925,70	206,86	1,22	0,98	7,86	15,73
3	818,30	813,25	171,77	1,22	1,01	7,89	15,77
4	991,44	985,37	204,24	1,22	1,02	7,88	15,76
5	852,60	833,75	172,28	1,23	1,03	7,87	15,75
6	796,03	804,58	157,96	1,21	1,04	7,85	15,71
7	1000,52	978,40	217,84	1,23	0,99	7,87	15,75
8	940,33	919,78	193,65	1,23	1,02	7,85	15,71
9	850,55	845,50	181,98	1,22	1,00	7,87	15,73
10	937,99	932,26	208,32	1,22	0,98	7,88	15,76
11	941,59	935,97	201,45	1,22	1,00	7,87	15,74
12	940,84	950,68	190,26	1,21	1,03	7,88	15,75
13	967,15	915,91	210,00	1,25	0,99	7,86	15,72
14	827,79	836,64	170,67	1,21	1,02	7,86	15,72
15	808,48	817,06	173,14	1,21	1,00	7,86	15,73

Tabelle 38: Terminales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, verblendete Proben. (1 biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 [3] 2 biaxiale Biegefestigkeit nach Hsueh und Huang [81])

Proben-Nr.	P [N]	S _{e,max_b} [MPa]	S _{e,max_t} [MPa]	S _{ZrO2_b} [MPa]	d _{ZrO2} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	679,87	148,22	42,39	148,38	1,21	0,99	7,87	15,74
2	663,84	140,68	40,54	141,89	1,23	1,00	7,86	15,73
3	620,61	134,20	40,06	140,20	1,23	0,97	7,89	15,77
4	624,57	133,72	38,16	133,57	1,22	1,00	7,90	15,80
5	731,76	155,68	43,90	153,66	1,22	1,01	7,86	15,72
6	690,41	149,47	42,24	147,84	1,21	1,00	7,87	15,75
7	555,68	121,61	34,02	119,09	1,20	1,00	7,87	15,74
8	657,15	145,69	44,11	154,39	1,22	0,95	7,86	15,72
9	560,69	120,91	34,92	122,21	1,22	0,99	7,88	15,76
10	653,78	137,98	40,61	142,13	1,24	0,99	7,88	15,76
11	360,71	79,41	23,76	83,17	1,22	0,96	7,87	15,74
12	822,70	176,67	52,12	182,42	1,23	0,98	7,90	15,79
13	460,25	97,92	27,62	96,66	1,22	1,01	7,85	15,70
14	603,71	129,76	36,23	126,81	1,21	1,01	7,89	15,78
15	756,65	161,51	44,56	155,95	1,21	1,02	7,89	15,77

Tabelle 39: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Unbehandelte, verblendete Proben.

Proben-Nr.	P [N]	S _{e,max_b} [MPa]	S _{e,max_t} [MPa]	S _{ZrO₂_b} [MPa]	d _{ZrO₂} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	574,88	126,22	36,53	127,87	1,21	0,98	7,86	15,73
2	645,33	137,29	38,72	135,51	1,22	1,01	7,86	15,72
3	673,85	146,88	42,01	147,04	1,21	0,99	7,88	15,77
4	562,35	120,45	34,38	120,32	1,22	1,00	7,87	15,74
5	576,95	121,44	32,70	114,44	1,21	1,04	7,88	15,77
6	567,64	119,88	33,41	116,92	1,22	1,02	7,89	15,78
7	486,34	104,13	29,72	104,02	1,22	1,00	7,90	15,79
8	544,08	114,86	33,80	118,32	1,24	0,99	7,86	15,72
9	565,39	122,80	35,89	125,61	1,22	0,98	7,86	15,72
10	502,92	106,98	30,17	105,60	1,22	1,01	7,87	15,73
11	636,73	137,83	38,95	136,33	1,21	1,00	7,88	15,77
12	410,78	89,82	26,56	92,97	1,22	0,97	7,87	15,74
13	801,34	173,46	49,02	171,57	1,21	1,00	7,88	15,77
14	681,66	146,03	41,68	145,86	1,22	1,00	7,86	15,71
15	546,14	114,93	30,95	108,31	1,21	1,04	7,90	15,80

Tabelle 40: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. Sandgestrahlte, verblendete Proben.

Proben-Nr.	P [N]	S _{e,max_b} [MPa]	S _{e,max_t} [MPa]	S _{ZrO₂_b} [MPa]	d _{ZrO₂} Mittelpunkt [mm]	d _{e,max} Mittelpunkt [mm]	r ₃ [mm]	2*r ₃ [mm]
1	632,43	135,05	37,25	130,39	1,21	1,02	7,86	15,71
2	491,74	106,80	31,21	109,24	1,22	0,98	7,86	15,73
3	572,65	121,79	34,35	120,21	1,22	1,01	7,89	15,77
4	763,76	161,32	44,95	157,34	1,22	1,02	7,88	15,76
5	758,17	157,38	43,77	153,20	1,23	1,03	7,87	15,75
6	637,32	134,20	36,13	126,47	1,21	1,04	7,85	15,71
7	730,92	155,94	45,47	159,14	1,23	0,99	7,87	15,75
8	701,42	146,64	41,27	144,45	1,23	1,02	7,85	15,71
9	687,45	147,25	42,02	147,08	1,22	1,00	7,87	15,73
10	704,66	153,00	44,71	156,50	1,22	0,98	7,88	15,76
11	589,43	126,25	36,03	126,11	1,22	1,00	7,87	15,74
12	568,57	120,53	32,85	114,98	1,21	1,03	7,88	15,75
13	643,13	134,32	39,90	139,64	1,25	0,99	7,86	15,72
14	601,04	128,34	35,41	123,92	1,21	1,02	7,86	15,72
15	707,13	153,11	43,27	151,44	1,21	1,00	7,86	15,73

Tabelle 41: Initiales Versagen der biaxialen Biegeprüfung. 3 min mit NaOH geätzte, verblendete Proben.

9 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Florian Beuer danke ich für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, diese Arbeit an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde der Ludwig-Maximilians-Universität München durchführen zu können.

Allen Mitarbeitern der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde danke ich für ihre freundliche Unterstützung. Besonders hervorzuheben sind hier Frau ZT Marlies Eichberger und Herr ZT Florian Borst für die unverzichtbare Einarbeitung im Forschungslabor und ihre stete Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen. Herr Dr. Kurt Erdelt verdient besonderen Dank für die Einweisung in die statistische Auswertung mit SPSS und an der Universalprüfmaschine.

Herzlicher Dank gilt auch Frau Köbele von der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der LMU München, für die REM Aufnahmen, Herrn Stoppa von der Firma NanoFocus für die Messungen am Konfokalmikroskop und Herrn Alex Lange vom Lehrstuhl für Bauchemie, der die AFM Aufnahmen am Institut für Zentralanalytik der Fakultät für Chemie an der TU München anfertigte.

Für die Bereitstellung der Materialien danke ich den Firmen Ivoclar Vivadent, und KaVo Dental.

Ganz besonders möchte ich meiner Frau Cornelia Steib für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft, Motivation und Inspiration bei der Erstellung dieser Arbeit danken.

Eidesstattliche Versicherung

Steib, Florian

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

**Oberflächenmodifikation von Y-TZP mit einer Natriumhydroxidschmelze.
Einfluss auf Gerüst, Verblendung und die Mikrostruktur der Oberfläche**

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.

Eching, 09.03.2017

Ort, Datum

Florian Steib

Unterschrift Doktorand