

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



**Verbundfestigkeit und Oberflächencharakterisierung
von additiv sowie subtraktiv hergestellter
Zirkonoxid- und Lithiumdisilikatkeramik
– ein In-vitro-Vergleich**

Dissertation

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

vorgelegt von

Thilo Alexander Reichert

aus

Friedberg

Jahr

2023

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Erster Gutachter: PD Dr. Andreas Keßler

Zweiter Gutachter: PD Dr. Dalia Kaisarly

Dritter Gutachter: Prof. Dr. Heinz Kniha

Dekan: Prof. Dr. med. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. September 2023

Für meine Familie

Hinweis:

Die im nachfolgenden Text genannten Handelsnamen, Warenbezeichnungen und Gebrauchsbezeichnungen sind teilweise patent- und urheberrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines besonderen Hinweises bzw. des Zeichens ® darf nicht geschlossen werden, dass kein patent- oder urheberrechtlicher Schutz besteht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
Zusammenfassung.....	8
Abstract	10
Abbildungsverzeichnis	12
Tabellenverzeichnis	14
Abkürzungsverzeichnis	15
1 Einleitung.....	16
2 Literaturübersicht.....	18
2.1 Fertigungsmethoden.....	18
2.1.1 Datenformat.....	18
2.1.2 Subtraktive Fertigung.....	19
2.1.3 Additive Fertigung.....	20
2.1.3.1 Überblick über die additive Fertigung in der Zahnmedizin.....	22
2.1.3.2 Vat photopolymerization	22
2.1.3.3 Powder bed fusion.....	24
2.1.3.4 Binder Jetting	25
2.1.3.5 Material Jetting	26
2.1.3.6 Material extrusion	26
2.1.4 Kombinierte additive und subtraktive Fertigung	27
2.2 Keramiken	28
2.2.1 Allgemeines.....	28
2.2.2 Überblick über Dentalkeramiken.....	29
2.2.3 Lithiumdisilikatkeramik.....	33
2.2.3.1 Subtraktive Herstellung von Lithiumdisilikat	33
2.2.3.2 Befestigung von Lithiumdisilikat.....	34
2.2.4 Zirkonoxidkeramik	36
2.2.4.1 Generationen des Zirkonoxids	38
2.2.4.2 Subtraktive Herstellung von Zirkonoxid.....	39
2.2.4.3 Befestigung von Zirkonoxid.....	41
2.3 Additive Fertigung keramischer Werkstoffe.....	43
2.3.1 Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) Technologie	43
2.3.1.1 Vorgehensweise beim LCM-Verfahren	43
2.3.1.2 Zusammensetzung der Keramikschlicker	45
2.3.1.3 Vor- und Nachteile des LCM-Verfahrens	48
2.3.2 Weitere Ansätze	50
3 Zielsetzung.....	52

4	Material und Methoden.....	53
4.1	Überblick über die untersuchten Keramiken	53
4.2	Herstellung der verschiedenen Keramiken	55
4.2.1	Additive Fertigung der Keramikstäbchen	55
4.2.2	Herstellung additiver Lithiumdisilikatkeramik.....	56
4.2.3	Herstellung additiver Zirkonoxidkeramik	56
4.2.4	Herstellung subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik.....	57
4.2.5	Herstellung subtraktiver Zirkonoxidkeramik	59
4.2.6	Zusammenfassung der Herstellung	61
4.3	Mikrozugversuch	62
4.3.1	Auswahl der Zähne.....	63
4.3.2	Herstellung der Dentinstäbchen.....	63
4.3.3	Materialübersicht	66
4.3.4	Befestigung	67
4.3.4.1	Herstellung eines Führungskörpers	67
4.3.4.2	Konditionieren der Lithiumdisilikatkeramik	68
4.3.4.3	Konditionieren der Zirkonoxidkeramik.....	69
4.3.4.4	Konditionieren des Dentins.....	69
4.3.4.5	Befestigung zweier Stäbchen	70
4.3.5	Lagerung und Alterungssimulation.....	72
4.3.6	Bestimmen der Frakturspannung.....	73
4.3.7	Statistische Methoden	76
4.4	Oberflächenanalyse.....	77
4.4.1	Herstellung der Prüfkörper.....	78
4.4.2	Rasterelektronenmikroskopie	79
4.4.3	Rauigkeitsmessung	79
4.4.4	Statistische Methoden	80
5	Ergebnisse	81
5.1	Ergebnisse des Mikrozugversuchs	81
5.1.1	Test auf Normalverteilung.....	81
5.1.2	Deskriptive Statistik	82
5.1.3	Unterschiedshypothesen	84
5.1.3.1	Einfaktorielle Varianzanalyse inklusive Post-hoc-Tukey-Test.....	84
5.1.3.2	Dreifaktorielle Varianzanalyse	85
5.1.4	Versagensmodus.....	87
5.1.5	Weibull-Statistik.....	90
5.2	Ergebnisse der Oberflächenanalyse	93
5.2.1	Aufnahmen im REM.....	93

5.2.1.1	Lithiumdisilikatkeramik – unbehandelt	93
5.2.1.2	Lithiumdisilikatkeramik – geätzt	94
5.2.1.3	Zirkonoxidkeramik – unbehandelt	95
5.2.1.4	Zirkonoxidkeramik – gestrahlt	96
5.2.2	Ergebnisse der Rauigkeitsmessung	97
5.2.2.1	Deskriptive Statistik	97
5.2.2.2	Graphische Darstellung der Oberflächenrauigkeit.....	98
5.2.2.3	Einfaktorielle Varianzanalyse mit Post-hoc-Tukey-Test	100
6	Diskussion	101
7	Schlussfolgerung	116
8	Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	118
	Danksagung.....	136
	Affidavit.....	137
	Publikationsliste.....	138

Zusammenfassung

Subtraktive Verfahren sind der Goldstandard für die Herstellung von Dentalkeramiken durch Computer Aided Manufacturing (CAM). Additive Verfahren haben jedoch gewisse Vorteile gegenüber den subtraktiven Verfahren, da sie unter anderem zu weniger Materialverbrauch und geringerem Instrumentenverschleiß führen und die Fertigung komplexer Geometrien ermöglichen. In der Literatur finden sich bisher nur wenige Informationen über additive Verfahren und deren Einsatz für die Herstellung von Dentalkeramiken. Es gibt unterschiedliche Verfahren, Dentalkeramiken additiv zu fertigen, wobei sich die Stereolithografie (SLA) bzw. die Technik des Digital Light Processings (DLP-Technik) als vielversprechend erwiesen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, insbesondere den Haftverbund additiv und subtraktiv gefertigter Lithiumdisilikat- sowie Zirkonoxidkeramik zu charakterisieren und jeweils im Vergleich zu betrachten. Untersucht wurden sowohl die Verbundfestigkeit als auch die Oberflächen der Keramiken.

Die Prüfkörper mit den Abmessungen 2 mm x 2 mm x 10 mm (L x B x H) der additiv gefertigten Gruppen wurden von der österreichischen Firma Lithoz (Wien, Österreich) nach ihrem patentierten Lithographybased-Ceramic-Manufacturing (LCM) Verfahren hergestellt und zur Verfügung gestellt. Als Vergleichsmaterialien wurden die Lithiumdisilikatkeramik IPS e.max CAD (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) und das Zirkonoxid Katana Zirconia HTML PLUS (Kuraray Noritake, Tokio, Japan), die jeweils subtraktiv gefertigt wurden, herangezogen.

Im Rahmen der Arbeit wurde zunächst der Mikrozugversuch durchgeführt. Bei diesem wurden die Stäbchen der vier Keramikgruppen an der 4 mm² großen Fläche sowohl an Stäbchen derselben Keramikart als auch an Dentinstäbchen, die aus extrahierten humanen Molaren hergestellt wurden, befestigt. Als Adhäsivsystem für das Dentin wurde Syntac Classic, als Keramik-Haftvermittler Monobond Plus und als Befestigungskomposit Variolink Esthetic LC (jeweils Ivoclar) verwendet. Damit lagen für jede der vier untersuchten Keramikarten 20 Keramik-Keramik- und 20 Keramik-Dentin-Prüfkörper vor. Die Verbundfestigkeit wurde mit dem Zug-Druck-Prüfsystem TC 550 (Syndicat Ingenieurbüro, München, Deutschland) bestimmt. Außerdem wurden die jeweiligen Oberflächen, im unbehandelten Zustand sowie nach Ätzung mit Flusssäure bzw. nach Abstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln charakterisiert, indem REM-Aufnahmen angefertigt und Rauigkeitswerte bestimmt wurden.

Die statistische Analyse des Mikrozugversuchs erfolgte anhand eines Shapiro-Wilk-Tests und der deskriptiven Statistik. Darüber hinaus wurde eine ein- bzw. dreifaktorielle

Varianzanalyse mit anschließendem Post-hoc-Tukey-Test bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ und eine Weibull-Analyse durchgeführt. Zudem wurden die Bruchflächen untersucht und kategorisiert.

Im Mikrozugversuch erzielten die reinen Keramikprüfkörper der additiv und subtraktiv hergestellten Gruppen des Lithiumdisilikats (LiDi) mit $16,27 \pm 6,13$ MPa (LiDi-LiDi additiv) und $18,82 \pm 5,92$ MPa (LiDi-LiDi subtraktiv) bzw. des Zirkonoxids (ZrO_2) mit $12,40 \pm 1,56$ MPa (ZrO_2 - ZrO_2 additiv) und $14,23 \pm 3,22$ MPa (ZrO_2 - ZrO_2 subtraktiv) jeweils vergleichbare Verbundfestigkeiten. Die Werte der vier Keramik-Dentin-Gruppen lagen mit $6,34 \pm 2,26$ MPa (LiDi-Dentin additiv), $6,26 \pm 2,42$ MPa (LiDi-Dentin subtraktiv), $5,88 \pm 2,22$ MPa (ZrO_2 -Dentin additiv) und $6,30 \pm 2,74$ MPa (ZrO_2 -Dentin subtraktiv) alle in einem engen Wertebereich. Nach der einfaktoriellen Varianzanalyse (One-way ANOVA) mit anschließendem Post-hoc-Tukey-Test lag folglich zwischen diesen vier Gruppen kein statistisch signifikanter Unterschied vor ($p > 0,999$). Über alle Messungen der Verbundfestigkeiten hinweg konnte mithilfe der dreifaktoriellen Varianzanalyse (Three-way ANOVA) ebenso zwischen additiver und subtraktiver Herstellung insgesamt kein statistisch signifikanter Unterschied nachgewiesen werden. Die sich anschließende Weibull-Analyse lieferte ein ähnliches Bild, indem die Werte der jeweiligen Weibull-Module mit 2,85 (LiDi-Dentin additiv), 2,41 (LiDi-Dentin subtraktiv), 2,97 (ZrO_2 -Dentin additiv) und 2,57 (ZrO_2 -Dentin subtraktiv) sehr nahe zusammen lagen.

Im Rahmen der Untersuchung der Bruchflächen und der Oberflächenanalyse konnte ebenfalls kein entscheidender Unterschied zwischen additiv und subtraktiv gefertigter Lithiumdisilikat- sowie Zirkonoxidkeramik festgestellt werden. Bei den Keramik-Dentin-Prüfkörpern ging die Fraktur stets vom Verbund zwischen Dentin und Befestigungskomposit aus.

Auch die Charakterisierung der Keramikoberflächen bestärkte die Beobachtungen. So waren die Rauigkeitswerte der jeweiligen additiven und subtraktiven Gruppen vergleichbar und die REM-Aufnahmen lieferten keine Hinweise auf eine Beeinträchtigung der additiv hergestellten Dentalkeramiken.

Die Ergebnisse der Versuche ließen somit schlussfolgern, dass die untersuchten additiv gefertigten Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidkeramiken einen zuverlässigen Verbund an Dentin herstellen können, der auch nach thermischer Belastung bestehen bleibt. Vielmehr wurde das Adhäsivsystem für die Zahnhartsubstanz als die begrenzende Komponente des Verbundes von Keramik zu Dentin identifiziert. Die übergeordnete Nullhypothese der vorliegenden Studie, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den additiv und subtraktiv hergestellten Keramiken besteht, konnte somit sowohl für Lithiumdisilikat als auch für Zirkonoxid bestätigt werden.

Abstract

Subtractive processes are the gold standard for the production of dental ceramics by Computer-aided Manufacturing (CAM). However, additive processes have certain advantages over subtractive processes, as they result in less waste of material and less wear of instruments, as well as enabling the fabrication of complex geometries. Until now, there is little information in the literature about additive processes and their use for the manufacturing of dental ceramics. There are different methods to additively manufacture dental ceramics, whereby stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP) technology have proven to be promising.

The aim of this study was to characterize and compare the adhesive bond between additively and subtractively manufactured lithium disilicate and zirconia. Both the microtensile bond strength and the surfaces of the ceramics were to be investigated.

The test specimens with dimensions of 2 mm x 2 mm x 10 mm (L x W x H) of the additively manufactured groups were produced and provided by the Austrian company Lithoz (Vienna, Austria) using their patented Lithographybased-Ceramic-Manufacturing (LCM) technology. The lithium disilicate ceramic IPS e.max CAD (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) and the zirconia Katana Zirconia HTML PLUS (Kuraray Noritake, Tokyo, Japan), each subtractively manufactured, were used as comparative materials.

Within the scope of the work, the microtensile bond strength test was carried out first. The specimens of the four ceramic groups were co-attached to the specimens of the same ceramic type and to dentin specimens at the 4 mm² area, which were fabricated from extracted human molars. Syntac Classic was used as the adhesive for the dentin, Monobond Plus as the ceramic primer and Variolink Esthetic LC (each Ivoclar) as the luting composite. Thus, 20 ceramic-ceramic and 20 ceramic-dentin test specimens were available for each of the four ceramic types tested. The micro tensile bond strength was determined using the TC 550 tensile test system (Syndicat Ingenieurbüro, Munich, Germany). In addition, the substrate surfaces were characterized in untreated state and after etching with hydrofluoric acid or blasting with aluminum oxide particles, by taking SEM images and determining roughness values.

Statistical analysis was performed using Shapiro-Wilk test, descriptive statistics, Weibull analysis, and one- and three-way ANOVA followed by Tukey's post-hoc test with a specified significance level of $p < 0.05$. In addition, the fracture surfaces were examined.

In the microtensile bond strength test, the pure ceramic specimens of the additive and subtractive groups for lithium disilicate (LiSi) and zirconia (ZrO₂) respectively obtained comparable bond strengths of 16.27 ± 6.13 MPa (LiSi-LiSi additive) and $18.82 \pm$

5.92 MPa (LiSi-LiSi subtractive), as well as 12.40 ± 1.56 MPa (ZrO_2 - ZrO_2 additive) and 14.23 ± 3.22 MPa (ZrO_2 - ZrO_2 subtractive). The values of the four ceramic-dentin groups were all at a similar level, 6.34 ± 2.26 MPa (LiSi-dentin additive), 6.26 ± 2.42 MPa (LiSi-dentin subtractive), 5.88 ± 2.22 MPa (ZrO_2 -dentin additive), and 6.30 ± 2.74 MPa (ZrO_2 -dentin subtractive). After one-way analysis of variance (one-way ANOVA) followed by Tukey's post-hoc test, no statistically significant difference could be found between these four groups ($p > 0.999$). Using the three-way analysis of variance (three-way ANOVA), it was also demonstrated that there was no statistically significant difference overall between additive and subtractive manufacturing in terms of the microtensile bond strength. The subsequent Weibull analysis provided a similar picture, in which the values of the Weibull modules were very close to one another with 2.85 (LiSi-dentin additive), 2.41 (LiSi-dentin subtractive), 2.97 (ZrO_2 -dentin additive), and 2.57 (ZrO_2 -dentin subtractive).

Likewise, the examination of the fracture surfaces and the surface analysis did not reveal any crucial difference between the additively and subtractively manufactured lithium disilicate and zirconia. In case of the ceramic-dentin test specimens, the fractures always originated from the interface between the dentin and the luting composite.

The characterization of the ceramic surfaces also confirmed the observations. Indeed, the roughness values of the additive and subtractive groups were comparable and the SEM images did not provide any indications of impairment of the additively manufactured dental ceramics.

The results of the tests thus allow us to conclude that the investigated additively manufactured lithium disilicate and zirconia can produce a reliable bond to dentin that persists even after thermocycling. Rather, the adhesive for the tooth structure was identified as the limiting component of the ceramic-to-dentin bond. The overall null hypothesis of the present study, that there is no significant difference between the additively and subtractively fabricated ceramics, could therefore be confirmed for both lithium disilicate and zirconia.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Darstellung der Oberfläche durch Triangulation	18
Abbildung 2 DLP-Verfahren in der Top-Down-Technik	24
Abbildung 3 Einteilung der Dentalkeramiken	29
Abbildung 4 Temperaturabhängige Phasenumwandlung von Zirkonoxid	36
Abbildung 5 Übersicht über die untersuchten Keramikarten	53
Abbildung 6 Verwendete Materialien	54
Abbildung 7 3D-Modell eines Stäbchens	55
Abbildung 8 CeraFab S65 Medical	55
Abbildung 9 Herstellung der Stäbchen aus subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik	58
Abbildung 10 Herstellung der Stäbchen aus subtraktiver Zirkonoxidkeramik	60
Abbildung 11 Überblick über die Keramikstäbchen	61
Abbildung 12 Modell der Prüfkörper aus zwei aneinander befestigten Stäbchen	62
Abbildung 13 Übersicht über die Versuchsvariablen	62
Abbildung 14 Herstellung der Dentinstäbchen	65
Abbildung 15 STL-Datei (links) und 3D-gedrucktes Modell inklusive Stäbchen (rechts) des Führungskörpers	67
Abbildung 16 Konditionieren der Lithiumdisilikatkeramik	68
Abbildung 17 Konditionieren der Zirkonoxidkeramik	69
Abbildung 18 Konditionieren der Dentinstäbchen	70
Abbildung 19 Befestigung der Stäbchen	71
Abbildung 20 Thermowechselbad	72
Abbildung 21 Mikrozugmaschine (links) mit zugehöriger Software (rechts)	73
Abbildung 22 Prüfkörper im Mikrozugversuch	74
Abbildung 23 Herstellung eines geschliffenen Prüfkörpers subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik	78
Abbildung 24 Raster-Elektronen-Mikroskop	79
Abbildung 25 Keyence-Digitalmikroskop	80
Abbildung 26 Boxplots der Werte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen	83
Abbildung 27 Boxplots der Werte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) der Zirkonoxidkeramik-Gruppen	83
Abbildung 28 Exemplarische Aufnahmen der Frakturflächen der vier Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen mit dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung	88

Abbildung 29 Exemplarische Aufnahmen der Frakturflächen der vier Zirkonoxidkeramik-Gruppen mit dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung.....	89
Abbildung 30 Weibull-Diagramm der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen	91
Abbildung 31 Weibull-Diagramm der Zirkonoxidkeramik-Gruppen.....	91
Abbildung 32 REM-Aufnahmen der beiden unbehandelten Lithiumdisilikatkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv	93
Abbildung 33 REM-Aufnahmen der beiden geätzten Lithiumdisilikatkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv	94
Abbildung 34 REM-Aufnahmen der beiden unbehandelten Zirkonoxidkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv	95
Abbildung 35 REM-Aufnahmen der beiden gestrahlten Zirkonoxidkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv	96
Abbildung 36 Darstellung der Rauigkeit geätzter, additiv hergestellter Lithiumdisilikatkeramik	98
Abbildung 37 Darstellung der Rauigkeit geätzter, subtraktiv hergestellter Lithiumdisilikatkeramik	98
Abbildung 38 Darstellung der Rauigkeit gestrahlter, additiv hergestellter Zirkonoxidkeramik.....	99
Abbildung 39 Darstellung der Rauigkeit gestrahlter, subtraktiv hergestellter Zirkonoxidkeramik.....	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Zusammensetzung einer photosensitiven Suspension zur additiven Fertigung von Keramik	45
Tabelle 2 Technische Eigenschaften des CeraFab S65 Medical.....	55
Tabelle 3 Überblick über die Verbrauchsmaterialien	66
Tabelle 4 Ergebnisse des Shapiro-Wilk-Tests für die Frakturspannung	81
Tabelle 5 Prüfkörperzahl, Mittelwert und Standardabweichung der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) in [MPa] und in %	82
Tabelle 6 Versagensmodi der getesteten Prüfkörper	87
Tabelle 7 Weibull-Modul m und die charakteristische Verbundfestigkeit σ_0 in [MPa] ...	90
Tabelle 8 Ergebnisse der Rauigkeitsmessung	97

Abkürzungsverzeichnis

CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
CNC	Computer Numerical Control
DLP	Digital Light Processing
FDM	Fused Deposition Modelling
LCM	Lithography-based Ceramic Manufacturing
LiDi	Lithiumdisilikat
mol%	Molprozent
REM	Rasterelektronenmikroskop
SLA	Stereolithografie
STL	Standard Triangulation/ Tessellation Language
vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent
ZrO ₂	Zirkonoxid
μTBS	microtensile bond strength

1 Einleitung

In der Zahnmedizin führte die Entwicklung von CAD/CAM-Systemen (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing) in den 1980er Jahren zu einem bedeutenden Wandel des Fachgebiets [1]. Die fortschreitende Automatisierung und Computerisierung führte schließlich zur Bildung der sogenannten digitalen Zahnmedizin, bei der der gesamte Arbeitsablauf digital erfolgt und in drei Abschnitte aufgeteilt werden kann: Der Beginn ist die Datenerfassung und die Erstellung einer digitalen Abformung der Gebissituation durch moderne Scanverfahren. Alle notwendigen Daten werden virtuell erfasst, so dass im Idealfall auf die manuelle Erstellung von Abformungen oder Modellen verzichtet werden kann. Anschließend wird mithilfe der gewonnenen Daten und speziell angepasster Software die Restauration virtuell modelliert und ein 3D-Objekt der Restauration erstellt (CAD). Als letzter Schritt wird dieses 3D-Objekt maschinell gefertigt (CAM).

Die maschinelle Fertigungsmethode, die dafür ursprünglich entwickelt wurde, ist die subtraktive Fertigung [2]. Sie war lange Zeit gleichbedeutend mit dem Begriff CAD/CAM und ist bis heute Stand der Technik. Aus einem vorgefertigten Materialblock wird dabei durch Materialabtrag das geplante Objekt hergestellt. Mithilfe dieser Methode war es ebenfalls erstmals möglich, Restaurationen aus der Hochleistungskeramik Zirkonoxid zu wirtschaftlich vertretbaren Kosten bei hoher Qualität herzustellen [3, 4].

Aufgrund der hervorragenden mechanischen und ästhetischen Eigenschaften bei hoher Biokompatibilität erfreuen sich Restaurationen aus Vollkeramik sowohl bei Patientinnen und Patienten als auch bei Zahnärztinnen und Zahnärzten immer größerer Beliebtheit als metallfreie Alternative bei der Wahl des Zahnersatzes [5]. Für diesen Einsatz als monolithische Keramikrestaurationen sind vor allem die Lithiumdisilikatkeramik und die Zirkonoxidkeramik zu nennen. Da jedoch die traditionellen Labormethoden der Keramikherstellung als zeitaufwendig, technisch empfindlich und aufgrund der vielen Variablen als unvorhersehbar beschrieben werden, stellt die computergestützte Herstellung mittels CAD/CAM eine gute Alternative sowohl für Zahnarztpraxen als auch für Labore dar [6]. So können mittlerweile viele dieser Restaurationen aus Vollkeramik mithilfe der CAD/CAM-Bearbeitung hergestellt werden, wobei zum jetzigen Zeitpunkt bisher stets die subtraktive Fertigung die Herstellungsart der Wahl ist [7].

In den letzten Jahren gewann jedoch die additive Fertigung, häufig auch als 3D-Druck bezeichnet, als ergänzender Ansatz zur subtraktiven Fertigung in CAD/CAM-Systemen zunehmend an Aufmerksamkeit und hielt für bestimmte Fälle Einzug in zahntechnische Labore und Praxen [8]. Bei der additiven Fertigung wird das gewünschte Objekt Schicht für Schicht aufgebaut und stellt damit im Vergleich zur subtraktiven Fertigung ein

materialsparendes Verfahren dar, womit auch dünnere Materialschichtstärken und spezielle Geometrien erreicht werden können. Bislang ist der Einsatz weitestgehend auf Kunststoffe beschränkt, um beispielsweise provisorischen Zahnersatz oder Bohrschablonen herzustellen. Mit spezieller Technik können aber auch Restaurationen aus Metallen additiv produziert werden [9].

Mit der stetigen Weiterentwicklung der additiven Verfahren wurden nun bereits erste vielversprechende Methoden entwickelt, um Keramiken, sowohl Lithiumdisilikatkeramik als auch Zirkonoxidkeramik, additiv zu fertigen [10].

Daraus ergibt sich die Frage, ob diese beiden Keramikarten, die mit einem additiven Verfahren hergestellt wurden, bereits als Alternative für Restaurationen in Frage kommen und ob deren Eigenschaften mit den Eigenschaften subtraktiv gefertigter Lithiumdisilikat- bzw. Zirkonoxidkeramik vergleichbar sind. Neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften spielen dabei die Verbundfestigkeit bzw. der Verbund der Keramik zum Zahn eine sehr entscheidende Rolle.

Ziel der vorliegenden Studie war es, insbesondere die Verbundfestigkeit und die Oberflächeneigenschaften von additiv und subtraktiv gefertigten Keramiken, jeweils sowohl von Lithiumdisilikat- als auch Zirkonoxidkeramik, zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

2 Literaturübersicht

2.1 Fertigungsmethoden

2.1.1 Datenformat

Die Grundlage zur maschinellen Fertigung einer Restauration ist ein mittels CAD-Software erstellter Datensatz, der eine vollständige Beschreibung der Oberfläche des konstruierten Körpers enthält, wobei viele Hersteller auf eigene Datenformate setzen. Ein bewährtes Standarddatenformat als Schnittstelle vieler CAD/CAM-Systeme ist das STL-Format (Standard Tessellation Language). Das STL-Format nutzt das Prinzip der Triangulation (Tesselierung) zur Beschreibung der Oberfläche von dreidimensionalen Körpern, indem die Oberfläche mithilfe von Dreiecksfacetten beschrieben wird [11]. In der Abbildung 1 ist dies beispielhaft für die Oberfläche einer Krone eines Prämolaren dargestellt. Jede dieser Dreiecksfacetten wird durch ihre drei Eckpunkte und die entsprechende Flächennormale des Dreiecks charakterisiert. Gekrümmte Oberflächen können deshalb durch die Dreiecke nur approximiert werden und ein sogenannter Sekantenfehler tritt auf. Je höher die Anzahl der Dreiecksfacetten, desto geringer ist der Sekantenfehler und desto höher ist die Auflösung der Oberfläche. Damit steigt aber auch die Größe der Datei [12].

Zur Fertigung einer Restauration auf Grundlage dieses mittels CAD-Software erstellten Datensatzes können zwei unterschiedliche CAM-Fertigungsverfahren unterschieden werden: Die subtraktive und die additive Fertigung.

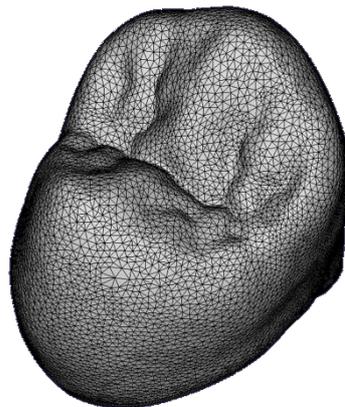


Abbildung 1 Darstellung der Oberfläche durch Triangulation

2.1.2 Subtraktive Fertigung

Die subtraktive Fertigung ist ein in der Zahnmedizin etabliertes Verfahren und zeichnet sich dadurch aus, dass aus einem industriell vorgefertigten Materialrohling mithilfe spezieller Werkzeuge und durch Materialabtrag in Form von Fräsen, Schleifen, Drehen, Polieren etc. der dreidimensionale Körper hergestellt wird [13]. Es ist eine schnelle und bewährte Methode, um eine Restauration hoher Qualität herzustellen [14].

Der von der CAD-Software erstellte Datensatz eines Objekts wird dafür in einer speziellen CAM-Software weiterbearbeitet, deren Aufgabe es ist, die Materialrohlinge zu verwalten und die Konstruktionsdaten in diesen virtuell zu positionieren. Außerdem müssen Haltestifte konfiguriert werden, die die Restauration während der Bearbeitung sichern. Schließlich werden die Frässtrategien und Fräsbahnen berechnet und an die computergesteuerte Fertigungseinheit, die sogenannte CNC (Computer Numerical Control) -Maschine gesendet.

Diese CNC-Einheit misst zudem den Zustand der Werkzeuge und deren Position in Bezug auf das zu fertigende Objekt. Einige Maschinen wechseln für eine optimale Bearbeitung sogar selbstständig zwischen unterschiedlichen Werkzeugen.

Ein Vorteil der subtraktiven Verfahren ist, dass der Materialvielfalt keine Grenzen gesetzt sind, da es sich bei den Materialrohlingen um massive Materialblöcke handelt, die industriell hergestellt werden. Sowohl Wachse und Kunststoffe als auch Keramiken und Metalle können bearbeitet werden, solange die Werkzeuge stets härter sind als das Material, das sie abtragen. Die höchste Härte aller Werkzeuge besitzen Diamantenwerkzeuge, die beispielsweise zur Bearbeitung von Keramiken und Hartmetallen eingesetzt werden. Es kann allerdings nötig sein, die Bearbeitung unter Wasserkühlung durchzuführen, um zu hohe Temperaturen beim Materialabtrag zu vermeiden, die zu Schäden in der Restauration führen können.

Es ist außerdem möglich, Werkstoffe in einem Zustand zu bearbeiten, der noch nicht dem finalen Zustand des Materials entspricht. So können zum Beispiel Keramiken in einem vorgesinterten Zustand geschliffen werden, in dem der Materialabtrag sehr einfach ist. Eine potenzielle Schrumpfung nach dem Fräsen wird bereits in der Software genau einberechnet und ein entsprechend größeres Objekt aus dem Materialrohling gefräst.

Nach dem Fräsprozess müssen die Haltestifte entfernt werden und die Restaurationen können weiterbearbeitet und beispielsweise durch Bemalung individualisiert werden. Die grundsätzliche Farbgebung ist nämlich durch die Rohlinge vorgegeben, weshalb für ästhetischere Ergebnisse aber auch Rohlinge mit einem Farbverlauf angeboten werden.

Aus verfahrenstechnischer und ökologischer Sicht hat die subtraktive Fertigung den Nachteil, dass die Oberflächenauflösung durch den kleinsten Werkzeugradius begrenzt ist und stets ausreichende Materialschichtstärken eingehalten werden müssen, damit beim Bearbeitungsprozess keine Schäden entstehen und nichts abbricht. Dünn auslaufende Ränder von Restaurationen sind dadurch nur begrenzt möglich. Darüber hinaus können komplexere Geometrien nicht umgesetzt werden, die zum Beispiel für die individuelle Fissurengestaltung einer Krone nötig sind, aufgrund der Abhängigkeit von der beschränkten Freiheit der Fräsbahnen und von der Geometrie der Werkzeuge. Außerdem weisen die verwendeten Werkzeuge nach wiederholtem Gebrauch Verschleißerscheinungen auf, die zu Rissen in den hergestellten Objekten führen können und die Anzahl der pro Bearbeitungsvorgang herstellbaren Objekte begrenzen. Ein weiterer großer Nachteil ist der sehr große Materialverlust beim numerisch gesteuerten Fräsen, der bis zu 90% betragen kann [2].

2.1.3 Additive Fertigung

Die additiven Fertigungsverfahren sind die Alternative zur Herstellung von Restaurationen aus CAD-Dateien. Es werden viele unterschiedliche Verfahren der additiven Fertigungstechnik unterschieden. Allen additiven Fertigungsverfahren ist jedoch gemein, dass das Objekt auf der Basis der 3D-Konstruktionsdaten durch das sequenzielle Auftragen dünner Materialschichten aufgebaut wird [15].

Neben dem Begriff „additives Verfahren“ werden häufig auch die Synonyme „Generative Fertigung“ bzw. „Additive Fertigung“ und „Rapid Prototyping“ verwendet. Auch der Begriff „3D-Druck“ setzte sich jüngst in der Öffentlichkeit häufig als Synonym für die additiven Verfahren durch. Genauer betrachtet stammt er allerdings von einer bestimmten Art der additiven Fertigung, dem Fused Deposition Modelling [13]. Der Begriff findet außerdem eher in einem nicht-technischen Kontext Anwendung und wird insbesondere mit günstigeren Maschinen in Verbindung gebracht, die vor allem hinsichtlich ihrer Gesamtleistung nur geringen Ansprüchen gerecht werden.

Die ersten Experimente im Bereich der additiven Fertigung wurden ab 1980 mit der Entwicklung der ersten CAD-Programme durchgeführt. Als Erfinder gilt Charles W. Hull, der 1986 ein Patent für die additive Fertigung nach dem Prinzip der Stereolithografie anmeldete und damit in die Geschichte einging. Kurz darauf wurde eine Reihe von alternativen Verfahren entwickelt [16, 17].

Eine Vielzahl an geschützten Patenten auf die verschiedenen additiven Verfahren führte jedoch zu hohen Kosten und verhinderte dadurch eine schnelle Verbreitung der neuen

Technologien. Vor einigen Jahren liefen schließlich wichtige Patente aus, wodurch die kommerzielle und industrielle Nutzung zu geringeren Kosten ermöglicht wurde. Diese führte gleichzeitig zu einer schnelleren Weiterentwicklung der additiven Verfahren [18].

Vor der Fertigung zerteilt die CAM-Software die STL-Datei entlang der z-Achse in mehrere horizontale Schichten (xy-Ebene) gleichmäßiger Dicke. Dieser Vorgang wird als „Slicing“ bezeichnet. Die einzelnen Schichten enthalten jeweils die Konturdaten (x-, y-Koordinaten). Die Auflösung bei der additiven Fertigung wird folglich insbesondere durch die Höhe bzw. Dicke einer Schicht bestimmt. Sie stellt die vertikale Genauigkeit dar und ist ursächlich für die charakteristischen, treppenförmigen Abstufungen auf der Oberfläche eines additiv gefertigten Objekts. Am deutlichsten treten diese Abstufungen auf Oberflächen mit geringer Neigung auf, da sie nur eine Annäherung an die tatsächliche Objektfläche darstellen können. Die minimal mögliche Schichtdicke gehört deshalb zu den wesentlichen Merkmalen einer additiven Fertigungseinheit. Aber auch bei höchster Präzision und Auflösung, also minimaler Schichtdicke, bleiben die Schichten erkennbar und sind die Ursache für die rauen Oberflächen, die gegebenenfalls nachbearbeitet werden müssen. Dünnere Schichtdicken sind zwar mit glatteren Objekten, durch die damit steigende Anzahl an nötigen Schichten allerdings auch mit einer längeren Herstellungszeit verbunden.

Im Gegensatz zu subtraktiven Verfahren können mit den additiven Verfahren Material eingespart und komplexere Geometrien hergestellt werden. Mittlerweile ist die additive Fertigung auch nicht mehr nur auf Kunststoffe beschränkt, sondern es können mit unterschiedlichen Verfahren auch Metalle und Keramiken verarbeitet werden. Aus verfahrenstechnischer Sicht hat das additive Verfahren damit das Potenzial, die Nachteile der subtraktiven Fertigungsmethode zu überwinden und eine geeignete Lösung für den Dentalbereich zu sein [19, 20]. Vor allem die Möglichkeit, Objekte, die aus mehreren Farben oder Materialeigenschaften bestehen, fertigen zu können, ist von großem Interesse [21].

2.1.3.1 Überblick über die additive Fertigung in der Zahnmedizin

Nach EN ISO 17296-2 können mehrere Verfahren unterschieden werden [22], wovon Folgende im Dentalbereich Anwendung finden:

- Vat photopolymerization (Photopolymerisation im Bad; u.a. SLA- und DLP-Verfahren)
- Powder bed fusion (Pulverbettbasiertes Schmelzen; u.a. Selektives Lasersintern)
- Binderjetting (Bindemittelauftrag)
- Material jetting (Werkstoffauftrag)
- Material extrusion (Materialextrusion)

2.1.3.2 Vat photopolymerization

Zu dieser Technik gehören die Stereolithografie (SLA-Verfahren) und das Maskenbelichtungsverfahren, auch Digital Light Processing (DLP-Verfahren) genannt. Bei beiden Verfahren ist es zur Herstellung von Objekten mit Unterschnitten notwendig, Stützstrukturen in der CAD-Software zu konstruieren. Der Fertigungsprozess umfasst die Schritte Belichtung, Plattformbewegung und Harznachfüllung. Die Stützstrukturen werden nachträglich entfernt.

Stereolithografie

Die Stereolithografie (SLA) ist die älteste und am weitesten verbreitete Methode der additiven Verfahren in der Zahnmedizin [23]. Das Prinzip basiert auf dem schichtweisen Aufbau eines Objekts aus einem photosensitiven flüssigen Kunststoff bzw. Harz, das durch einen Laser polymerisiert und verfestigt wird. In Abhängigkeit von der Position der Bauplattform und des Lasers kann diese Technik unterschiedlich umgesetzt werden [15].

Die eine Möglichkeit ist das Top-Down-Verfahren, bei der eine bewegliche Bauplattform, auf der das Objekt entsteht, vertikal in ein mit dem flüssigen Harz gefülltes Reservoir abgesenkt wird [24]. Die Plattform wird bis in die Nähe des transparenten Bodens getaucht, bis nur noch eine dünne Schicht Harz zwischen Boden und Plattform verbleibt. Ein Laser projiziert nun von unten die erste Schicht der geslicten Daten auf diese Harzschicht und aktiviert punktuell die Polymerisationsreaktion, damit sich das Harz lokal verfestigt. Nach jedem Belichtungszyklus wird die Bauplattform um eine Schichtstärke angehoben, sodass das flüssige Harz in den Spalt zwischen dem Wannenboden und der Bauplattform bzw. dem bereits polymerisierten Objekt nachfließen kann. Daraufhin wird der Vorgang wiederholt. Schicht für Schicht wird so das Objekt aufgebaut.

Die andere Möglichkeit ist das Bottom-Up-Verfahren unter Verwendung eines Lasers, der das Harz von oben belichtet. Die bewegliche Bauplattform ist dafür innerhalb des Harzreservoirs lokalisiert und nur mit einer dünnen Schicht Harz bedeckt, die von dem Laser zur Polymerisation angeregt wird. Nachdem die erste Schicht gehärtet wurde, fährt die Bauplattform nach unten und es wird durch eine spezielle Vorrichtung eine frische Schicht Harz aufgetragen [25]. Dieser Vorgang wird nun für jede Schicht wiederholt, bis das Objekt vollständig aufgebaut ist.

Die Top-Down-Technik hat somit den Vorteil, dass dieser zusätzliche Mechanismus der Bottom-Up-Technik zur Auftragung des Harzes nicht nötig ist, sondern dass das Harz automatisch nachfließen kann. Durch den Kontakt des Harzes mit dem Boden ist außerdem eine glatte Oberfläche und eine suffiziente Polymerisationsreaktion gewährleistet, die nicht negativ von Sauerstoff beeinflusst werden kann. Zudem geht bei der Verwendung keine potenzielle Gefahr von dem Laser aus, indem dieser in das Gerät integriert ist. Aufgrund dieser Vorteile wird in der Stereolithografie und der DLP-Technik meistens nach der Top-Down-Methode gearbeitet.

Digital Light Processing

Der Aufbau beim Digital Light Processing ist mit dem der Stereolithografie vergleichbar und es können ebenfalls das Top-Down- und Bottom-up-Verfahren unterschieden werden [24]. Der Hauptunterschied besteht in der verwendeten Lichtquelle. Statt eines Lasers wird bei der DLP-Technik eine spezielle Projektionstechnologie verwendet und man spricht vom sogenannten Maskenbelichtungsverfahren. Den Kern bildet eine spezielle digitale Mikrospiegelvorrichtung, engl. Digital Micro-mirror Device (DMD) [26]. Diese DMD-Mikrospiegel haben nur die zwei Positionen „An“ und „Aus“ und werden einzeln gesteuert. Im „An“-Zustand reflektieren sie, ähnlich zu einem Beamer, das zur Polymerisation notwendige Licht einer Lichtquelle jeweils als einzelne Pixel auf die zu projizierende Fläche, in diesem Fall auf die Bauplattform. Die Anzahl der Mikrospiegel ist damit entscheidend für die horizontale Auflösung des gefertigten Objekts [27]. Die Tatsache, dass dadurch eine komplette Schicht auf einmal belichtet und gehärtet werden kann, und kein Laser die Bauplattform kontinuierlich abtastet wie bei der Stereolithografie, macht die Bauzeit unabhängig von der horizontalen Ausdehnung des zu fertigenden Objekts. Entscheidend für die Fertigungsdauer ist nur die Höhe entlang der z-Achse und die Anzahl der Schichten.

Die Abbildung 2 zeigt das DLP-Verfahren nach der Top-Down-Ausrichtung.

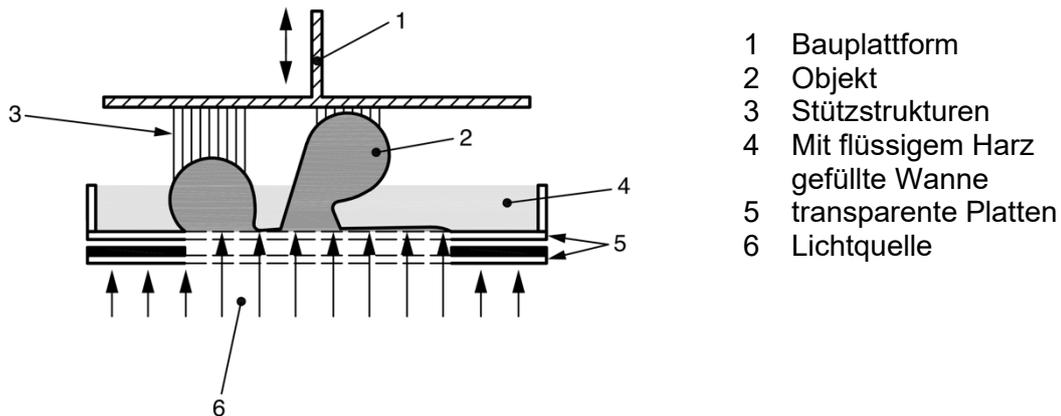


Abbildung 2 DLP-Verfahren in der Top-Down-Technik

Bildvorlage: modifiziert nach ISO 17296-2 [22]

Eine Weiterentwicklung der DLP-Technik stellt die CLIP-Technik (Continuous light interface production) dar [28]. Im Gegensatz zum inkrementellen Aufbau von Objekten beim DLP-Verfahren setzt das CLIP-Verfahren auf einen kontinuierlichen Bauprozess. Dieser wird durch eine sauerstoffreiche Zone („tote Zone“) unmittelbar zwischen dem transparenten Wannensboden und dem belichteten Kunststoff möglich. Der zugeführte Sauerstoff verhindert die Polymerisation des oberflächlichen Kunststoffs und dadurch ein Anhaften am Wannensboden. Folglich muss das Objekt nicht vom Boden gelöst werden und im Zusammenspiel mit der durchgehenden Belichtung kann der kontinuierliche Bauprozess stattfinden. Das Ergebnis sind stark gesteigerte Baugeschwindigkeiten bei hoher Objektpräzision [29].

Insgesamt kommt der Zusammensetzung der Harze, auch Schlicker genannt, bei den unterschiedlichen Techniken der Photopolymerisation im Bad eine sehr große Bedeutung zu. Im Kapitel der additiven Fertigung von Keramik, wird darauf genauer eingegangen.

2.1.3.3 Powder bed fusion

Die Technik des pulverbettbasierten Schmelzens ist, wie der Name schon sagt, ein additiver Fertigungsprozess, bei dem Bereiche eines Pulverbetts gezielt durch Wärmeenergie geschmolzen oder gesintert werden. Als Energiequelle kommt dafür in den meisten Fällen ein Laser zum Einsatz. Die Ausgangswerkstoffe sind alle Materialien, die als Pulver vorliegen können, und umfassen Kunststoffe, Keramiken sowie Metalle [30].

Das Pulver wird bereits vor der schichtweisen Fertigung bis kurz vor die Schmelzgrenze erwärmt, bevor es schließlich durch die gezielte Wärmeenergie lokal zum Schmelzen gebracht wird. Wird das Pulver durch die thermische Reaktion vollständig geschmolzen, wird die Technik als Selective Laser Melting (SLM) bezeichnet. Bei dem Einsatz eines Elektronenstrahls im Vakuum als Energiequelle wird die Bezeichnung dementsprechend zu Electron Beam Melting (EBM) angepasst. Wird das Pulver dagegen nur teilweise geschmolzen bzw. gesintert, wird das Verfahren Selective Laser Sintering (SLS) genannt [31]. Die genannten Verfahren werden in weitere Unterkategorien unterteilt, von denen einige für die Markennamen bestimmter Unternehmen stehen (z.B. Direct Metal Laser Sintering (DMLS) oder Laser Cusing). Das grundlegende Prinzip ist jedoch dasselbe. Das Pulver wird punktuell an- oder aufgeschmolzen und eine spezielle Vorrichtung bringt eine glatte Schicht frischen, vorgewärmten Pulvers auf, sodass das Objekt schichtweise aufgebaut wird. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass theoretisch keine Stützstrukturen nötig sind, da das Objekt vollständig von nicht geschmolzenem Pulver umschlossen ist. Dennoch bewährten sich die Stützstrukturen in der Praxis, weil sie Wärme ableiten, innere Spannungen reduzieren und dadurch einen möglichen Verzug des Werkstücks verringern [32].

Pulvern mit geringen Schmelz- oder Sintereigenschaften können auch Bindemittel hinzugefügt werden, um die Palette der laser-sinterbaren Materialien zu erweitern. Dieses Bindemittel muss nach der schichtweisen Fertigung des vollständigen Objekts in einem Wärmeofen entfernt werden [33].

In der Zahntechnik können beispielsweise Kronen und Brücken aus Kobalt-Chrom-Legierungen nach dem Verfahren des selektiven Lasersinterns (SLS) hergestellt werden [34].

2.1.3.4 Binder Jetting

Ein ebenfalls auf Pulver basierendes Verfahren ist das Binder Jetting, bei dem über einen Druckkopf gezielt Bindemittel auf ein Pulverbett aufgetragen wird. Das Bindemittel verbindet die einzelnen Pulverpartikel miteinander und eine neue Schicht Pulver wird aufgetragen. Schicht für Schicht wird so das dreidimensionale Objekt aufgebaut. Da diese Bindemittel zusätzlich auch zur Einfärbung genutzt werden können, kann mithilfe präziser Steuerung und unter Verwendung unterschiedlicher Bindemittel gleichzeitig ein mehrfarbiger Körper gefertigt werden [35]. Im Anschluss muss das gefertigte Objekt in einem Ofen entbindert und gesintert werden. Dabei schwindet es auf die endgültige Größe.

2.1.3.5 Material Jetting

Das Verfahren des Material Jettings ist vergleichbar mit einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker. Über einen Druckkopf wird das Material präzise direkt auf die Bauplattform aufgetragen und dann in einem Zwischenschritt ausgehärtet, sodass auch bei dieser Technik das Objekt Schicht für Schicht aufgebaut wird. Es können unterschiedliche Materialien „gedruckt“ werden. In der Zahnmedizin findet dieses Verfahren vor allem zur Fertigung von Kunststoffen Anwendung, sodass es auch Photopolymer Jetting genannt wird. Aber auch andere Materialien wie beispielsweise Wachse können damit verarbeitet werden. In diesem Fall werden die einzelnen Schichten dann nicht mithilfe von UV-Licht, sondern thermisch verfestigt. Der Bauprozess zeichnet sich durch eine hohe Schnelligkeit und Präzision aus [36, 37]. Eine entscheidende Besonderheit dieses Verfahrens ist, dass mehrere Druckköpfe gleichzeitig arbeiten können. Dadurch wird es möglich, Objekte mit verschiedenen Farben, Materialien und daraus folgend mit unterschiedlichen Eigenschaftsverläufen in einem Fertigungsprozess herzustellen [38]. Aber auch beim Material Jetting ist es zwingend notwendig, Stützstrukturen zu konstruieren, um Objekte mit Überhängen herstellen zu können. Durch die Möglichkeit der Verwendung mehrerer Materialien gleichzeitig ist es aber beispielsweise umsetzbar, die Stützstrukturen aus Wachs anzufertigen, das in der Nachbearbeitung einfach ausgeschmolzen werden kann [39]. Dies kann zur Herstellung besonders empfindlicher Objekte vorteilhaft sein.

2.1.3.6 Material extrusion

Zum Verfahren der Materialextrusion gehört das markenrechtlich geschützte „Fused Deposition Modelling (FDM)“ der Firma Stratasys (Eden Prairie, Minnesota, USA). Als nicht patentierte Bezeichnung setzte sich „Fused Filament Fabrication (FFF)“ durch [15]. Dieses Verfahren funktioniert nach dem Prinzip der Strangextrusion, vergleichbar mit einer Heißklebepistole. Thermoplastische Werkstoffe wie Kunststoffe oder Wachse liegen als Strang vorproduziert vor und werden einer beheizten Düse zugeführt. Diese schmilzt das Material auf und legt es auf der Bauplattform bzw. auf einem bereits gefertigten Teil eines Objekts ab. Dort verfestigt sich das Material wieder. Nach Fertigstellung einer Ebene wird die Bauplatte abgesenkt und der Prozess wird wiederholt, sodass auch hier das Objekt schichtweise aufgebaut wird. Bei dieser Methode der additiven Fertigung kann ebenfalls zur individuellen Gestaltung oder zur Konstruktion von Stützstrukturen mit unterschiedlichen Farben und Materialien gearbeitet werden. Auftretende Probleme dagegen sind die lange Herstellungsdauer und dass sich die einzelnen Schichten nicht vollständig verbinden. Dadurch sind sie stärker

sichtbar und es entstehen rauere Oberflächen. Auch die mechanischen Eigenschaften können durch die gesteigerte Anisotropie beeinträchtigt werden. Außerdem sind keine so hohen Auflösungen wie bei den anderen Verfahren möglich [40].

Der Vorteil von der Materialeextrusion liegt vor allem in der Kosteneffizienz und, wie bereits erwähnt, in der möglichen Materialvielfalt. Es können alle Materialien verwendet werden, die extrudiert werden können.

Die Materialeextrusion ist zwar ein beliebtes Verfahren für den Hobbybereich, jedoch ist derzeit die Anwendung im Dentalbereich aufgrund der bisher geringen Auflösung noch sehr begrenzt. Diese Technik kommt zum Beispiel zur Herstellung von Demonstrationsmodellen sowie von individuellen Abformlöffeln zum Einsatz [41]. Daneben gibt es erste Ansätze, PEEK mittels FDM zu fertigen [42]. PEEK gilt allgemein als thermoplastischer, biokompatibler Hochleistungskunststoff und gewinnt zunehmend an Beachtung im (zahn)medizinischen Bereich [43, 44].

2.1.4 Kombinierte additive und subtraktive Fertigung

Es ist deutlich, dass sowohl die additive als auch die subtraktive Fertigung jeweils ihre Vor- und Nachteile haben. Die additive Fertigung überzeugt vor allem durch den geringen Materialverbrauch und die Möglichkeit, auch komplexe Geometrien anfertigen zu können. Dahingegen sind subtraktiv gefertigte Restaurationen von sehr großer Präzision bei hoher Materialqualität geprägt. Daher soll die additive Fertigung die subtraktive Fertigung nicht ablösen oder ersetzen. Vielmehr ist es naheliegend, die Vorteile von additiver und subtraktiver Fertigung zu kombinieren [2].

Es gab auch bereits erste Ansätze dieser sogenannten „Hybriden Fertigungstechnik“, bei der ein additiv hergestelltes Objekt subtraktiv nachbearbeitet wird. Dabei wurden Restaurationen aus einer Kobalt-Chrom-Legierung zuerst nach dem Verfahren des selektiven Lasersinterns (Powder bed fusion) additiv hergestellt und anschließend mit Schleifkörpern weiterbehandelt [45]. Das Ziel dieser hybriden Technik ist es, glattere Oberflächen zu generieren, als beim alleinigen Herstellungsprozess durch pulverbettbasiertes Schmelzen möglich sind. Erste Studienergebnisse erscheinen vielversprechend [46]. Entscheidend bei der Umsetzung ist die exakte Abstimmung der einzelnen Bestandteile, wenn von der additiven zur subtraktiven Fertigung gewechselt wird. Es muss genau berechnet und definiert werden können, inwiefern das Objekt mit Schleifkörpern nachbearbeitet werden sollte.

2.2 Keramiken

Bei der Werkstoffauswahl im digitalen Workflow gibt es vor allem dank der subtraktiven Herstellungsverfahren nahezu keine Einschränkungen. Es steht eine sehr große Auswahl zur Verfügung, die stetig größer wird, und immer mehr Dentalmaterialien werden für den klinischen Einsatz zugelassen [47]. Allgemein können keramische, metallische und Polymer-Werkstoffe unterschieden werden.

2.2.1 Allgemeines

Im Hinblick auf zahnfarbenen, festsitzenden Zahnersatz wurde in den letzten Jahrzehnten vor allem auf metallkeramische Techniken gesetzt, bei denen ein Metallgerüst mit Keramik verblendet wird [48]. Aufgrund der stetigen Weiterentwicklung der Werkstoffe und dank der digitalen Zahnheilkunde kommen heutzutage auch immer mehr vollkeramische Systeme zum Einsatz. Diese metallfreien Restaurationen haben einige Vorteile gegenüber metallkeramischen Systemen. Zuerst sind die besseren ästhetischen Eigenschaften aufgrund der zahnähnlichen Lichttransmission, der hohen Transluzenz und der Farbbeständigkeit zu nennen. Weitere Vorteile sind die hervorragende Biokompatibilität und Mundbeständigkeit, eine minimale thermische Leitfähigkeit und das dem Schmelz ähnliche thermische Ausdehnungsverhalten, eine gute Abrasionsfestigkeit, sowie eine minimale Plaqueakkumulation [5, 49-51]. Wird die Keramik monolithisch, d.h. ohne Verblendung, eingesetzt, ist außerdem ein substanzschonenderer Abtrag möglich.

Zu den weiteren entscheidenden Eigenschaften der Keramiken zählt deren Sprödigkeit. Aus diesem Grund weisen sie im Vergleich zu Metall-Legierungen eine niedrigere Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit auf, die allerdings mithilfe einer adhäsiven Befestigung in gewissen Grenzen kompensiert werden kann. Keramiken sind unter Druckspannung sehr gut belastbar, aber reagieren empfindlich auf Zugspannungen [5].

2.2.2 Überblick über Dentalkeramiken

Mittlerweile wird eine kaum überschaubare Vielfalt an Keramiksyste­men auf dem Markt angeboten. Durch die ständige Neu- und Weiterentwicklung sind aber die Angaben zum Indikationsbereich nicht immer durch klinische Studien nachgewiesen und bezüglich des klinischen Erfolgs fehlen die Langzeitergebnisse [52].

Grundsätzlich lassen sich die Dentalkeramiken nach werkstoffkundlicher Zusammensetzung in folgende Gruppen unterteilen: Es wird unterschieden zwischen Silikatkeramiken, Oxidkeramiken, sowie Verbundwerkstoffen mit einem Zusatz von Polymeren [5].

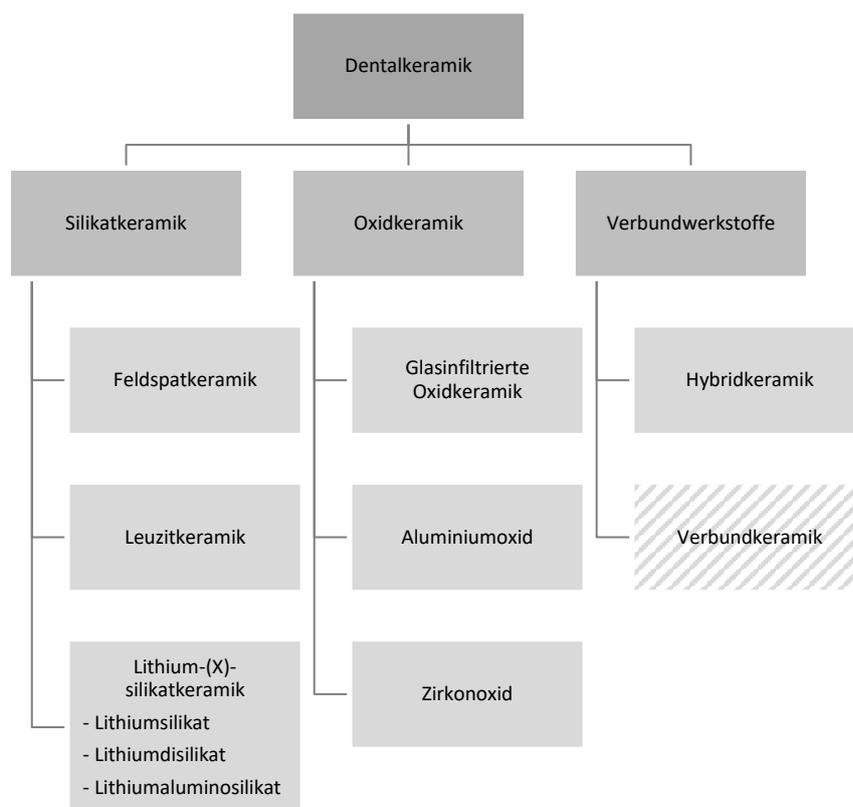


Abbildung 3 Einteilung der Dentalkeramiken

Silikatkeramiken

Den Silikatkeramiken sind die Feldspat-, Leuzit-, und Lithium-(X)-silikatkeramiken zuzuordnen. Unter der Lithium-(X)-silikatkeramik werden die (zirkonoxidverstärkte) Lithiumsilikatkeramik, die Lithiumdisilikatkeramik, und die Lithiumaluminosilikatkeramik zusammengefasst. In der Literatur werden die Begriffe Silikat- und Glaskeramik auch häufig synonym verwendet [53].

Diesen Keramiken ist gemein, dass sie jeweils eine natürlich oder synthetisch hergestellte Feldspatglas­matrix besitzen. Durch eine Temperaturbehandlung und

definierte Prozessteuerung kommt es in den Ausgangsgläsern zu einer Keimbildung und anschließend zu Kristallwachstum. Die Zusammensetzung des Ausgangsglases ist dabei entscheidend für die Kristallbildung. Zu den auftretenden Kristallen gehören Leuzit, Lithiumsilikat, Lithiumdisilikat und Lithiumaluminosilikat [53]. Diese kristallinen Partikel sind schließlich in die amorphe, transparente Glasphase dispers verteilt eingelagert und für die ästhetischen und mechanischen Eigenschaften jeder Dentalkeramik verantwortlich. Die Kristalle streuen außerdem das Licht, was eine Farbanpassung an die Umgebung zur Folge hat und auch als „Chamäleon-Effekt“ bezeichnet wird. Ein steigender Kristallgehalt führt einerseits zur Zunahme der Festigkeit aber andererseits auch zu einem Verlust an Transluzenz. Einen entscheidenden Einfluss kann dabei auch die Sintertemperatur nehmen [54, 55].

Die klassische Feldspatkeramik mit einem niedrigen Kristallgehalt kommt vor allem in der Verblendtechnik zum Einsatz. Beträgt der Anteil an Leuzitkristallen etwa 35% kann von einer leuzitverstärkten Glaskeramik gesprochen werden, deren Festigkeit im Vergleich zur klassischen Feldspatkeramik mit 120 bis 140 MPa um ca. 50% höher liegt [56]. Mittels CAD/CAM hergestellte Restaurationen aus dieser Keramik können für Einzelzahnrestaurationen sowohl im Front- als auch im Seitenzahnbereich eingesetzt werden [57].

Der bekannteste Vertreter der Lithium-(X)-Silikatkeramiken ist die Lithiumdisilikatkeramik. Sie weist einen hohen kristallinen Anteil an Lithiumdisilikat auf und ihre Festigkeit beträgt ca. 360 MPa, wodurch deren Indikationsbereich noch weiter gefasst wird. Der Marktführer unter den CAD/CAM-Rohlingen aus Lithiumdisilikat ist IPS e.max CAD (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein). Nachdem vor einigen Jahren aber wichtige Patente abgelaufen sind, gibt es mittlerweile immer mehr Anbieter [47, 58]. Zwei Beispiele sind Amber Mill (HASS, Gangneung, Südkorea) und Initial LiSi Block (GC Corporation, Tokyo, Japan).

Die Firma Straumann (Basel, Schweiz) entwickelte auf Grundlage der Lithiumdisilikatkeramik mit den von ihnen ‚n!ce‘ genannten CAD/CAM-Blöcken eine sogenannte Lithiumaluminosilikatkeramik. Bei dieser liegt eine Co-Polymerisation von Lithiumdisilikat und Lithiumaluminosilikat vor und sie weisen mit 350 MPa eine zu reiner Lithiumdisilikatkeramik vergleichbare Festigkeit auf [59]. Dentsply Sirona (Charlotte, North Carolina, USA) entwickelte mit ihren Cerec Tessera Rohlingen ebenfalls eine Keramik, die sowohl Lithiumdisilikat- als auch Lithiumaluminosilikatkristalle enthält.

Eine weitere Untergruppe der Lithium-(X)-Silikatkeramiken ist die (zirkonoxidverstärkte) Lithiumsilikatkeramik (ZLS). Diese wurde speziell für die (subtraktive) CAD/CAM-Technologie entwickelt und umging die Patente für Lithiumdisilikatkeramik [60]. Der

Anteil an Zirkonoxid, der bis zu 10% beträgt, soll bei hoher Ästhetik zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen und erste Studien bestätigten der ZLS bereits vergleichbare Eigenschaften zur Lithiumdisilikatkeramik [61]. Sie gelten damit als vielversprechende Alternative zur Lithiumdisilikatkeramik, wobei noch weitere Studien und Langzeitergebnisse nötig sind [62, 63]. Mit Celtra Duo (Dentsply Sirona) und Vita Suprinity (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Deutschland) stehen derzeit zwei Rohlinge der ZLS für die subtraktive Bearbeitung in der CAD/CAM-Einheit zur Verfügung.

Oxidkeramiken

Die Oxidkeramiken sind im Gegensatz zu den Silikatkeramiken einphasig und aus Oxiden aufgebaut. Sie besitzen keinen oder nur einen sehr geringen Glasanteil, wodurch eine sehr hohe Festigkeit möglich ist. Die typischerweise genutzten Oxide sind Aluminium- und Zirkonoxid. Allgemein werden zu den Oxidkeramiken die glasinfiltrierte Oxidkeramik und die dichtgesinterten, polykristallinen Aluminium- bzw. Zirkonoxidkeramiken gezählt.

Die Etablierung der Oxidkeramiken begann mit der Aluminiumoxidkeramik, die eine sehr hohe Härte, Festigkeit und Langzeitstabilität aufweist. Allerdings hat sie einen sehr opaken Charakter [64]. Sie wurde im Laufe der Zeit immer mehr von der Zirkonoxidkeramik abgelöst, die mit nahezu 1000 MPa eine noch höhere Festigkeit bietet [65]. Zu der Zirkonoxidkeramik wird jedoch weiterhin Aluminiumoxid dotiert, um die Langzeitstabilität zu gewährleisten.

Entwicklungstechnisch gibt es mit der glasinfiltrierten Oxidkeramik noch eine weitere Gruppe der Oxidkeramiken. Bei dieser wird ein meist aus Aluminiumoxid-Kristallen bestehendes poröses Gerüst nachträglich mit Glas infiltriert. Das In-Ceram Alumina-System, war das erste Restaurationssystem, das für die Herstellung von dreigliedrigen Frontzahnbrücken eingeführt wurde [66]. Für das CAD/CAM-System wurden auch schleifbare Blöcke aus Aluminium- und Zirkonoxid entworfen, die nach dem Fräsprozess mit Lanthanglas infiltriert werden. Da die Herstellungsschritte dieser Keramiken jedoch sehr aufwendig sind und sie sowohl ästhetisch den Glaskeramiken als auch mechanisch der Zirkonoxidkeramik unterlegen sind, setzten sich diese Werkstoffe nicht durch und verlieren immer mehr an Bedeutung.

Die zurzeit mit Abstand am häufigsten verwendete Oxidkeramik ist damit die Zirkonoxidkeramik. Deren Entwicklung schreitet fortlaufend voran, inklusive der Vorstellung neuer Generationen.

Verbundwerkstoffe

Auch die Verbundwerkstoffe wurden speziell für die subtraktive Fertigung entwickelt. Es kann zwischen den Hybridkeramiken und den Verbundkeramiken differenziert werden. Beide haben zum Ziel, die Vorteile von Kunststoff und Keramik zu vereinen, wobei vor allem den dämpfenden Eigenschaften des Kunststoffs eine positive Wirkung bei der Behandlung von Bruxismus und Kiefergelenksbeschwerden zugesprochen wird [67].

Die Hybridkeramik beruht auf einer dualen Netzwerkstruktur aus Keramik und Kunststoff. Dabei besteht das Grundgerüst aus einer porös gesinterten Feldspatkeramik, das mit einem Polymer infiltriert wird. Das Material ist somit zu 86wt% aus Keramik und zu 14wt% aus Kunststoff aufgebaut [68, 69]. Ein Vertreter auf dem Markt ist Vita Enamic (Vita Zahnfabrik).

Die Verbundkeramik, auch als Kunststoff-Nanokeramik (Resin Nano Ceramic, RNC) bezeichnet, ist dagegen aus werkstoffkundlicher Sicht den Kunststoffen bzw. Kompositen zuzuordnen. Nanokeramikpartikel, bestehend aus einer Kombination aus Siliziumoxid- und Zirkonoxidfüllern, werden in eine Kunststoffmatrix eingebunden. Der Anteil der Füllkörper beträgt dabei bis zu 80wt% [70-72]. Die RNC müssen dementsprechend auch wie Komposite verarbeitet werden und können im Gegensatz zur Hybridkeramik nicht geätzt, sondern müssen vor dem Einsetzen sandgestrahlt werden. Beispiele für RNC sind Lava Ultimate (3M, St Paul, Minnesota, USA) und Cerasmart (GC Corporation).

Bisher fehlen noch die Daten klinischer Langzeitergebnisse, um klare Empfehlungen für den Einsatz der Verbundwerkstoffe aussprechen zu können [73].

Die am besten untersuchten Keramiken, zu denen mittlerweile viele klinische Daten für den Einsatz als Vollkronen oder auch als Brücken erhoben wurden, sind damit die Lithiumdisilikatkeramik und die Zirkonoxidkeramik [74]. Im Folgenden werden diese genauer beschrieben und es wird neben den Eigenschaften der Keramiken ebenfalls die Herstellung nach dem subtraktiven Fertigungsverfahren erläutert.

Die Vorstellung der Herstellung der beiden Keramikarten mithilfe der additiven Fertigungstechnik erfolgt in einem eigenen darauffolgenden Kapitel.

2.2.3 Lithiumdisilikatkeramik

Wie bereits erwähnt, nimmt die Lithiumdisilikatkeramik eine Sonderstellung unter den Silikatkeramiken ein, da sie mit einer Festigkeit von etwa 360 MPa deutlich stabiler ist als die gewöhnlichen Glaskeramiken. Durch das molare Verhältnis zwischen LiO_2 und SiO_2 in der Glasmatrix entstehen Lithiumdisilikat-Kristalle, die für die gesteigerten mechanischen Eigenschaften bei guter Ästhetik verantwortlich sind. Die erste Lithiumdisilikatkeramik wurde Ende der 1990er Jahre von Ivoclar Vivadent, mittlerweile nur noch Ivoclar genannt, mit deren Empress2-System auf den Markt gebracht und seitdem stetig angepasst. Deren Weiterentwicklungen IPS e.max Press bzw. CAD, die seit 2005 auf dem Markt sind, nehmen eine Vorreiterrolle ein [75].

Die Indikation der Lithiumdisilikatkeramik umfasst einen sehr großen Bereich. So ist sie für jegliche Restaurationen von Einzelzähnen zugelassen, beispielsweise für Frontzahn- oder okklusale Veneers (Table Tops), Inlays, Onlays, sowie für Teil- und Vollkronen. Auch dreigliedrige Brücken im Frontzahn- und im Prämolarenbereich, bis zum zweiten Prämolaren als endständiger Pfeiler, können aus Lithiumdisilikat angefertigt werden und überzeugen mit guten Überlebensraten [76-79]. Bei Brücken im Seitenzahnbereich muss der Verbinder mit einer Stärke mindestens 16 mm^2 allerdings stärker konstruiert werden als beispielsweise bei Metall oder Zirkonoxid [76, 80].

2.2.3.1 Subtraktive Herstellung von Lithiumdisilikat

Für die Herstellung von Restaurationen stehen eine Vielfalt an Rohlingen unterschiedlicher Farben und Transluzenz zur Auswahl. Marktführend sind die Rohlinge IPS e.max CAD von Ivoclar. Bei diesen bewährte es sich, die Lithiumdisilikatkeramik in einem Zustand zu bearbeiten, in dem sie noch nicht die vollständige Festigkeit besitzt. In diesem sogenannten Blauzustand besteht das Gefüge aus ca. 40vol% plättchenförmigen, sogenannten Lithium-Metasilikatkristallen, die eine Größe von 0,2 - 1,0 μm besitzen und in die Glasphase eingebettet sind [81, 82]. Dieser Zustand wird deshalb auch als teilkristalline oder Lithium-Metasilikatphase bezeichnet. CAD/CAM-Blöcke in diesem Zustand zeigen die typische bläulich-violette Farbe. Deren Festigkeit liegt lediglich bei etwa 130 MPa und der Materialabtrag ist relativ einfach. Dennoch muss er unter Wasserkühlung vorgenommen werden. In dem darauffolgenden ca. 20-minütigen Kristallisationsbrand bei bis zu 850°C wandelt sich das Lithium-Metasilikat schließlich in Lithiumdisilikat um. Während des Kristallisationsprozesses wird das kontrollierte Wachstum von Lithiumdisilikat-Kristallen induziert, inklusive einer Gefügeumwandlung, bei der sich die Kristalle räumlich ordnen. Das Gefüge besteht nun

aus ca. 70vol% feinkörnigen Lithiumdisilikatkristallen mit einer Größe von 1,5 - 2,0 μm , eingebettet in die Glasphase [82, 83]. Dabei kommt es außerdem zu einer Verdichtung des Materials und zu einer kaum messbaren Schrumpfung um 0,2%. Diese ist in der jeweiligen Software hinterlegt und wird beim Schleifprozess berücksichtigt. Erst durch die Gefügeumwandlung werden die endgültigen optischen und physikalischen Eigenschaften wie 360 ± 60 MPa Festigkeit laut Herstellerangaben erreicht [82].

Zur Nachbearbeitung stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die schnellste Variante ist es, die Restaurationen bereits vor dem Kristallisationsbrand mittels Maltechnik zu individualisieren. Aber auch nach dem Kristallisationsbrand können sie noch bemalt, mit einem Glanzbrand optimiert und sogar verblendet werden.

Grundsätzlich kann der gesamte Schleifprozess des Lithiumdisilikats natürlich auch in einem vollständig kristallisierten Zustand durchgeführt werden. Dabei kann es aber auf der einen Seite zu einer schnellen Abnutzung der Schleifkörper kommen und auf der anderen Seite ist die Gefahr höher, Schäden in der Keramik hervorzurufen.

2.2.3.2 Befestigung von Lithiumdisilikat

Restaurationen aus Lithiumdisilikat werden in der Regel adhäsiv befestigt, auch wenn die Festigkeit von ca. 360 MPa eine klassische Zementierung zuließe. Durch die adhäsive Befestigung kann nämlich nicht nur ein starker, dauerhafter Verbund erzielt werden, sondern es kann ebenfalls die Bruchfestigkeit des Lithiumdisilikats und des Zahns erhöht werden [84].

Die adhäsive Befestigung setzt das Schaffen einer rauen Oberfläche mit Mikrounregelmäßigkeiten voraus. Prinzipiell kann dies durch physikalische Behandlungen wie Sandstrahlen oder durch Schleifen mit Diamantschleifkörpern ermöglicht werden. Diese Verfahren, ebenso wie eine Laserbehandlung, können aber zu einem übermäßigen Materialverlust und einer ungleichmäßig verteilten Oberflächenmodifikation führen und die Biegefestigkeit verringern [85, 86]. Bei der Lithiumdisilikatkeramik handelt es sich, wie bei den anderen Silikatkeramiken auch, aufgrund des vorhandenen Siliziumdioxids um eine säureempfindliche Keramik. Der oberflächliche Glasanteil kann deshalb durch das Auftragen einer Fluorwasserstoffsäure, kurz Flusssäure (HF), selektiv aufgelöst werden, wodurch eine mikroretentive Oberfläche geschaffen wird [87, 88]. Auf dem dentalen Markt sind Ätzgele, die eine 5 bis 9,5%ige Flusssäure enthalten, erhältlich.

Aufgrund hervorragender Langzeitergebnisse bei sorgfältiger Durchführung ist das Ätzen mit Flusssäure somit für die gesamte Klasse der Glaskeramiken das am meisten

etablierte Verfahren [89, 90]. Es muss jedoch nach validierten Protokollen unter Berücksichtigung der Säurekonzentration und der Ätzzeit vorgenommen werden [91]. Für Lithiumdisilikat, insbesondere für IPS e.max CAD, wird vom Hersteller eine Flusssäurekonzentration von 5% und eine Ätzzeit von 20 Sekunden empfohlen. Der Grund für die kürzere Ätzzeit im Vergleich zu den 60 Sekunden bei Feldspat- und Leuzitkeramiken ist der geringere Glasanteil. Höhere Säurekonzentrationen von bis zu 9,5% bei 20-sekündiger Ätzung und längere Ätzzeiten mit 5%iger Flusssäure erwiesen sich bei Lithiumdisilikat als zu aggressiv und können nicht nur die Oberfläche, sondern auch die innere Mikrostruktur des Materials schädigen. Dies wirkt sich wiederum negativ auf die mechanische Belastbarkeit (Verringerung der Biegefestigkeit), den Verbund zum Zahn und den langfristigen Erfolg der Keramikrestorationen aus [92-94]. In Bezug auf die Parameter der Ätzung sind jedoch stets die Herstellerangaben zu beachten.

Neben der mikromechanischen Verzahnung sollte die adhäsive Bindung von Lithiumdisilikat, wie bei allen silikathaltigen Werkstoffen, durch das Auftragen eines Silans als Haftvermittler effizient verstärkt werden. Das Silan führt zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen der organischen Matrix des Befestigungskomposit und der anorganischen Keramik, indem starke Siloxanbindungen ausgebildet werden [95-98]. Die Adhäsion zwischen Befestigungskomposit und Keramik beruht somit sowohl auf mikromechanischen als auch auf chemischen Bindungsmechanismen.

Kürzlich wurde außerdem gezeigt, dass die Verwendung eines Silans in Kombination mit dem phosphatfunktionellen Monomer 10-Methacryloyloxydecyl-Dihydrogen-Phosphat (10-MDP) zu einer weiteren Verbesserung der Verbundfestigkeit führt [99, 100]. Das 10-MDP hat sich vor allem beim adhäsiven Einsetzen von Zirkonoxid etabliert und erzeugt unter anderem ein saures Milieu. Eine Kombination der beiden Haftvermittler ist in den meisten modernen Universalhaftvermittlern für Restaurationen enthalten, die entwickelt wurden, um Befestigungsprozesse zu vereinfachen.

Zusammengefasst kann für die adhäsive Befestigung einer Restauration aus Lithiumdisilikatkeramik, insbesondere für IPS e.max CAD, empfohlen werden, die Keramik mit 5%iger Flusssäure für 20 Sekunden zu ätzen, einen Haftvermittler mit Silan, ein Adhäsivsystem für Schmelz und Dentin und einen klassischen Befestigungskomposit zu verwenden [101]. Dabei ist sicherzustellen, dass die einzelnen Bestandteile aufeinander abgestimmt sind und bestenfalls vom gleichen Hersteller stammen. Vor allem bei geringen Schichtstärken sollte für ein ästhetisches Ergebnis auch die Farbe des Befestigungskomposit sorgfältig ausgewählt werden und es kann sogar ein rein lichthärtender Befestigungskomposit genutzt werden. Bei Restaurationen mit über 2 mm Schichtstärke oder bei schlechter Erreichbarkeit für die Lichthärtung sollte er für eine adäquate Polymerisation jedoch dualhärtend sein [102, 103].

2.2.4 Zirkonoxidkeramik

In der Zahnmedizin wird Zirkoniumdioxid bzw. Zirkonoxid in der Regel als vollkeramisches Material betrachtet, physikalisch-chemisch gesehen ist es aber ein Metalloxid mit keramischen Eigenschaften, das durch Polymorphie und Allotropie gekennzeichnet ist [74]. Tatsächlich existiert reines Zirkonoxid nämlich in drei verschiedenen kristallinen Konfigurationen in Abhängigkeit von der Temperatur mit jeweils unterschiedlichen optischen und mechanischen Eigenschaften (siehe Abbildung 4) [6, 65, 104]. Der Schmelzpunkt des Zirkonoxids liegt bei 2680°C und bis 2370°C tritt die kubische Phase auf. Von 2370°C bis 1170°C folgt die tetragonale Phase und unter 1170°C schließlich die monokline Phase, in der es auch bei Raumtemperatur vorliegt.

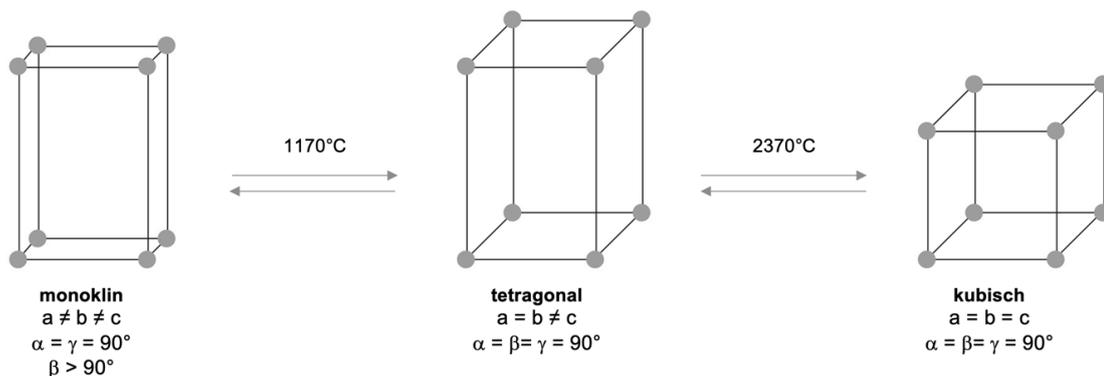


Abbildung 4 Temperaturabhängige Phasenumwandlung von Zirkonoxid

Bildvorlage: Quintessenz Verlag, modifiziert nach Stawarczyk et al. [104]

Die letzte Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase ist außerdem durch eine sprunghafte Volumenzunahme von 3% bis 5% charakterisiert und wird auch als martensitische Umwandlung bezeichnet [104, 105]. Die Herstellung von Sinterkeramiken aus reinem Zirkonoxid wird dadurch unmöglich, weil die Volumenvergrößerung zu hohen Spannungen und unerwünschten Rissbildungen im Keramikgefüge führt. Durch die Zugabe von Stabilisierungsoxiden und deren Einbau in das Kristallgefüge kann diese martensitische Umwandlung und die Volumenzunahme während des Abkühlens jedoch vermieden werden. Das meistgenutzte Oxid, um die tetragonale Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren, ist Yttriumoxid (Y_2O_3) [106].

Die Stabilisierung in der tetragonalen Phase führt zudem noch zu einer weiteren entscheidenden Eigenschaft des Zirkonoxids. Unter der Einwirkung mechanischer und/oder thermischer Spannungen kann die absorbierte Energie einen Teil der atomaren Bindungen seiner polykristallinen Struktur aufbrechen und diese stabilisierten tetragonalen Kristalle in die monokline Form umwandeln. Diese spontane und

irreversible Phasenumwandlung eines begrenzten Bereichs unter Belastung wird als „Phase Transformation Toughening“ (PTT) bezeichnet. Es kommt somit zu einer lokalen Volumenzunahme um bis zu 5%, wodurch erhebliche Druckspannungen im Material entstehen [65].

Diese PTT des Zirkonoxids stellt also eine Art einmalige Selbstreparaturfähigkeit dar und ermöglicht, dass die Ausbreitung von Mikrorissen und Frakturen im Material blockiert oder zumindest erschwert wird. Eine Zunahme der Bruchzähigkeit ist die Folge [106-108]. Im Vergleich zu anderen dentalen Keramiken zeichnet sich das Zirkonoxid außerdem durch höchste Biegefestigkeit sowie hohe Abrasions- und Korrosionsbeständigkeit aus [109].

Genau diese thermodynamische Metastabilität der tetragonalen Phasen ist aber ebenfalls die Grundlage für die Alterung von Zirkonoxid, die auch als Niedrigtemperaturdegradation bzw. in englisch als „Low Temperature Degradation“ (LTD) bezeichnet wird. Unter LTD versteht man die spontane Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase, die im Laufe der Zeit bei niedrigen Temperaturen in der Mundhöhle auftritt, ohne dass sie durch die lokale Spannung an der Spitze eines fortschreitenden Risses ausgelöst wird [110]. Insgesamt beruhen PTT und LTD damit auf demselben Phänomen und es ist klar, dass bei einem gealterten Zirkonoxid keine PTT mehr stattfinden kann. Die LTD kann zu Unregelmäßigkeiten der Oberfläche und zu potenziellen Mikrorissen führen. Beide Merkmale können direkte Auswirkungen auf die Verschlechterung der Funktionalität von Zirkonoxidrestorationen haben. So können sowohl die optischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Keramik herabgesetzt werden [111]. Es wird von einem Absinken der Biegefestigkeit um bis zu 30% berichtet, wobei der Anteil und die Lokalisierung des in die monokline Phase umgewandelten Zirkonoxids ausschlaggebend ist [112]. Zusätzlich kann aufgrund erhöhter Mikrorauigkeit des Zirkonoxids der Abrieb am natürlichen Antagonisten verstärkt sein. In den schwersten Fällen führt die LTD zu einem vorzeitigen Verlust der Zirkonoxidrestauration [105, 111].

Die LTD scheint im Zusammenhang mit Speichel und Sauerstoff zu stehen und vor allem unter vermehrter Zugbelastung aufzutreten. Zu den Parametern, die eine LTD offenbar beeinflussen, gehören die Dichte, die Korngröße und die Anteile des Yttrium- sowie Aluminiumoxids [110, 112]. Sie ist bis heute jedoch noch nicht vollständig verstanden und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen [113-115].

2.2.4.1 Generationen des Zirkonoxids

Für die Einteilung der Zirkonoxide nach Generationen ist es wichtig zu verstehen, dass die verschiedenen allotropen Zustände des Zirkonoxids unterschiedliche mechanische und optische Eigenschaften aufweisen, die in der Zahnmedizin auch unterschiedlich genutzt werden können. Dabei verhalten sich die lichteptischen Eigenschaften antiproportional zur Festigkeit. Je höher der kubische Anteil am Kristallgefüge ist, desto höher ist die Transluzenz, aber desto geringer ist die Festigkeit.

Das Zirkonoxid der ersten Generation wurde bereits vor über 15 Jahren entwickelt und hatte einen Anteil an Yttriumoxid von 3mol% [106]. Bei diesem Zirkonoxid ist die tetragonale Phase metastabil und kann somit als tetragonal teilstabilisiertes Zirkonoxid (3Y-TZP, tetragonal zirconia polycrystal) bezeichnet werden. Das konventionelle Zirkonoxid hatte zwar Festigkeitswerte von über 1000 MPa, dafür aber einen hohen Lichtbrechungsindex und einen sehr opaken Charakter. Durch die Veränderung beim Sinterverfahren wurde versucht, eine höhere Transluzenz zu erreichen, wodurch wiederum die Festigkeit sank [116]. Letztendlich setzte sich die erste Generation aus Zirkonoxid nicht durch.

Die zweite Generation des Zirkonoxids wurde 2012/2013 vorgestellt, bei der der Anteil des Yttriumoxids weiterhin 3mol% betrug. Dafür wurden aber die beigemengten Aluminiumoxidteilchen im Gefüge auf die Korngrenzen des Zirkonoxids umplatziert und deren Anzahl und Korngröße insgesamt von vorher ungefähr 0,25wt% auf 0,05wt% reduziert [106]. Hierdurch wurde eine höhere Transluzenz bei gleichzeitig hoher Langzeitstabilität und Festigkeit erreicht [117].

Da die optischen Eigenschaften der Zirkonoxide denen der Glaskeramiken noch weit unterlegen waren, wurde 2015 die dritte Generation entwickelt. Durch die Erhöhung des Anteils an Yttriumoxids auf 5mol% ist dieses 5Y-TZP-Zirkonoxid nicht nur in der tetragonalen Phase metastabil, sondern es beinhaltet zusätzlich auch einen Anteil der kubischen Phase von bis zu 53% [104, 118]. Daher wird bei dieser Generation von einem vollstabilisierten Zirkonoxid mit einem kubisch-tetragonalen Mischgefüge gesprochen. Die kubischen Kristallstrukturen sind isotroper als die tetragonalen, wodurch das einfallende Licht gleichmäßiger in alle Raumrichtungen abgestrahlt und die Transluzenz signifikant erhöht wird. Im Gegenzug sind die mechanischen Eigenschaften jedoch verringert und die Festigkeit liegt nur noch bei etwa 600 - 800 MPa [119]. Im direkten Vergleich mit der Lithiumdisilikatkeramik ist die dritte Generation des Zirkonoxids in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften zwar weiterhin überlegen, in Bezug auf die optischen Eigenschaften jedoch auch weiterhin unterlegen [120].

Einen Mittelweg stellt die vierte Generation aus dem Jahr 2017 dar. Bei dieser wurden die kubischen Anteile auf ca. 30% gesenkt und die tetragonalen wieder erhöht, indem dem Gefüge nur noch 4mol% Yttriumoxid zudosiert wurden [121, 122]. Auch diese Generation (4Y-TZP) gilt als vollstabilisiertes Zirkonoxid mit kubisch-tetragonalen Mischgefüge [119, 121].

Die Entwicklung des Zirkonoxids steht nicht still, sodass weitere Generationen zu erwarten sind. Beispielsweise gibt es Ansätze, fluoreszierende Partikel in das Zirkonoxid einzuarbeiten, um eine bessere Ästhetik zu erhalten [119].

Das Zirkonoxid ist derzeit auch die einzige Keramik, mit der Brückenversorgungen im Molarenbereich empfohlen werden. Im Zusammenhang mit Restaurationen aus Zirkonoxid gibt es aber bisher fast ausschließlich für die 3Y-TZP-Zirkonoxide, die aus Gründen der Ästhetik meist verblendet werden, Erfahrungsberichte [123-125]. Es müssen somit noch weitere Daten erhoben werden, ob durch die Einführung der neueren Generationen auch monolithische Restaurationen aus Zirkonoxid beispielsweise im Frontzahnbereich empfohlen werden können [126-128].

2.2.4.2 Subtraktive Herstellung von Zirkonoxid

Die Herstellung von Zirkonoxid ist sehr aufwendig und kann im Labor nicht nach den klassischen Press- und Gussverfahren vollzogen werden. Deshalb setzte sich das Zirkonoxid auch erst mit der Einführung der CAD/CAM-Verfahren durch, als die Restaurationen aus industriell gefertigten Blöcken, sogenannten Blanks, gefräst werden konnten. Prinzipiell kann die Formgebung in drei unterschiedlichen Zuständen, dem „Grünling-“, „Weißling-“ oder HIP-Zustand, des Zirkonoxids erfolgen.

Der Grünling bzw. Grünkörper ist ein aus Keramikpulver und Bindemitteln gepresster Rohling, der noch keiner Wärmebehandlung oder Vorsinterung unterzogen wurde. Dadurch ist der Rohling sehr weich, was eine einfache Bearbeitung ermöglicht. Die Gefahr einer Schädigung während des Fertigungsprozesses ist jedoch zu hoch, sodass keine Zirkonoxid-Grünlinge zur Verarbeitung mehr angeboten werden.

Weißlinge hingegen wurden bereits bei hohen Temperaturen vorgesintert, wodurch das Bindemittel ausgebrannt wurde und sich das Material durch diese Wärmebehandlung etwas verfestigte. Die Bearbeitung im Weißzustand erfolgt typischerweise mit Hartmetallfräsen ohne Wasserkühlung. Um die endgültige Härte und Festigkeit zu erreichen, muss die Restauration anschließend bei bis zu 1600°C gesintert werden. Die Sinterparameter variieren hierbei je nach Hersteller. Während des Sinterns schrumpfen die Objekte um 20% bis 30%. Dieser nachträgliche Sinterschwund muss von der

CAD/CAM-Einheit vor dem Fräsen einberechnet werden. Ein Nachteil ist, dass durch die geringe Eigenfestigkeit im Weißzustand dünne Schichtstärken wie beispielweise Kronenränder verstärkt bzw. etwas überkonturiert werden müssen, damit sie dem Schleifprozess standhalten. Die nun erforderliche Nachbearbeitung durch den Zahntechniker muss äußerst vorsichtig durchgeführt werden und nimmt zusätzlich Zeit in Anspruch.

Zirkonoxid kann außerdem im HIP-Zustand verarbeitet werden. Das bedeutet, dass das Zirkonoxid heißisostatisch gepresst (hot isostatic pressed) wurde und nun vollkommen gesintert beschliffen werden muss. Das Schleifen erfolgt mit Diamantwerkzeugen unter Wasserkühlung. So ist eine Bearbeitung im Endzustand möglich und ein nachträgliches langwieriges Sintern mit einem möglichen Sinterverzug wird vermieden. Im Vergleich erreicht das gehipte Zirkonoxid sogar die höchsten initialen Festigkeiten [129]. Die sehr lange Schleifdauer, der hohe Schleifkörperverschleiß und die Gefahr der Schädigung der Keramik stellen aber deutliche Nachteile dar, sodass die Bearbeitung im Weißzustand die am weitesten verbreitete Fertigungstechnik der Zirkonoxid-Rohlinge ist. Hier ist das Fräsen nämlich in kleineren kostengünstigeren Maschinen möglich und mit deutlich kürzeren Fräszeiten sowie mit geringerem Werkzeugverschleiß verbunden.

Klassischerweise wurde das Zirkonoxid der ersten und zweiten Generation als Gerüstmaterial und als eine metallfreie Alternative in der Kronen- und Brückenherstellung verwendet. Dabei besteht jedoch die Gefahr, dass die Verblendkeramik abplatzt, besser bekannt als Chipping [130]. Vor allem die Entwicklung der neueren Generationen führten zum vermehrten Einsatz des Zirkonoxids als monolithisches Restaurationsmaterial. Reines Zirkonoxid ist jedoch weiß opak und besitzt keine Glasanteile, wodurch sie weniger transluzent als Glaskeramik und ein Chamäleon-Effekt nur eingeschränkt möglich ist. Somit kommt der Farbgebung für optisch ansprechende Ergebnisse eine hohe Bedeutung zu. Aus diesem Grund steht auf dem Markt auch eine sehr große Auswahl an vorgefärbten Rohlingen zur Verfügung. Zudem können die Rohlinge sowohl nach dem Fräsen noch im Weißzustand mit Farblösungen als auch nach dem Sintern mit Malfarben individualisiert werden.

Neben polychromatischen Rohlingen mit einem fließenden Farbverlauf sind mittlerweile außerdem Multilayer-Blanks für ein natürlicheres Aussehen bei monolithischen Restaurationen verfügbar. Diese Multilayer-Blanks besitzen zusätzlich Abstufungen in der Transluzenz, was durch die Kombinationen mehrerer Zirkonoxid-Generationen möglich wird. Im inzisalen Bereich wird dafür ein Zirkonoxid mit einem hohen Anteil kubischer Phase (3. Generation) verwendet, während im zervikalen Bereich das 3Y- oder 4Y-TZP-Zirkonoxid (2. bzw. 4. Generation) eingesetzt wird.

Um die bestmöglichen optischen Ergebnisse zu erzielen, rückt auch immer mehr das Sintern in den Fokus, das entscheidenden Einfluss auf das Kristallgefüge und damit auf die mechanischen und optischen Eigenschaften nehmen kann. Zudem sind mittlerweile Speed-Sinteröfen erhältlich, die die Weißlinge innerhalb weniger Minuten statt über mehrere Stunden sintern können und die Patientenversorgung während einer Sitzung ermöglichen [131].

2.2.4.3 Befestigung von Zirkonoxid

Aufgrund der Abwesenheit von Siliziumdioxid und einer glasartigen Matrix kann Zirkonoxid im Gegensatz zu Glaskeramik nicht mit herkömmlichen Säureätztechniken konditioniert werden [132]. Demgegenüber ist es dafür bei präziser Passung grundsätzlich möglich, Zirkonoxid nach dem klassischen Verfahren mit einem Befestigungszement zu befestigen [133]. Dabei sollte aber keine primäre Friktion vorliegen, da durch diese Zugspannung auf der Innenseite Risse induziert werden können. Ist die Passung der Restauration jedoch nicht optimal oder sind die präparierten Zahnstümpfe zu konisch bzw. zu kurz oder wird ein minimalinvasives Konzept wie beispielsweise eine Klebebrücke angestrebt, muss in jedem Fall eine adhäsive Befestigung gewählt werden. Durch die adhäsive Befestigung entsteht außerdem ein kraftschlüssiger Verbund zwischen Zahn und Keramik. Dieser dichte Verbund reduziert die Gefahr von Mikroundichtigkeiten, sog. Microleakage, und somit die Kariesanfälligkeit [134]. Überdies stellte sich durch die adhäsive Befestigung eine signifikante Verbesserung der optischen und mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise der Bruchfestigkeit heraus [104, 133].

Es wird über verschiedene Möglichkeiten berichtet, Restaurationen aus Zirkonoxid für die adhäsive Eingliederung mit einem Befestigungskomposit vorzubereiten [101, 133]. Zunächst sollte die Oberflächenrauigkeit erhöht und ein Retentionsmuster geschaffen werden, wofür unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Darunter befinden sich beispielsweise (tribochemische) Strahl- und Laserablationsprozesse. Das Aufrauen mittels diamantierter Schleifkörper dagegen ist auch bei Zirkonoxid kontraindiziert aufgrund zu starker Schädigung der Keramik und auch Laserbehandlungen werden eher kritisch bewertet [135-137]. Darüber hinaus können aggressive Partikelstrahlprozesse mit Strahldrücken über 0,3 MPa (= 3 Bar) ebenfalls zu einer Schwächung der Keramik führen, wobei die vollstabilisierten Zirkonoxide empfindlicher reagieren [138, 139]. Aus diesem Grund werden mildere Strahldrücke bis zu 0,25 MPa, eine Partikelgröße von 50 µm und ein Abstand von 10 mm empfohlen, um die Rauigkeit der Oberfläche zu erhöhen ohne die Gefahr der Defektentstehung [140-142].

Ferner wird zwischen dem einfachen Korundstrahlen mit Aluminiumoxid und dem tribochemischen Silikatisierungsverfahren unterschieden, bei dem siliziumoxid-modifizierte Aluminiumoxidpartikel in einem zweischrittigen Verfahren auf die Oberfläche gestrahlt werden. Bei diesem Verfahren wird folglich eine Glasphase auf der Zirkonoxidoberfläche etabliert, um wiederum ein Silan als chemischen Haftvermittler verwenden zu können. Allerdings kann dieser Ansatz die Entstehung einer übermäßigen Keramikdicke bedingen, und der klinische Nutzen ist nach wie vor unklar [143].

Nachdem die Oberfläche modifiziert wurde, sollte sie anschließend mithilfe eines Haftvermittlers, aktiviert werden, der je nach Literatur und Hersteller auch sowohl als Adhäsivsystem als auch als Bond oder Primer bezeichnet wird [101].

Als solche Haftvermittler zwischen Keramik und Befestigungskomposit erwiesen sich diejenigen Substanzen als sehr effektiv, die das bereits erwähnte 10-MDP enthalten [144]. Bei 10-MDP handelt es sich um eine Organophosphatbindung, zusammengesetzt aus einer Phosphatgruppe sowie einer Methacrylatgruppe, die jeweils an den entgegengesetzten Enden einer Kohlenstoffkette aus zehn Kohlenstoffatomen gebunden vorliegen. Über die Bindung der Phosphatgruppe des 10-MDPs an das Zirkonoxid entsteht eine starke chemische Bindung, ohne dass vorher ein Silikatisierungsprozess notwendig ist [145-147].

Das 10-MDP ist außerdem neben Universaladhäsiven bereits einigen selbstadhäsiven Befestigungskompositen als Inhaltsstoff hinzugefügt, da es sowohl mit der Zahnhartsubstanz als auch mit der Keramik chemische Bindungen eingeht. Die selbstadhäsiven Befestigungskomposite gewinnen insbesondere für das Einsetzen von Zirkonoxid zunehmend an Einfluss, indem sie das Befestigungsprozedere vereinfachen und weniger techniksensitiv sind [148].

In Bezug auf hohe Verbundfestigkeiten stellen klassische dual- oder chemisch-härtende Befestigungskomposite aber nach wie vor die erste Wahl dar, solange die Anwendung eines Adhäsivsystems für den Zahn und die mechanische und chemische Oberflächenkonditionierung der Keramik sorgfältig durchgeführt werden [149].

In Summe kann für die Eingliederung einer Restauration aus Zirkonoxid also folgendes Protokoll empfohlen werden: Das Zirkonoxid sollte mild mit Aluminiumoxidpartikeln abgestrahlt und gereinigt werden, bevor ein Haftvermittler, der das Phosphatmonomer 10-MDP beinhaltet, auf das Zirkonoxid aufgetragen wird. Nachdem auch die Zahnhartsubstanz mit einem entsprechendem Adhäsivsystem konditioniert wurde, kann der Befestigungskomposit appliziert und die Zirkonoxid-Restauration eingesetzt werden [150]. Auch hier ist zu beachten, dass die einzelnen Materialien aufeinander abgestimmt sind. Die Herstellerangaben sind dabei stets zu beachten.

2.3 Additive Fertigung keramischer Werkstoffe

2.3.1 Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) Technologie

Mittlerweile gibt es mehrere Ansätze, Keramik additiv zu fertigen, wovon jedoch noch keiner im Alltag der Zahnarztpraxis zum Einsatz kommt. Der am weitesten fortgeschrittene Ansatz zur additiven Fertigung von Keramik ist das patentierte LCM-Verfahren der Firma Lithoz (Wien, Österreich) [151, 152]. Das Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) basiert auf der bereits vorgestellten Digital Light Processing (DLP)-Technik [10].

Dieses Verfahren wird von der Firma Lithoz bereits auch in der Medizin genutzt, um aus Materialien wie Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat beispielsweise Knochenersatz für jeden Patienten individuell additiv zu fertigen. Dieses Verfahren ermöglicht nämlich die Herstellung miteinander verbundener Gerüste festgelegter Geometrie und Porengröße, was beispielsweise eine gute Osseointegration und das Einwachsen von Knochen aus dem angrenzenden Gewebe erleichtert [153].

Es konnte ebenfalls bereits für Aluminiumoxid, Zirkonoxid und bioaktive Gläser gezeigt werden, dass sich mit Hilfe des LCM-Verfahrens keramische Strukturen mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften wie mit herkömmlichen Fertigungstechnologien herstellen lassen [154-158].

2.3.1.1 Vorgehensweise beim LCM-Verfahren

Gemäß dem DLP-Verfahren wird eine photosensitive Suspension selektiv ausgehärtet, um das gewünschte Objekt Schicht für Schicht aufzubauen. Diese Suspension beinhaltet neben dem obligatorischen Zusatz an organischer Matrix, der unter UV-Licht polymerisiert, einen hohen Füllstoffgehalt an keramischen Partikeln. Das führt zu einer hohen Viskosität des sog. keramischen Schlickers. Mit der Photopolymerisierung des Kunststoffanteils des Schlickers wird ein Netzwerk ausgebildet, das als Bindeglied der Keramikpartikel dient. Das gewünschte Objekt wird so schichtweise aus diesem Schlicker gefertigt. Nach dem Herstellungsprozess bestehen die gefertigten Objekte folglich aus einem Kunststoffgerüst, in das Keramikpartikel eingebunden sind. Sie werden als „Grünlinge“ bzw. „Grünkörper“ bezeichnet.

Im Anschluss daran müssen die Oberflächen von überschüssigem unpolymersierten Material befreit werden, indem die Objekte mit Druckluft und geeigneten Lösungsmitteln gereinigt werden, ohne dabei die ausgehärtete Struktur zu beschädigen.

Der nächste Schritt wird Entbindern genannt, da nun das organische Bindemittel, der Kunststoff, im Fall von Zirkonoxid in einem mehrstündigen thermischen Verfahren bei bis zu 1100°C rückstandslos entfernt wird. Während des Entbinderungsprozesses diffundieren die gasförmigen Zersetzungsprodukte der organischen Bestandteile aus dem Objekt heraus. Um dabei eine Rissbildung zu vermeiden, muss das Entbindern sehr langsam und schonend erfolgen [159]. Die Dauer hängt insbesondere von der Wandstärke des Objekts ab. Infolgedessen entsteht der „Weißling“ bzw. „Weißkörper“, der kein Bindemittel, sondern bereits erste feste Sinterbrücken enthält, die ein Zerfallen des Objekts verhindern und eine erste Bearbeitung und Farbgebung ermöglichen [151].

Um die Weißkörper aus Zirkonoxid individuell einzufärben, kann auf der einen Seite das gesamte Objekt in eine Farblösung getaucht werden oder auf der anderen Seite eine individuelle Bemalung mit Pinsel und Malfarben vorgenommen werden. Auch eine Kombination der beiden Methoden ist möglich. Es sei erwähnt, dass die Farbgebung ebenfalls durch einen Zusatz an Farbpartikeln in die ursprüngliche Suspension vorgenommen werden kann.

Sobald die Farbe vollständig getrocknet ist, werden die Objekte über mehrere Stunden gesintert. Die Sintertemperatur des 3Y-TZP-Zirkonoxids von Lithoz beträgt bis zu 1600°C [151]. Daneben ist es ebenfalls möglich, das Entbindern und Sintern in einem speziellen thermischen Verfahren ohne Unterbrechung durchzuführen. Während der gesamten thermischen Behandlung kommt es zu einer Verdichtung des Materials und das Objekt schrumpft um bis zu 30% [160]. Diese Schrumpfung muss in der Software für die additive Herstellung einberechnet werden. Abschließend können die Objekte weiter individualisiert werden, indem ein Glanzbrand aufgetragen wird oder sie bemalt bzw. verblendet werden.

Diese Vorgehensweise ermöglicht es, reproduzierbar hochdichte (> 99% relative Dichte) Keramikobjekte mittels LCM-Verfahren zu erhalten, die den außerordentlichen Anforderungen an die damit verbundenen mechanischen und optischen Eigenschaften von Zahnrestorationen entsprechen [160]. Die hohe Dichte der gesinterten Objekte deutet außerdem auf eine geringe Porosität und defektfreie Struktur hin.

Für jede Keramikart ändern sich selbstverständlich die Parameter der thermischen Nachbehandlung, indem die Temperatur und die Zeit individuell angepasst werden müssen. Für Lithiumdisilikat liegen die Temperaturen mit etwa 400°C während des Entbinderns bzw. mit bis zu 850°C während des Sinterns deutlich niedriger als bei Zirkonoxid [161]. Es wird von einer Dauer von 1100 Minuten (Entbindern) bzw. 90 Minuten (Sintern) berichtet [160]. Zudem hat die Temperatur des Sinterplateaus einen signifikanten Einfluss auf die Kristallbildung und damit auf die Transluzenz-

eigenschaften des Lithiumdisilikats und muss deshalb optimal eingestellt werden [54]. Ein individuelles Einfärben des Lithiumdisilikats sollte erst nach Abschluss des Sinterns stattfinden und nicht im Weißzustand. Eine Farbgebung erfolgt dann mittels Bemalung und anschließendem Glanzbrand.

Es ist außerdem zu beachten, dass die Objekte nach der additiven Fertigung und vor der thermischen Nachbehandlung keiner mechanischen Belastung oder gar weiterer Formgebung ausgesetzt werden sollten, um Objekte mit den genauen Abmessungen und frei von Mängeln zu erhalten. Auch die Stützstrukturen sollten erst nach dem Sintern entfernt werden, um Beschädigungen zu vermeiden. Darüber hinaus können die Stützstrukturen auch vor Verformungen während der Sinterschrumpfung schützen [161].

Für den medizinischen Einsatz hat Lithoz den 3D-Drucker CeraFab System S65 Medical entwickelt. Die Auflösung seines Lichtprojektors (DMD-Chips) beträgt 2560 x 1600 Pixel. Mit einer speziellen Optik wird so eine Auflösung in der x/y-Ebene von ca. 40 µm möglich. Die Auflösung in der z-Achse bzw. die Dicke der einzelnen Schichten kann zwischen 10 und 100 µm bei einer Geschwindigkeit von bis zu 150 Schichten pro Stunde betragen. Es steht eine 102 mm x 64 mm große Fläche auf der Bauplatzform zur Verfügung und es können theoretisch bis zu 32 mm hohe Objekte gefertigt werden.

2.3.1.2 Zusammensetzung der Keramischlicker

Die größte Bedeutung beim LCM-Verfahren kommt der photosensitiven Suspension, dem Keramischlicker, zu. Sie besteht aus einem Lösungsmittel, Monomer, Photoinitiatoren, Absorbern, Dispersionsmittel und einem großen Anteil an Keramikfüllkörpern.

Eine typische Zusammensetzung der Suspension ist in Tabelle 1 aufgeführt [154, 162].

Tabelle 1 Zusammensetzung einer photosensitiven Suspension zur additiven Fertigung von Keramik

Bestandteil	Masseanteil (%)
Lösungsmittel	10 - 20
Monomer	10 - 20
Photoinitiator	< 0,5
Absorber	< 0,1
Dispersionsmittel	< 5
Keramikfüllkörper	60 - 80

Die einzelnen Komponenten müssen genau aufeinander abgestimmt sein, da schon eine kleine Änderung einen gravierenden negativen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben kann.

Der Ausgangspunkt für die Herstellung des Keramikschlickers sind selbstverständlich die Keramikfüllkörper. Die Menge des Feststoffanteils, die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Form der Pulverpartikel sowie die chemische Zusammensetzung sind alles Faktoren, die bei der Entwicklung einer Rezeptur bewertet werden müssen.

Ein hoher Füllkörperanteil ist elementar, um eine Verformung und Rissbildung während der thermischen Behandlung und der damit einhergehenden Schrumpfung zu vermeiden. Bei größerem Füllkörperanteil ist nämlich die Schrumpfung geringer und Objekte hoher Dichte sind möglich. Aus diesem Grund sollte er mindestens um die 60wt% betragen [163], wobei bis zu 80wt% empfohlen werden [157]. Somit erreichen die Füllkörper etwa 50vol% in den Keramikschlickern [154, 157, 161].

Die Menge des Feststoffanteils, die Partikelgröße und die Partikelform bestimmen jedoch auch hauptsächlich das rheologische Verhalten der Suspension. Die Viskosität steigt beispielsweise mit zunehmender Feststoffbeladung und mit dem Abweichen von einer kugelförmigen Partikelform [164].

Aufgrund der hohen Füllkörperkonzentration muss die chemische Zusammensetzung des Schlickers an eine Strategie zur Stabilisierung gegen Agglomeration und Sedimentation angepasst werden. In den meisten Fällen handelt es sich bei keramischen Suspensionen um lyophobe Kolloide und die gegenseitige Anziehung der keramischen Teilchen führt zu einer schnellen Agglomeration [165, 166]. Das Ziel des beigemengten Dispersionsmittels ist es daher, die Suspension zu stabilisieren, indem die gegenseitigen Anziehungskräfte der Keramikfüller durch gezielte Einführung von Abstoßungskräften überwunden werden. Dadurch soll eine höhere Homogenität des Schlickers und des zu fertigenden Objekts gewährleistet werden.

Der Zusatz eines thixotropen Additivs kann ebenfalls als Instrument in Betracht gezogen werden, um Sedimentation zu verhindern und gleichzeitig eine gute Verarbeitbarkeit zu ermöglichen [167].

Da der grundlegende Mechanismus für die Schichterzeugung beim LCM-Verfahren auf der Photopolymerisation von Monomeren beruht, müssen selbstverständlich auch Monomere und Photoinitiatoren in der Suspension enthalten sein. Das UV-Licht liefert eine bestimmte Menge an Photonen, die von dem Photoinitiator absorbiert werden, der nun in freie Radikale zerfällt. Diese wiederum sind der Ausgangspunkt für die Kettenreaktion der Polymerisation. Dabei müssen die Wellenlänge der Lichtquelle und die Photoinitiatoren optimal aufeinander abgestimmt sein.

Es wurde bereits erläutert, dass die Oberflächenqualität und Formgebung des Objekts maßgeblich von der Auflösung in der z-Achse, also der Dicke einer Schicht, bestimmt wird. Aus diesem Grund sollte die Aushärtungstiefe in der gleichen Größenordnung der Schichtdicke liegen und mit Schlicker gefüllte Überhänge nicht unerwünscht ausgehärtet werden. Gleichzeitig muss dabei aber noch eine ausreichende Haftung zwischen der neuen und der vorherigen Schicht (interlaminare Verklebung) gewährleistet sein. Entscheidend für die Schichtdicke ist einerseits der Brechungsindex der Suspension und die Eindringtiefe des Lichts, sowie andererseits die Dauer und Intensität der Belichtung. Die Schichtstärke kann außerdem durch die Beimengung lichtabsorbierender Partikel beeinflusst werden [168]. Absorber sind chemische Substanzen, die im Idealfall gegenüber der Polymerisation inert sind und durch die Absorption von Photonen die Eindringtiefe des Lichts in das Material verringern. Die Absorber sind somit für Erzeugung geringer Schichtstärken unverzichtbar, da durch eine reine Verringerung der Belichtung und ohne Absorber zwar dünne Schichten erzeugt werden könnten, diese aber nur eine unzureichende mechanische Stabilität besitzen und leicht reißen würden [168]. Die Wellenlänge des Lichts und die Absorber müssen aufeinander abgestimmt sein, um diese Eigenschaft effektiv nutzen zu können.

All die genannten Substanzen sind in einem Lösungsmittel vermengt. Dieses hat zur Aufgabe, die einzelnen Bestandteile zu lösen und die Viskosität der Suspension zu verringern. Außerdem soll es den Entbinderungsprozess unterstützen [162].

Zusammengefasst sind die photosensitiven Suspensionen zur additiven Fertigung von Keramik sehr visköse Schlicker, bei denen ein Kompromiss zwischen einem hohen Trockensubstanzgehalt und der Viskosität gefunden werden muss. Die Suspensionen müssen zudem überaus homogen und stabil in Bezug auf die Sedimentation des Füllstoffs sein, damit eine ordnungsgemäße Verarbeitbarkeit nach dem Verfahren der Wannepolymerisation gewährleistet werden kann. Zur Anpassung der Viskosität können die Schlicker für den Herstellungsprozess zusätzlich auf bis zu 60°C erwärmt werden [160].

Außerdem kann ein spezielles Wiederbeschichtungssystem in der Fertigungseinheit zum Einsatz kommen. Dieses beschleunigt den Fertigungsprozess und stellt sicher, dass nach der Polymerisation einer Schicht die Wanne wieder gleichmäßig mit unpolymerisiertem Schlicker bedeckt ist, bevor die Bauplattform erneut bis zum Boden der Wanne gesenkt wird. Im CeraFab S65 Medical von Lithoz findet beispielsweise ein Abstreifer in Kombination mit einer rotierenden Wanne Verwendung, der vor jeder Aushärtungssequenz den Schlicker gleichmäßig verteilt.

Für die Herstellung von Zirkonoxid ist mit dem LithaCon 3Y 210 bereits ein Keramikslicker von Lithoz auf dem Markt verfügbar, bei dem der Anteil keramischer Füllkörper 48vol% beträgt [169]. Mit diesem lässt sich ein Zirkonoxid der zweiten Generation mit 3mol% Yttriumoxidanteil herstellen.

Dagegen ist der Keramikslicker für die additive Fertigung von Lithiumdisilikat noch nicht im Handel erhältlich und bisher auf einzelne Fallstudien beschränkt. Bei diesem beträgt der Anteil keramischer Füllkörper 45vol% [170].

Die beiden hier genannten keramischen Suspensionen wurden auch für die Herstellung des Lithiumdisilikats bzw. des Zirkonoxids, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, verwendet.

2.3.1.3 Vor- und Nachteile des LCM-Verfahrens

Es wurde deutlich, dass die additive Fertigung bereits einige Vorteile mit sich bringt. Besonders attraktiv ist die exakte Wiedergabe scharfkantiger Kronenränder und die Nachbildung von Kauflächen mit natürlichen Fissuren [16]. So wurde bei additiv hergestellten Restaurationen sogar eine bessere Passung als bei subtraktiv gefertigten Restaurationen festgestellt [171], da die Formgebung nicht durch die Geometrien der Schleifkörper limitiert ist. Ein weiterer Vorteil ist, wie bei allen additiven Verfahren, der geringe Materialverbrauch, weil kaum Material verworfen werden muss.

Mit spezieller Technik ist sogar schon jetzt nach dem Prinzip der Stereolithographie bzw. der DLP-Technik die Herstellung von Objekten umsetzbar, die aus mehreren Farben und Materialien bestehen, wodurch völlig neue Möglichkeiten eröffnet werden. Lithoz entwickelte in dieser Hinsicht den 3D-Drucker CeraFab Multi 2M30. Dieses innovative System besteht aus zwei der rotierenden Materialwannen, zwischen denen während des Fertigungsprozesses gewechselt werden kann. Es umfasst zudem einen vollautomatischen Reinigungsschritt, um eine Kreuzkontamination beim Materialwechsel zu vermeiden und um die Geschwindigkeit, Genauigkeit und Effektivität eines sauberen Materialwechsels zu verbessern. So ist es mit der zugehörigen Software möglich, mehrere Materialien sowohl zwischen als auch innerhalb von einzelnen Schichten zu kombinieren und komplexe Multimaterial-Strukturen herzustellen. Die additive Herstellung von Restaurationen aus Verbundwerkstoffen wie beispielsweise Hybridkeramik scheint dadurch möglich zu werden [152]. Genauso können damit unterschiedliche Keramikarten oder -generationen kombiniert werden. Die Entwicklung in dieser Hinsicht schreitet sehr schnell voran.

Aufgrund der Tatsache, dass mehrere Objekte gleichzeitig nebeneinander hergestellt werden können, kann die Produktion außerdem allgemein als schnell angesehen werden. Wie eingangs erwähnt, ist nur die Höhe (z-Achse) des höchsten Objekts für die Produktionszeit ausschlaggebend und nicht die horizontale Ausdehnung eines oder mehrerer Objekte auf der Bauplattform. Zum Beispiel dauerte der schichtweise Fertigungsprozess einer vollanatomischen Seitenzahnkrone aus Zirkonoxid (LithaCon 3Y 210) im 3D-Drucker CeraFab S65 Medical von Lithoz etwa 7 Stunden. Dafür kann jedoch bei identischer Fertigungsdauer eine Vielzahl an Restaurationen gleichzeitig gedruckt werden. Auf die Bauplattform des S65 Medical können beispielsweise bis zu 50 Einzelzahnkronen platziert und gemeinsam gefertigt werden [172].

Für den Einsatz bei einer Chairside-Behandlung, bei der die Präparation und das Einsetzen der Restauration in einer Sitzung erfolgen soll, dauert der gesamte Fertigungsprozess jedoch noch zu lange. Dafür müssen die Keramikschricker angepasst und darüber hinaus Speed-Sinteröfen entwickelt werden. Die thermische Nachbehandlung hat nämlich einen sehr großen Einfluss auf die gesamte Herstellungsgeschwindigkeit im Rahmen der additiven Fertigung von Keramik. Um hierbei Einschränkungen zu überwinden, müssen also schnellere Verfahren entwickelt werden. Bei der subtraktiven Verarbeitung von Zirkonoxidkeramik werden Speed-Sinteröfen beispielsweise schon eingesetzt und ermöglichen eine Sinterung von Zirkonoxid in weniger als einer Stunde. Eine Technik, die bereits untersucht wird, ist das Entbindern und Sintern unter dem Einsatz von Mikrowellen, wodurch bis zu 30% der gesamten Produktionszeit gespart werden können [173].

Als weiterer Nachteil ist vor allem die Schrumpfung zu nennen. Durch die Konstruktion geeigneter Stützstrukturen, die nach der schichtweisen Fertigung nicht entfernt werden, kann diese Sinterschrumpfung jedoch, wie bereits erwähnt, positiv beeinflusst und eine anisotrope Schrumpfung verhindert werden [161]. Diesbezüglich sind jedoch noch weitere Studien notwendig [157].

Ferner ist nicht auszuschließen, dass eine Anisotropie, die aufgrund des schichtweisen Aufbaus der Objekte verfahrenstypisch bei der additiven Fertigung auftritt, auch die additiven Herstellung von Keramik beeinflusst und negative Auswirkungen auf deren mechanischen Eigenschaften hat [158, 174]. In dieser Hinsicht sollten ebenfalls weitere Untersuchungen stattfinden.

2.3.2 Weitere Ansätze

Neben der DLP-Technik ist es auch mit anderen Techniken der additiven Verfahren möglich, Keramik additiv zu fertigen. Zu Beginn wurden die Techniken der Stereolithografie, der Powder bed Fusion, des Binder Jettings, des Material Jettings und der Material Extrusion vorgestellt. Mit all diesen Verfahren ist die additive Fertigung von Keramik möglich [175-177].

Das Prinzip der Keramikherstellung ist bei all den genannten Verfahren das Gleiche: Durch einen schichtweisen Materialauftrag entstehen dreidimensionale Grünkörper. Die Fertigungsdauer hängt dabei stark von der Schichtdicke ab und die Grünkörper müssen anschließend weiterverarbeitet werden. Diese Nachbehandlung besteht aus der Reinigung, gefolgt von einem Wärmebehandlungsprozess mit Entbindern und Sintern, wodurch letztendlich die Keramik-Endprodukte entstehen.

Das einzige Verfahren, das theoretisch die Keramikherstellung ohne den Umweg über einen Grünkörper erlaubt, ist das Selektive Lasersintern. Für dieses gibt es zwei Hauptansätze bei der Keramikherstellung. Bei der direkten Technik werden die Keramikpartikel vollständig verschmolzen, um das endgültige Sinterobjekt zu erhalten. Bei der indirekten Technik wird dagegen ein polymeres Bindemittel für die Verschmelzung der Keramikpartikel verwendet [177]. Aufgrund der hohen Sintertemperaturen ist es jedoch schwierig, keramische Objekte höchster Dichte mithilfe der direkten Technik herzustellen. Folglich wird häufiger auf die indirekte Technik zurückgegriffen, bei der ebenfalls zunächst ein Grünkörper erzeugt wird [178]. Dieser wird analog zu den anderen additiven Verfahren anschließend entbindert und gesintert.

All die vorgestellten additiven Verfahren sind in der Praxis zwar bewährt, sie kamen jedoch bisher vor allem zur additiven Fertigung von Kunststoffen zum Einsatz. Die Herstellung der Schlicker oder Pulver sowie Bindemittel ist somit bei allen Verfahren von größter Bedeutung und der entscheidende Punkt, um Keramik additiv fertigen zu können. Die Materialeigenschaften der Schlicker bzw. Pulver beeinflussen nämlich nicht nur den Druckprozess, sondern auch die thermische Nachbehandlung, die für die Qualität der Endprodukte entscheidend ist [171, 173].

Jede dieser Technologien ist außerdem mit einer Reihe spezifischer Verarbeitungsparameter, auf die bei der Herstellung von Dentalkeramik besonders geachtet werden muss, und mit eigenen Stärken und Schwächen verbunden [177]. In Bezug auf die Verarbeitung mehrerer Farben und Materialien scheint beispielsweise das Materialjetting die prädestinierteste Methode zu sein [21, 176].

Insgesamt zeigen aktuelle Studien das vielversprechende Potenzial der additiven Fertigung und mehrere Technologien sind bereits für die Herstellung von Dentalkeramik validiert. Dabei schreitet die Entwicklung sehr schnell voran. Es sind jedoch weitere Forschungsergebnisse notwendig, um beurteilen zu können, welche Methode die meisten Vorteile zur Herstellung von Keramikrestorationen mit sich bringt.

3 Zielsetzung

Das Ziel der Studie war es, die Verbundfestigkeit, von additiv sowie subtraktiv hergestellter Lithiumdisilikat- sowie Zirkonoxidkeramik zu ermitteln und miteinander zu vergleichen. Hierbei wurde der Fokus auf die Fertigungsmethode gerichtet. Es wurde untersucht, ob die additive oder die subtraktive Herstellungsart die Verbundfestigkeit beeinflusst, und ob dieser Einfluss nur für eine oder für beide Keramikarten gilt.

Als erster Versuch wurde ein Mikrozugversuch, der noch einmal in zwei Teilversuche unterteilt werden kann, durchgeführt, um die Verbundfestigkeit der Keramiken beurteilen zu können. Zunächst wurde der Verbund jeder verwendeten Keramik an einer Keramik derselben Art untersucht. Daran anschließend wurde ein Mikrozugversuch umgesetzt, bei dem die Verbundfestigkeit der Keramiken an gesundes Dentin extrahierter humaner Zähne bestimmt wurde.

Als Erklärung für möglicherweise differierende Verbundfestigkeiten wurde als zweiter Versuch eine Oberflächenanalyse der Keramiken durchgeführt. In Anlehnung an das Vorgehen beim adhäsiven Einsetzen von Keramikrestorationen in der Praxis wurden die Oberflächen jeder Keramikart nicht poliert und es wurden jeweils sowohl unbehandelte als auch behandelte, also geätzte bzw. sandgestrahlte, Oberflächen beleuchtet. Die Untersuchung der Oberflächen erfolgte quantitativ und qualitativ. Aufnahmen, die mithilfe eines Raster-Elektronenmikroskops (REM) erstellt wurden, wurden betrachtet und miteinander verglichen und zusätzlich wurden Werte für die Oberflächenrauigkeit ermittelt.

Die festgelegten Nullhypothesen bezüglich der Verbundfestigkeit und der Oberflächencharakteristik lauteten:

H0: Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen additiv und subtraktiv hergestellter Keramik

H1: Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidkeramik

Bei der untergeordneten Nullhypothese H1 wurde, wie bereits erklärt, untersucht, ob die Herstellungsart bei beiden Keramiken einen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit und die Oberflächencharakteristik nahm. Gleichzeitig wurden die Ergebnisse auch unabhängig von der Herstellungsart und stattdessen in Abhängigkeit von der Keramikart betrachtet und eingeordnet.

4 Material und Methoden

4.1 Überblick über die untersuchten Keramiken

Es wurden vier unterschiedliche Keramiken untersucht: Additiv hergestelltes Lithiumdisilikat, subtraktiv hergestelltes Lithiumdisilikat, additiv hergestelltes Zirkonoxid und subtraktiv hergestelltes Zirkonoxid (siehe Abbildung 5).

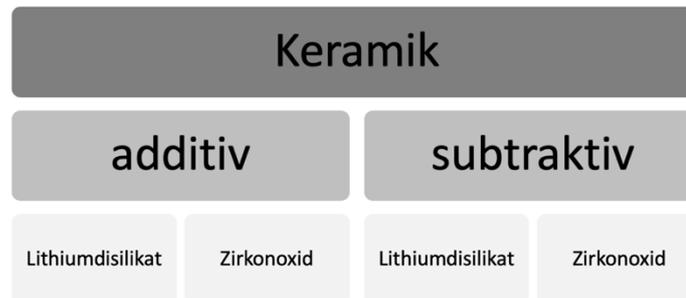


Abbildung 5 Übersicht über die untersuchten Keramikarten

Die additiv hergestellten Keramiken wurden von der Firma Lithoz (Wien, Österreich) mit der erklärten LCM-Technologie additiv gefertigt und zur Verfügung gestellt. Das Zirkonoxid war bereits auf dem Markt verfügbar. Dagegen handelte es sich bei der Lithiumdisilikatkeramik um ein experimentelles Material, das sich noch in der Testphase befand.

Diese beiden Keramiken wurden mit etablierten subtraktiv hergestellten Keramiken verglichen, die im klinischen Alltag häufig zum Einsatz kommen (siehe Abbildung 6).

Als Lithiumdisilikatkeramik wurde IPS E.max CAD LT (Ivoclar) und als Zirkonoxid Katana Zirconia HTML PLUS (Kuraray Noritake, Tokio, Japan) verwendet. Sowohl beim Zirkonoxid von Lithoz, als auch bei Katana Zirconia HTML PLUS handelte es sich jeweils um ein Zirkonoxid mit einem Anteil an Yttriumoxid von 3mol%. Sie konnten somit beide in die zweite Generation der Zirkonoxide eingeordnet werden.



(a) Additive Lithiumdisilikatkeramik



(b) Additive Zirkonoxidkeramik

(c) Subtraktive Lithiumdisilikatkeramik
IPS e.max CAD Blöcke im vorkristallisierten Zustand („Blauzustand“)
LOT: Y04954(d) Subtraktive Zirkonoxidkeramik
Katana Zirconia HTML PLUS Ronde im Weißling-Zustand
LOT: EGLGB**Abbildung 6** Verwendete Materialien

4.2 Herstellung der verschiedenen Keramiken

Aus den Keramiken wurden für die Versuche Körper in der Form eines Stäbchens (siehe Abbildung 7) mit einer quadratischen Fläche mit 2 mm x 2 mm Kantenlänge und einer ungefähren Länge von 10 mm hergestellt. Insgesamt wurden 60 Stäbchen pro Keramikart benötigt.



Abbildung 7 3D-Modell eines Stäbchens

4.2.1 Additive Fertigung der Keramikstäbchen

Die additive Fertigung von Keramik ist, wie erläutert, eine neuartige Methode, um Keramik nach der LCM-Technologie herzustellen. Bislang bieten dies nur sehr wenige Firmen an. Deshalb wurden die Keramikstäbchen der additiven Gruppe von der österreichischen Firma Lithoz, die auf die Entwicklung und Fertigung von Hochleistungskeramik mit additiven Verfahren spezialisiert ist, hergestellt. Eine STL-Datei der Stäbchen mit den exakten Abmessungen wurde entworfen und in der firmeneigenen Software ‚Lithoz CeraFab Control‘ virtuell auf der Bauplattform der Fertigungseinheit positioniert. Eine Konstruktion von Stützstrukturen war nicht notwendig, da die Stäbchen mit der 4 mm² großen Fläche direkt auf der Plattform platziert werden konnten und keine Überhänge bestanden. Der verwendete 3D-Drucker war der CeraFab S65 Medical. Die Informationen zum Drucker sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Technische Eigenschaften des CeraFab S65 Medical

Technische Eigenschaften	CeraFab System S65 Medical
Laterale Auflösung	40 µm
Bauraumgröße (X, Y, Z)	102 × 64 × 320 mm
Schichtdicke	10 – 100 µm
Anzahl der Pixel (X, Y)	2560 × 1600 - WQXGA
Datenformat	.stl
Baugeschwindigkeit	bis zu 150 Schichten pro Stunde
Maschinengröße (L × W × H)	1 Fertigungszelle inkl. Steuerungseinheit (L × W × H): 1,05 × 0,85 × 1,78 m
Gewicht	ca. 400 kg



Abbildung 8
CeraFab S65 Medical

4.2.2 Herstellung additiver Lithiumdisilikatkeramik

Die Stäbchen aus Lithiumdisilikat wurden aus dem experimentellen firmeneigenen Lithiumdisilikat-Schlicker von Lithoz additiv gefertigt. Der Schlicker war uneingefärbt und der Anteil an Füllkörpern betrug 45vol%. Dabei wurden die Stäbchen verfahrenstypisch schichtweise aufgebaut. Insgesamt wurden 540 Schichten mit einer Dicke von 25 µm gedruckt, wobei jede Schicht 36 Sekunden benötigte. Dies führte zu einer Gesamtdauer des Drucks von 5,4 Stunden. Aufgrund der einberechneten Schrumpfung während der thermischen Nachbehandlung betrug die Höhe der Stäbchen direkt nach dem Druck ca. 13 mm. Anschließend wurden die Stäbchen mithilfe von Druckluft und Lösungsmittel (LithaSol 20, Lithoz) von überschüssigem unpolymersiertem Material befreit.

Daran schloss sich die thermische Nachbehandlung an. Zuerst wurden die Stäbchen im Grünling-Zustand in einem Brennofen (Nabertherm L40; Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) auf 430°C erhitzt und über eine Dauer von 6,5 Stunden entbindert. Im nächsten Schritt wurden die Stäbchen, die sich nun im Weißling-Zustand befanden, mithilfe des Brenn- und Kristallisationsofens Programat CS3 (Ivoclar) bei bis zu 900°C und bei einer Haltezeit von einer Sekunde in den Endzustand überführt und gesintert. Durch die thermische Nachbehandlung fand eine Schrumpfung um den ungefähren Faktor 1,30 statt und die Stäbchen erreichten die exakten Abmessungen von 2 mm x 2 mm x 10 mm (L x B x H).

Während des Herstellungsprozesses wurden die Stäbchen weder eingefärbt, noch wurden sie nach dem Sintern weiterbearbeitet. Die Stäbchen wurden von der Firma Lithoz somit bereits vollständig gefertigt und in sofort verwendbarem Zustand zur Verfügung gestellt. Die Stäbchen wurden bei 200-facher Vergrößerung visuell unter dem Lichtmikroskop untersucht, es war jedoch keine weitere Bearbeitung mehr notwendig.

4.2.3 Herstellung additiver Zirkonoxidkeramik

Ebenso wie die additive Lithiumdisilikatkeramik wurden die Prüfkörper aus Zirkonoxid in Stäbchenform von der Firma Lithoz mithilfe der firmeneigenen Fertigungseinheit CeraFab System S65 Medical hergestellt. Die Druckparameter waren mit 25 µm Schichtdicke, 36 Sekunden Schichtdauer, einer Schichtanzahl von 540 und einer Gesamtdauer von 5,4 Stunden ebenfalls dieselben. Zur Fertigung wurde hierbei der spezielle Zirkonoxid-Schlicker LithaCon 3Y 210 (Lithoz) verwendet, der bereits auf dem Markt verfügbar ist. Der Füllgrad der keramischen Partikel beträgt bei diesem 48vol%. Nach der Reinigung und dem Entfernen überschüssigen Materials (LithaSol 20, Lithoz) erfolgte das Entbindern und Sintern der Stäbchen in einer Fahrt mithilfe des

Hochtemperaturofens Nabertherm HTCT 08/16 (Nabertherm). Die Stäbchen wurden schrittweise über mehrere Stunden bis auf die Sintertemperatur von 1450°C erhitzt und die Haltezeit betrug 2 Stunden. Der Schrumpfungsfaktor lag auch hier bei ca. 1,30 und die exakten Abmessungen wurden erzielt.

Die Zirkonoxidstäbchen wurden weder eingefärbt noch wurden sie nach dem Herstellungsprozess weiterbearbeitet. Die gefertigten Stäbchen wurden ebenfalls bei 200-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop betrachtet, wobei sich keine Hinweise auf Mängel feststellen ließen.

4.2.4 Herstellung subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik

Die Lithiumdisilikatkeramik von Ivoclar gilt als der Marktführer unter den Lithiumdisilikatkeramiken subtraktiver Herstellungstechnik und wurde für den Versuch als Vergleich herangezogen. Diese Keramik ist nur in Blöcken verfügbar, aus denen beispielsweise Kronen oder Brücken herausgefräst werden können.

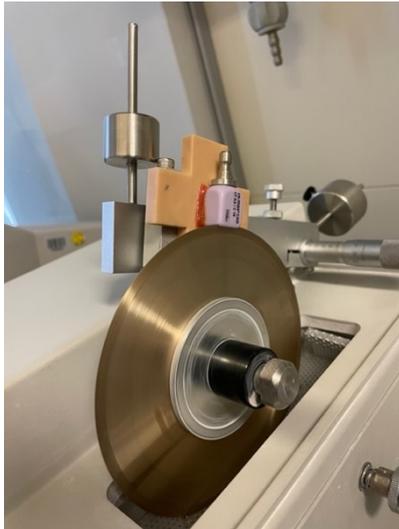
Würden die Prüfkörper mit den genannten Abmessungen aus einem dieser Blöcke herausgeschliffen werden, wäre es allerdings nur möglich, pro Block einen einzelnen Prüfkörper bzw. ein Stäbchen zu erhalten. Um erheblich Material und Kosten zu sparen, wurden die Prüfkörper deshalb mithilfe einer Präzisionssäge (Isomet Low Speed, Buehler, Lake Bluff, Illinois, USA) mit diamantiertem Sägeblatt (Leco Instrumente, Mönchengladbach) aus den Blöcken herausgesägt. Mithilfe eines 3D-gedruckten Prüfkörperhalters konnten aus einem Block der vorkristallisierten Lithiumdisilikatkeramik (IPS e.max CAD) unter Wasserkühlung 20 Prüfkörper gesägt werden. Anschließend wurden die Abmessungen kontrolliert und die Prüfkörper in dem Kombiofen Programat EP 5000 (Ivoclar) bei bis zu 840°C kristallisiert. Zudem wurden die Oberflächen unter einem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung auf Abplatzungen, Risse und Sprünge überprüft. Die Arbeitsschritte sind in der Abbildung 9 (Seite 57 f) dargestellt.



(a) 3D-gedruckter Prüfkörperhalter



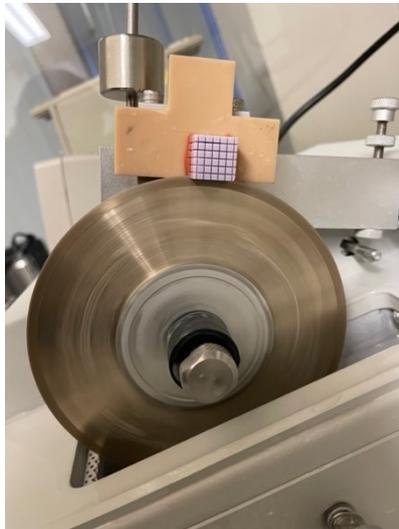
(b) Befestigung des Blocks auf dem Prüfkörperhalter



(c) Abtrennen einer planen Schicht



(d) Sägen der quadratischen Stäbchen



(e) Abtrennen der Stäbchen



(f) Kontrolle der Abmessungen



(g) Kombiofen Programat EP 5000



(h) Kristallisationsbrand der Stäbchen

Abbildung 9 Herstellung der Stäbchen aus subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik
(Seite 57 f)

Es wurden Vorversuche durchgeführt, um sicher zu stellen, dass die Oberfläche, die durch das diamantierte Sägeblatt erzeugt wurde, mit der Oberfläche, die ein Diamant-Schleifkörper erzeugt, vergleichbar ist. Für diesen Vergleich wurden Prüfkörper aus den vorgesinterten Lithiumdisilikatblöcken mit der Fräs- und Schleifeinheit inLab MC X5 (Dentsply Sirona, Charlotte, North Carolina, USA) herausgefräst. Daraufhin wurden zunächst die Oberflächen der jeweiligen Prüfkörper mittels eines Raster-Elektronenmikroskops und eines speziellen Digitalmikroskops untersucht. Eine genauere Beschreibung dieses Vorgehens erfolgt im Abschnitt der Oberflächenanalyse.

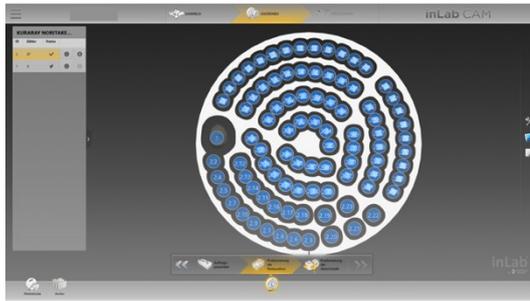
Bei dieser durchgeführten Oberflächenanalyse der beiden Prüfkörper konnte kein Unterschied zwischen der „Säge-Oberfläche“ und der „Schleifkörper-Oberfläche“ festgestellt werden.

Außerdem wurden im Rahmen der Vorversuche zusätzlich erste Verbundfestigkeiten für beide Oberflächen ermittelt, die das Ergebnis bestätigten.

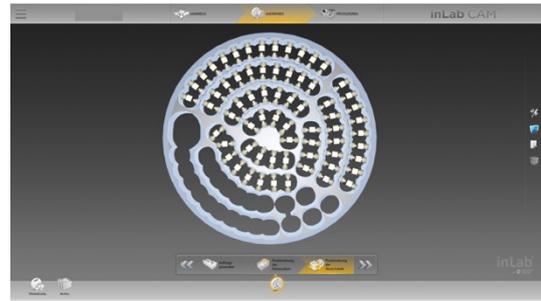
Es soll an dieser Stelle ausdrücklich klargestellt werden, dass die Herstellung der Prüfkörper mit einer diamantierten Säge anstatt mit einem diamantierten Schleifkörper keinen Einfluss auf die Versuche nahm, dadurch aber sowohl die Kosten als auch der Materialverschleiß erheblich minimiert werden konnten.

4.2.5 Herstellung subtraktiver Zirkonoxidkeramik

Als Vergleichsmaterial für das Zirkonoxid wurde die Zirkonoxid-Keramik Katana Zirconia HTML PLUS von Kuraray-Noritake verwendet. Diese ist als CAD/CAM-Ronde im Weißling-Zustand erhältlich. Aus dieser Ronde können Kronen, Brücken, etc. herausgefräst werden. STL-Dateien der Prüfkörper bzw. Stäbchen mit den exakten Abmessungen wurde mithilfe der inLab CAD Software von Sirona (Dentsply Sirona) in der Ronde virtuell platziert, Anstiftstellen konfiguriert und mit der fünfachsigen Fräs- und Schleifeinheit MC X5 (Dentsply Sirona) herausgefräst (siehe Abbildung 10). Nach dem Überprüfen der Abmessungen, dem Abtrennen und Glätten der Anstiftstellen wurden die Prüfkörper mithilfe des inLab Profire Sinterofens (Dentsply Sirona) bei bis zu 1500°C mit einer Haltezeit von 135 Minuten gesintert. Abschließend erfolgte die visuelle Kontrolle der erfolgreichen Herstellung bei 200-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop.



(a) Virtuelles Platzieren in der Ronde



(b) Konfiguration der Anstiftstellen



(c) Fräsprozess



(d) Abgeschlossener Fräsprozess der MC X5



(e) Gefräste Stäbchen in der Ronde



(f) Abgetrennte und geglättete Stäbchen



(g) inLab Profire Sinterofen



(h) Gesinterte Stäbchen

Abbildung 10 Herstellung der Stäbchen aus subtraktiver Zirkonoxidkeramik

4.2.6 Zusammenfassung der Herstellung

Vor der Durchführung der Versuche wurde jeder einzelne Prüfkörper nachgemessen, unter dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung nach Mängeln untersucht und gegebenenfalls ausgeschlossen, sodass insgesamt pro Keramikart 60 Stäbchen verwendet werden konnten.

In der Abbildung 11 sind die Stäbchen der vier unterschiedlichen Keramiken dargestellt.

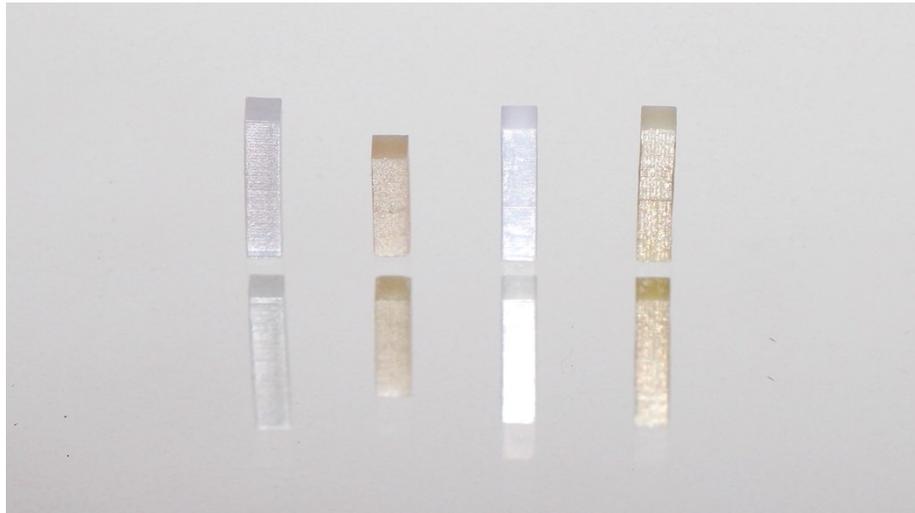


Abbildung 11 Überblick über die Keramikstäbchen

Von links nach rechts: *additiv hergestelltes Lithiumdisilikat, subtraktiv hergestelltes Lithiumdisilikat, additiv hergestelltes Zirkonoxid, subtraktiv hergestelltes Zirkonoxid*

4.3 Mikrozugversuch

Für den Mikrozugversuch wurden insgesamt 60 Keramik- und 20 Dentinstäbchen mit einer quadratischen Fläche von 2 mm x 2 mm für jede der vier Keramikgruppen benötigt. 20 Keramikstäbchen wurden jeweils an ein Keramikstäbchen desselben Materials befestigt und die übrigen 20 Keramikstäbchen jeweils an ein Dentinstäbchen. In Abbildung 12 ist dies beispielhaft für additiv gefertigtes Zirkonoxid dargestellt.

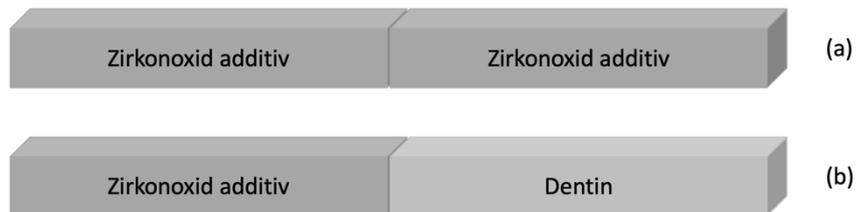


Abbildung 12 Modell der Prüfkörper aus zwei aneinander befestigten Stäbchen

(a) Keramik-Keramik-Prüfkörper

(b) Keramik-Dentin-Prüfkörper

Die Abbildung 13 zeigt eine Übersicht über die drei Versuchsvariablen, Herstellungs-, Keramik- und Befestigungsart, und die daraus resultierenden acht Gruppen.

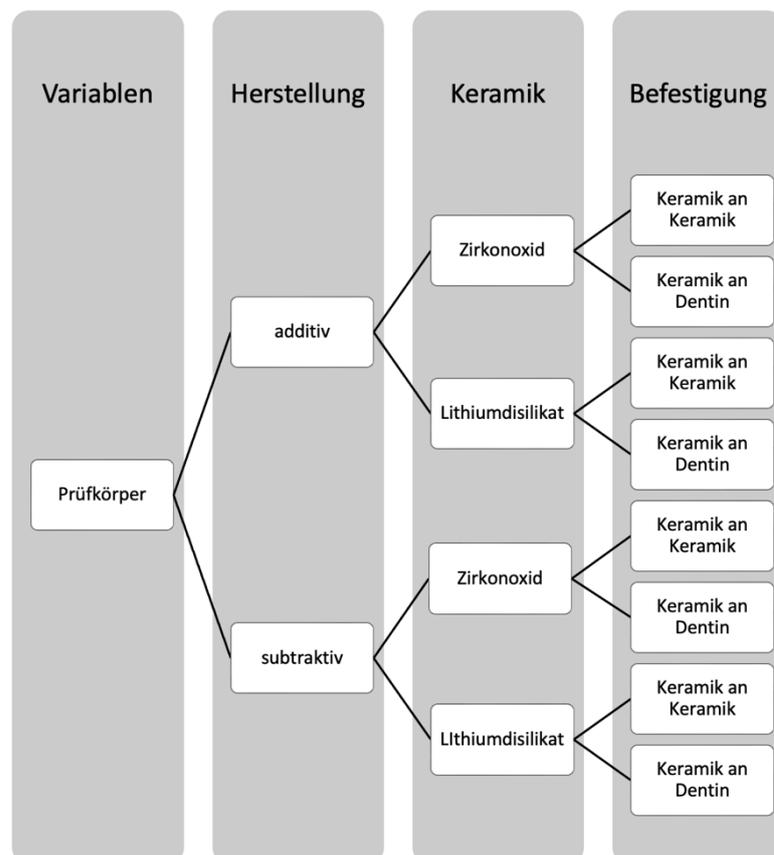


Abbildung 13 Übersicht über die Versuchsvariablen

4.3.1 Auswahl der Zähne

Vor Beginn der Studie wurde zunächst die zuständige Ethikkommission der Ludwig-Maximilians-Universität kontaktiert und um eine Stellungnahme gebeten. Es wurde bestätigt, dass für das Forschungsvorhaben keine Beratungspflicht von Seiten der zuständigen Ethikkommission besteht (Projekt Nr.: 21-1089KB).

Für die Versuche wurden ca. 40 extrahierte humane dritte Molaren, die vollständig gesund waren und keine Kariesläsion aufwiesen, benötigt.

Die Zähne wurden zuvor im Rahmen einer medizinisch notwendigen Behandlung extrahiert. Die Überlassung erfolgte nur mit dem Einverständnis der Patient*innen oder ggf. der Erziehungsberechtigten. Sie wurden in mit Ringerlösung und Natriumazid gefüllten Sammelboxen gelagert, wodurch sie irreversibel anonymisiert wurden und ein Rückschluss auf personenbezogene Daten unmöglich wurde. Es handelte sich um die Zähne von Patient*innen einer Praxis, um ein standardisiertes Vorgehen post extractionem zu garantieren. Die Lagerungszeit nach Extraktion bis Versuchsbeginn betrug maximal drei Monate.

4.3.2 Herstellung der Dentinstäbchen

Die Herstellung der Dentinstäbchen für den Mikrozugversuch erfolgte mithilfe der Präzisionssäge (Isomet Low Speed; Buehler) mit einem diamantierten Sägeblatt (Leco Instrumente) und dem eigens angefertigten Prüfkörperhalter. Dieser wurde auch schon zur Herstellung der Keramikstäbchen aus den IPS e.max CAD Blöcken verwendet und ermöglichte Drehungen um genau 90° in allen drei Ebenen des Raumes.

Nach dem Säubern der Zähne wurden diese mit Kerrwachs (Kerr Corporation, Orange, Kalifornien, USA) auf dem Prüfkörperhalter befestigt. Zuerst wurde die Krone abgetrennt, sodass der Zahnschmelz vollständig entfernt und auf der Oberfläche eine Schicht mittleren koronalen Dentins freigelegt wurde. Die Pulpa durfte dabei nicht eröffnet werden. Anschließend wurde vorsichtig eine Schmierschicht auf der Dentinoberfläche erzeugt, indem der Zahn auf eine rotierende Polierscheibe (Nassschleif- und Poliersystems Leco SS-200; Leco Instrumente) mit feinem 600-grit-Schleifpapier (Leco abrasive discs; Leco Instrumente) unter Wasserkühlung bei mäßigem Druck und mittlerer Geschwindigkeit gehalten wurde, ohne dabei den Zahn von dem Prüfkörperhalter zu lösen.

Der Prüfkörperhalter inklusive Zahn wurde wieder in der Vorrichtung der Säge montiert und die Stäbchen wurden gesägt. Ziel war es, vier oder sechs Dentinstäbchen pro Zahn

mit einer quadratischen Querschnittsfläche von 2 mm x 2 mm zu erhalten. Dabei wurde darauf geachtet, dass alle Schnitte parallel und die darauffolgenden Schnitte nach einer Drehung um 90° exakt rechtwinklig zu den Vorherigen waren. Durch einen Schnitt nach erneuter Drehung des Prüfkörperhalters konnten die Dentinstäbchen entnommen werden. Die Abmessungen wurden überprüft und die Stäbchen maximal 3 Stunden, bis zur weiteren Verarbeitung, in destilliertem Wasser gelagert.

Da jeder Zahn individuell ist und unterschiedliche Eigenschaften und Verbundfestigkeiten aufweisen kann, wurde der Mikrozugversuch im Split-Tooth-Design durchgeführt. Deshalb wurden die Dentinstäbchen eines Zahns gleichmäßig auf die jeweils zwei zu vergleichenden Keramiken aufgeteilt. Dementsprechend war es wichtig, dass die erhaltene Anzahl an Dentinstäbchen pro Zahn eine gerade Zahl war und die Stäbchen sorgfältig sortiert wurden.

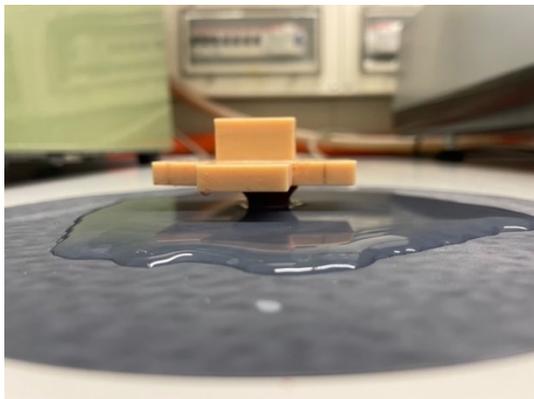
Die Abbildung 14 stellt die wichtigsten Schritte noch einmal bildlich dar.



(a) Abtrennen der Krone



(b) Leco SS-200 Nassschleif- und Poliersystem mit 600-grit Schleifpapier



(c) Herstellung einer Schmierschicht



(d) Sägen der quadratischen Dentinstäbchen



(e) Abtrennen der Stäbchen



(f) Kontrolle der Abmessungen

Abbildung 14 Herstellung der Dentinstäbchen

Die Stäbchen wurden im Anschluss sortiert und in destilliertem Wasser gelagert.

4.3.3 Materialübersicht

Um eventuell auftretende Unterschiede in der Materialqualität ausschließen zu können, wurden für alle Versuche Verbrauchsmaterialien derselben Charge verwendet.

In der Tabelle 3 sind die verwendeten Materialien mit zugehöriger LOT-Nummer aufgeführt.

Tabelle 3 Überblick über die Verbrauchsmaterialien

Material	Hersteller	LOT-Nummer
Variolink Esthetic	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein	Z02B29
Monobond Plus	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein	Z014T0
Vita Ceramics Etch	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Deutschland	91870
Phosphorsäure -Spitzen	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein	Z01R2C ZL039F
Syntac Classic: Syntac Primer Syntac Adhesiv Heliobond	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein	Z01S79 Z01RMY Z00YN8
Adhese Universal	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein	Z02G00

4.3.4 Befestigung

Im Gegensatz zu klassischen Mikrozugversuchen, bei denen größere Prüfkörper erst aneinander befestigt und anschließend mithilfe einer Säge in kleinere Stäbchen gesägt werden, wurden bei diesem Versuch bereits gesägte Stäbchen mit einer Klebefläche von 2 mm x 2 mm aneinander befestigt.

4.3.4.1 Herstellung eines Führungskörpers

Es erforderte hohe Präzision, damit die Stäbchen exakt ohne Kanten oder Überhänge und in einer Linie aneinander befestigt werden konnten. Dafür wurde mit der CAD-Software Autodesk Fusion 360 (Autodesk, San Rafael, Kalifornien, USA) ein Körper konstruiert, mit dessen Hilfe die Stäbchen wie auf einer Schiene zueinander geführt werden konnten (siehe Abbildung 15). Dieser Führungskörper wurde mit dem einem 3D-Drucker (Rapid Shape, Heimsheim, Deutschland) aus dem Kunststoff NextDent Model 2.0 (NextDent B.V., Soesterberg, Niederlande) nach der DLP-Technik additiv gefertigt.

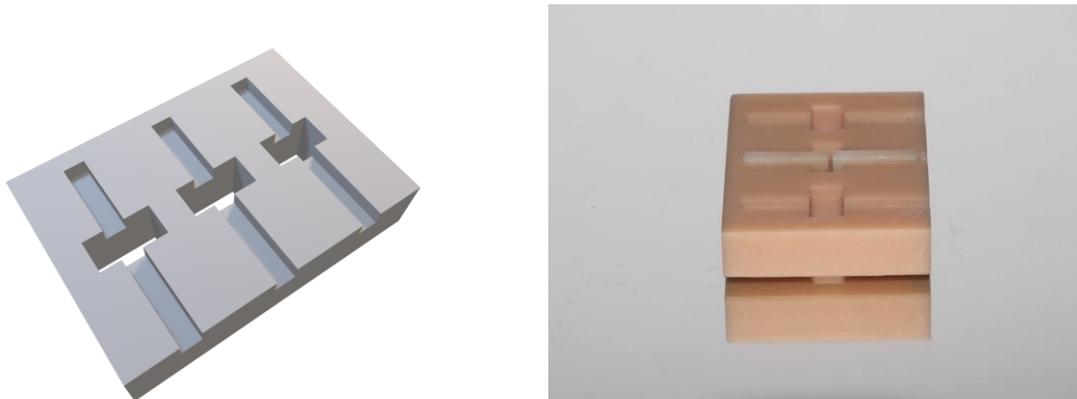


Abbildung 15 STL-Datei (links) und 3D-gedrucktes Modell inklusive Stäbchen (rechts) des Führungskörpers

Die Stäbchen trafen genau an der Aussparung in der Mitte aufeinander, sodass überschüssiger Befestigungskomposit abfließen und die Klebefläche von allen Seiten lichtgehärtet werden konnte.

Aufgeteilt nach der Versuchsvariablen ‚Befestigungsart‘ ließen sich zwei Gruppen unterscheiden: Zum einen wurden die Keramikstäbchen an Keramikstäbchen derselben Art befestigt und zum anderen wurde jede Keramikart an ein Dentinstäbchen befestigt.

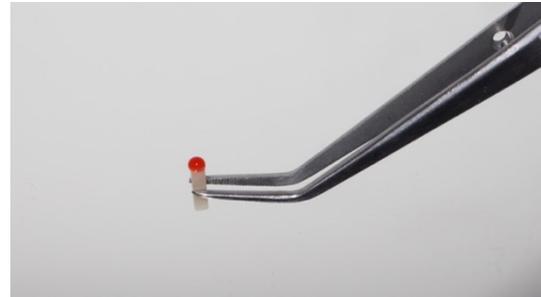
Die Keramik- und die Dentinstäbchen mussten vor der Befestigung unterschiedlich vorbehandelt und konditioniert werden. Davor wurden die Keramik- und Dentinstäbchen ein weiteres Mal auf Mängel unter dem Lichtmikroskop untersucht.

4.3.4.2 Konditionieren der Lithiumdisilikatkeramik

Sowohl die additiv als auch die subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikatkeramiken mussten gemäß Herstellerangaben für 20 Sekunden mit einem Keramik-Ätzel, das 5%ige Fluorwasserstoffsäure, besser bekannt als Flusssäure, enthält, geätzt werden, um eine mikroretentive Oberfläche zu erzeugen. Entsprechend dem klinischen Vorgehen wurden die Keramikstäbchen vor dem Ätzen für 5 Minuten in einem Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt und mit ölfreier Druckluft getrocknet. Anschließend wurde das Ätzel Vita Ceramic Etch (Vita Zahnfabrik) auf die Oberfläche appliziert und nach 20 Sekunden mit einem druckvollen Wasserstrahl gründlich abgespült. Nach dem Trocknen mit ölfreier Druckluft konnte der Haftvermittler aufgetragen werden (siehe Abbildung 16). In diesem Fall wurde der universelle Einkomponenten-Haftvermittler – vom Hersteller auch als Universalprimer bezeichnet – Monobond Plus (Ivoclar) zur Konditionierung der Keramikoberfläche verwendet. Dieser ermöglicht aufgrund der Kombination der drei verschiedenen funktionellen Methacrylaten, Silanmethacrylat, Sulfidmethacrylat und Phosphorsäuremethacrylat, einen starken und dauerhaften Verbund aller Restaurationsmaterialien bei einfacher Anwendung. Gemäß den Herstellerangaben wurde der Haftvermittler nach einer Einwirkzeit von 60 Sekunden mit ölfreier Luft sanft verblasen.



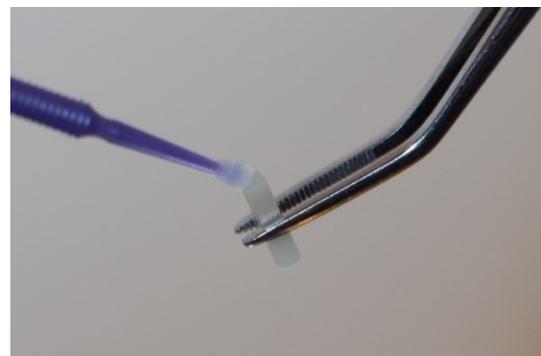
(a) Vita Ceramic Etch



(b) Ätzen der Lithiumdisilikatkeramik



(c) Universal-Haftvermittler Monobond Plus

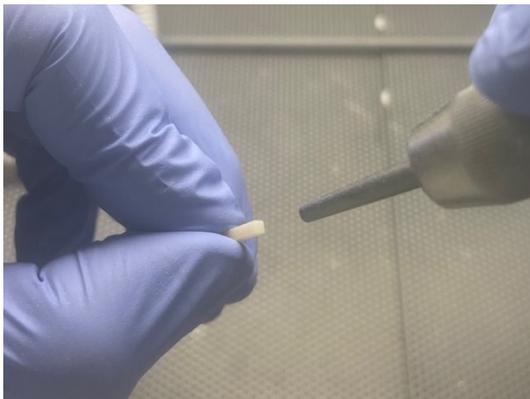


(d) Auftragen des Haftvermittlers

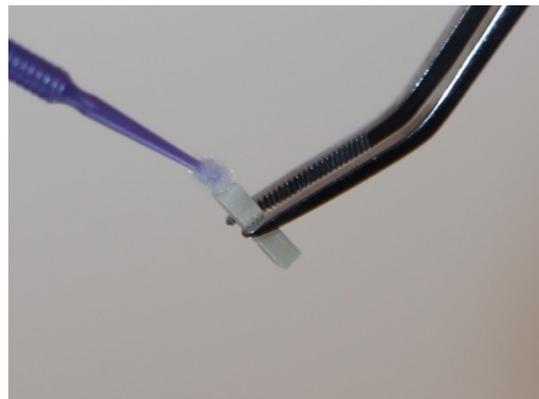
Abbildung 16 Konditionieren der Lithiumdisilikatkeramik

4.3.4.3 Konditionieren der Zirkonoxidkeramik

Da Zirkonoxidkeramik keinen Glasanteil beinhaltet und somit nicht geätzt werden kann, wurde diese sandgestrahlt. Die additiv und subtraktiv hergestellten Stäbchen wurden bei einem Strahldruck von ca. 0,2 MPa und einem Abstand von 10 mm für 10 Sekunden mit maximal 50 µm großen Aluminiumoxidpartikeln abgestrahlt, für 5 Minuten in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Ultraschallbad gereinigt und mit ölfreier Druckluft getrocknet. Nun wurde nach demselben Vorgehen wie bei der Lithiumdisilikatkeramik der Universal-Haftvermittler Monobond Plus appliziert.



(a) Abstrahlen der Zirkonoxidkeramik



(b) Auftragen des Haftvermittlers

Abbildung 17 Konditionieren der Zirkonoxidkeramik

4.3.4.4 Konditionieren des Dentins

Wie bei einer konservierenden Füllungstherapie oder vor dem Einsetzen von Restaurationen musste das Dentin speziell konditioniert werden. Für diese Studie wurde das klinisch bewährte Adhäsivsystem Syntac Classic (Ivoclar) zur Anbindung an die Zahnhartsubstanz angewandt. Dieses gehört zu den Etch and Rinse Adhäsivsystemen. Gemäß den Herstellerangaben musste das Dentin zuerst von der Schmierschicht befreit werden, indem 37%ige Phosphorsäure auf die Oberfläche aufgetragen wurde (siehe Abbildung 18). Nach 15 Sekunden wurde die Phosphorsäure mit einem Wasserstrahl gründlich abgespült und das Dentin sanft getrocknet. Dabei durfte es auf keinen Fall übergetrocknet werden. Daraufhin wurde zuerst Syntac Primer mit einer Microbrush auf die Dentinoberfläche appliziert und für 15 Sekunden einmassiert, bevor die Überschüsse mit trockener ölfreier Luft vorsichtig verblasen wurden. Im Anschluss daran wurde mit einer neuen Microbrush Syntac Adhesive für 10 Sekunden einmassiert und die Überschüsse sanft verblasen. Als letzter Schritt wurde mit einer weiteren Microbrush Heliobond aufgetragen und zu einer dünnen Schicht verblasen. Diese Schicht wurde gemäß der Herstelleranleitung für das Einsetzen indirekter Restaurationen nicht lichtgehärtet.



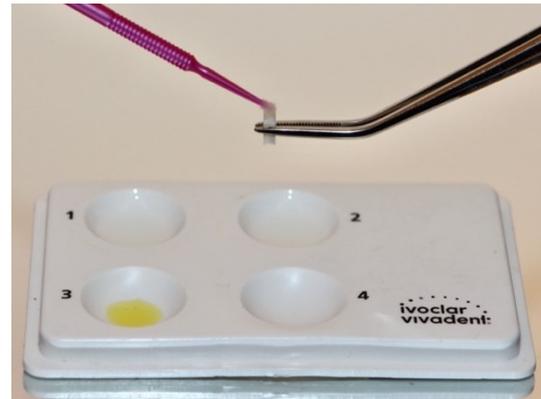
(a) 37%ige Phosphorsäure



(b) Ätzen der Dentinoberfläche



(c) Dreischrittiges Adhäsivsystem Syntac Classic



(d) Auftragen des Adhäsivsystems

Abbildung 18 Konditionieren der Dentinstäbchen

4.3.4.5 Befestigung zweier Stäbchen

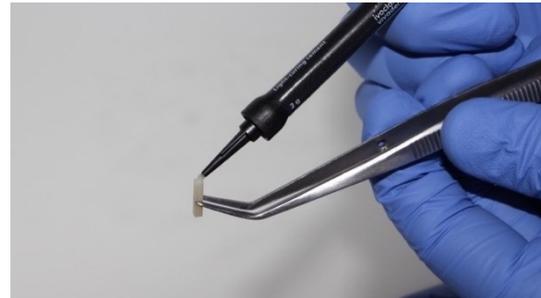
Nachdem sowohl die Keramik- als auch die Dentinstäbchen sorgfältig konditioniert wurden, konnte der Befestigungskomposit auf die Verbundflächen zweier Stäbchen appliziert werden. Als Befestigungskomposit wurde auf den gleichen Hersteller gesetzt und das ebenfalls von Ivoclar stammende lichthärtende Variolink Esthetic LC verwendet. Nach Angaben des Herstellers kann bei der Anwendung von Variolink Esthetic LC und Monobond Plus außerdem auf einen zusätzlichen niedrigviskosen Komposit bzw. Bondler als Verbindung zwischen (Universal-)Haftvermittler (Primer) und Befestigungskomposit verzichtet werden.

Die gesamte quadratische Fläche der beiden zu verbindenden Stäbchen wurde mit dem Befestigungskomposit bedeckt. Mithilfe des Führungskörpers wurden die beiden Stäbchen exakt aneinander geführt, wobei überschüssiger Befestigungskomposit abfließen konnte. Anschließend wurde der Befestigungskomposit von allen Seiten für 20 Sekunden mit dem Hochleistungslichtgerät Bluephase Style (Ivoclar) bei einer Lichtintensität von 1200 mW/cm^2 lichtgehärtet. Die Lichtintensität wurde dabei regelmäßig mithilfe eines Radiometers (Bluephase Meter II, Ivoclar) überprüft. Wie in Abbildung 19 dargestellt, wurde der überschüssige Befestigungskomposit abschließend mit einem Polierrad vorsichtig entfernt.

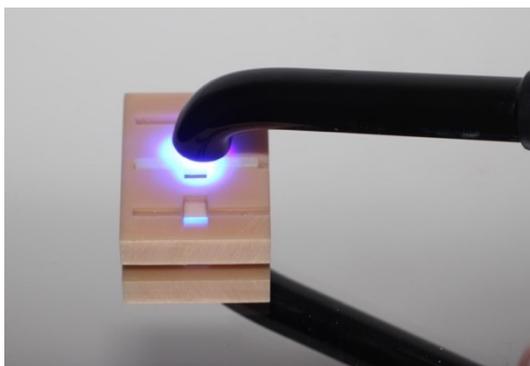
Während des gesamten Befestigungsablaufs wurde auf ein sehr sorgfältiges Vorgehen geachtet, um einen Ablauf ohne Kontamination zu gewährleisten. Außerdem wurde jedes Paar der zu verbindenden Stäbchen nacheinander konditioniert und aneinander befestigt, damit die angegebenen Zeiten genau eingehalten werden konnten und es auch nicht zu einer Übertrocknung der Dentinstäbchen kam. Aus diesem Grund mussten die Keramik-Dentin-Prüfkörper nach dem Bonding-Prozess auch sofort wieder in destilliertes Wasser gelegt werden.



(a) Befestigungskomposit Variolink Esthetic LC



(b) Auftragen des Befestigungskomposits



(c) Lichthärten des Befestigungskomposits



(d) Entfernen der Überschüsse



(e) Keramik-Keramik-Prüfkörper



(f) Keramik-Dentin-Prüfkörper

Abbildung 19 Befestigung der Stäbchen

4.3.5 Lagerung und Alterungssimulation

Die fertigen Prüfkörper wurden direkt nach dem Herstellungsprozess einer thermischen Belastung unterzogen, um eine künstliche Alterung zu simulieren. Sie wurden zuerst für 24 Stunden in einem Inkubator bei 38°C in destilliertem Wasser gelagert und daran anschließend in ein Thermowechselbad (HaakeW15, Thermo Haake, Karlsruhe, Deutschland) gegeben. Es wurden 10.000 Zyklen durchgeführt, wobei die Temperatur des warmen Bads 55°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) und die des kalten Bads 5°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) betrug. Die Tauchzeit je Bad lag bei 30 Sekunden, zuzüglich einer Abtropfzeit von jeweils 5 Sekunden. Zusammen mit der Transferzeit führte dies zu einer Gesamtzeit eines Zyklus von ca. 83 Sekunden. Die 10.000 durchlaufenen Zyklen dauerten somit ca. 9 Tage und 14 Stunden und sollten die Alterung, die innerhalb eines Jahres in der Mundhöhle auftritt, simulieren [179].



Abbildung 20 Thermowechselbad

4.3.6 Bestimmen der Frakturspannung

Im Anschluss an die Alterungssimulation wurden schließlich gemäß der Methode von Sano et al. (1994) die Werte der Verbundfestigkeit des Adhäsivverbundes bestimmt. Dafür wurde das Zug-Druck-Prüfsystem TC 550 (Syndicad Ingenieurbüro, München, Deutschland) mit korrespondierender Software verwendet. Mit diesem wurde die Kraft, bei der der Adhäsivverbund der Prüfkörper brach, gemessen.



Abbildung 21 Mikrozugmaschine (links) mit zugehöriger Software (rechts)

Zunächst wurde mit einer digitalen Schieblehre (Garant, Hoffmann Group, München, Deutschland) die Größe des Querschnitts der Testfläche überprüft, indem die definierenden Kantenlängen an der dünnen Schicht des Befestigungskomposits auf zwei Dezimalstellen genau gemessen wurden. Falls diese von den 2 mm x 2 mm abweichen, wurde dies korrigiert, wobei angenommen wurde, dass die Querschnittsfläche rechteckig ist.

Als Befestigungsmethode auf den Prüfkörperträgern wurde die Klebetechnik gewählt, die zu den aktiven Fixierungstechniken der Prüfkörper im Mikrozugversuch gehört. Es wurde jedoch kein klassischer Klebstoff wie beispielsweise Sekundenkleber verwendet, weil das geringe Elastizitätsmodul (E-Modul) des Klebstoffs zu Messungenauigkeiten führen kann und die Gefahr besteht, dass der Klebstoff in seinem eigenen Verbund oder im Verbund zum Prüfkörper versagt. Außerdem müssen für den Gebrauch von Klebstoff die Dentinstäbchen sehr stark getrocknet werden.

Stattdessen kam auch hier der lichthärtende Befestigungskomposit Variolink Esthetic LC (Ivoclar) zum Einsatz, der bereits zur Prüfkörperherstellung genutzt wurde. Allerdings mussten hierfür sowohl die Prüfkörperträger als auch die Prüfkörper selbst entsprechend vorbereitet werden.

Die planen Prüfkörperträger wurden folglich mit Aluminiumoxidpartikeln mit einer Größe von 110 µm bei 0,2 MPa Strahldruck abgestrahlt und mit Monobond Plus (Ivoclar) konditioniert. Unter Schonung des Verbundes wurden ebenfalls die Keramikanteile der

Prüfkörper, sowohl die Lithiumdisilikat- als auch die Zirkonoxidkeramik, in einem sehr kleinen Bereich mit 50 µm großen Aluminiumoxidpartikeln bei 0,10 MPa Strahldruck abgestrahlt, um auf diesen eine mikroretentive Oberfläche zu erzeugen. Anschließend wurde auch hier der Universal-Haftvermittler Monobond Plus auf die behandelte Oberfläche appliziert.

Die Dentinanteile der Prüfkörper wurden aus Praktikabilitätsgründen mit dem Universaladhäsiv Adhese Universal (Ivoclar) gemäß den Herstellerangaben konditioniert. Nach vorsichtiger Trocknung des Dentins wurde das Adhäsiv für 20 Sekunden einmassiert, mit ölfreier Luft dünn verblasen und für 10 Sekunden mit der Polymerisationslampe Bluephase Style (Ivoclar) lichtgehärtet.

Zwei konditionierte Prüfkörperträger wurden schließlich in den Versuchsaufbau eingebracht und ihrer Längsachse nach ausgerichtet. Der Befestigungskomposit wurde nun punktuell mittig auf die Träger aufgetragen, sodass die Enden der Stäbchen darin gefasst waren. Der Verbund der Prüfkörper musste in jedem Fall ausgespart werden. Bei der optimalen Positionierung der Prüfkörper wurde darauf geachtet, dass die Stäbchen möglichst horizontal und die Testfläche senkrecht zur Zugrichtung ausgerichtet waren, damit mögliche Scherkräfte ausgeschlossen werden konnten. Durch die horizontale Anordnung des Versuchsaufbaus wurden auch jene Messfehler ausgeschlossen, die bei einem vertikalen Aufbau durch das Eigengewicht der Prüfkörper entstehen könnten.

Nach Kontrolle der Position wurde der Befestigungskomposit 20 Sekunden von jeder Seite bei 1200 W/cm² (Bluephase Style, Ivoclar) lichtgehärtet.

Anschließend konnte die Messung der Bruchkraft gestartet werden, wobei der konstante Vorschub der sich auseinander bewegenden Prüfkörperträger 0,5 mm/min betrug, bis die Prüfkörper brachen.



(a) Prüfkörper vor dem Start des Zugversuchs



(b) Gebrochener Prüfkörper

Abbildung 22 Prüfkörper im Mikrozugversuch

Die Frakturspannung (= Verbundfestigkeit bzw. microtensile bond strength (μ TBS)) wurde durch Division der maximalen Bruchkraft durch die zuvor ermittelte Querschnittsfläche in [MPa] berechnet, gemäß:

$$\mu TBS = R_{Zug} = \frac{F_{Bruch}}{A} \quad \frac{[N]}{[mm^2]} = [MPa]$$

Die im Mikrozugversuch gebrochenen Prüfkörper wurden unter einem digitalen Lichtmikroskop (Dino-Lite; Sotac Computer, Stuttgart) bei 200-facher Vergrößerung untersucht, der Versagensmodus analysiert und bildlich dokumentiert.

Bei der Analyse des Versagensmodus wurden die übergeordneten Kategorien „Adhäsiv“, „Kohäsiv“ und „Mix“ unterschieden. Ein Bruch innerhalb des Befestigungskomposits bei unbeschädigter Keramik und unversehrttem Dentin wurde als adhäsiv klassifiziert und ein Bruch, der dagegen ausschließlich innerhalb der Keramik oder des Dentins lag, als kohäsiv. Als Mix wurde ein Bruch bezeichnet, der sowohl den Befestigungskomposit als auch die Keramik und/oder das Dentin durchzog.

Des Weiteren wurde insbesondere für die Keramik-Dentin-Prüfkörper die Kategorie „Adhäsiv“ in weitere Subkategorien unterteilt: (1) „Adhäsiv Keramik“: adhäsives Versagen zwischen Befestigungskomposit und Keramik; (2) „Adhäsiv Dentin“: adhäsives Versagen zwischen Befestigungskomposit und Dentinstäbchen, (3) „Kohäsiv Befestigungskomposit“: kohäsives Versagen innerhalb des Befestigungskomposits; (4) „Kombination“: eine Kombination der Subkategorien.

Diese Unterteilung in die Subkategorien erfolgte, da der untersuchte Haftverbund als ein aus drei Teilen bestehender Gesamtverbund angesehen werden konnte. Den ersten Teil des Gesamtverbundes bildete das Restaurationsmaterial (Keramik), den zweiten Teil das Befestigungsmaterial (Befestigungskomposit) und den dritten Teil die Zahnoberfläche (Dentin) bzw. im Falle der Keramik-Keramik-Prüfkörper erneut das Restaurationsmaterial (Keramik).

4.3.7 Statistische Methoden

Die statistische Auswertung erfolgte mit der Statistiksoftware IBM SPSS Statistics 28 (IBM, Armonk, New York, USA).

Unter Anwendung des Shapiro-Wilk-Tests wurden die Gruppen zuerst auf Normalverteilung geprüft und jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der Frakturspannung berechnet.

Um die statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Testgruppen zu untersuchen, wurde sowohl eine einfaktorielle Varianzanalyse einschließlich Post-hoc-Tukey-Test zwischen den acht Gruppen durchgeführt als auch eine dreifaktorielle Varianzanalyse, mit der die drei Variablen des Versuchs, ‚Herstellungsart‘, ‚Keramikart‘ und ‚Befestigungsart‘, auf ihren allgemeinen sowie ihren gegenseitigen Einfluss getestet wurden.

Das Signifikanzniveau wurde jeweils auf $p < 0,05$ festgelegt.

Außerdem wurde zur Analyse der Zuverlässigkeit für jede der acht Gruppen eine Weibull-Verteilung berechnet [180].

4.4 Oberflächenanalyse

Im Rahmen der Oberflächenanalyse sollte das Oberflächenprofil der vier vorgestellten Keramiken untersucht werden, einmal für die nach der Fertigung unbehandelte Oberfläche und einmal für die für das Einsetzen behandelte, geätzte bzw. abgestrahlte, Oberfläche. Es lagen damit acht Gruppen vor.

Es wurden zunächst Aufnahmen der Oberfläche mit einem Rasterelektronenmikroskop (Supra 55 VP Zeiss; Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) angefertigt, um die Details der Oberflächen optisch beurteilen zu können.

Im Anschluss daran wurden Werte für die Rauigkeit der Oberflächen ermittelt.

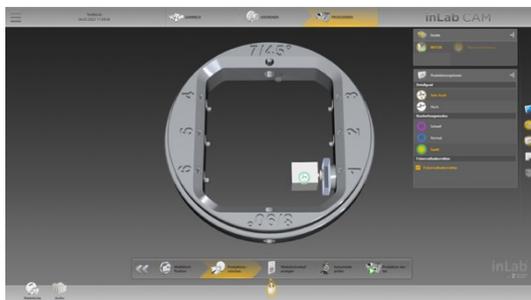
Die Oberflächen der jeweiligen Oberflächen der additiv und subtraktiv gefertigten Keramiken wurden damit direkt nach der Herstellung und ohne weitere mechanische Bearbeitung, wie beispielsweise Politur, untersucht. Dies geschah aus zwei Gründen: Zum einen lag der Schwerpunkt der Studie auf dem Verbund der Keramiken und vor dem adhäsiven Einsetzen sollten die Innenseiten einer Keramikrestauration schließlich ebenfalls nicht mehr durch Schleifkörper manipuliert werden.

Zum anderen sollten charakteristische Unterschiede auf der Oberfläche, wie beispielsweise geringe Unebenheiten, die sowohl bei der additiven als auch bei der subtraktiven Fertigung auftreten können, näher betrachtet werden. Bei additiven Verfahren sind diese Unebenheiten in der schichtweisen Produktion begründet, bei den subtraktiven Verfahren dagegen vor allem in Spuren, die die Schleifkörper hinterlassen. Ob und wo diese Unebenheiten entstehen, hängt von der Fertigungseinheit, 3D-Drucker oder Fräseinheit, selbst ab und von der Lage des zu fertigenden Körpers in dieser.

4.4.1 Herstellung der Prüfkörper

Es wurden zur Oberflächenanalyse dieselben Keramikstäbchen untersucht, die bereits für den Mikrozugversuch hergestellt wurden.

Jedoch wurden, wie zuvor erläutert, für den Mikrozugversuch der subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikatkeramik keine gefrästen Stäbchen verwendet, sondern gesägte. Dies machte keinen Unterschied für den Mikrozugversuch, wie in Vorversuchen herausgefunden wurde. Bei dieser Oberflächenanalyse sollten nun aber die Oberflächen untersucht werden, die mit Schleifkörpern bearbeitet wurden. Dafür wurden aus den IPS e.max CAD Blöcken Quader mithilfe der Fräs- und Schleifeinheit MC X5 (Dentsply Sirona) herausgefräst und anschließend im Kombiofen (Programat EP 5000, Ivoclar) kristallisiert (siehe Abbildung 23).



(a) Prüfkörper in der inLab CAD Planungssoftware



(b) Geschliffener Prüfkörper vor dem Kristallisationsbrand

Abbildung 23 Herstellung eines geschliffenen Prüfkörpers subtraktiver Lithiumdisilikatkeramik

Die Konditionierung der ausgewählten Prüfkörper erfolgte analog zum Mikrozugversuch gemäß den Herstellerangaben. Zuerst wurden sie in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Ultraschallbad gereinigt und getrocknet. Anschließend wurden die beiden Lithiumdisilikatkeramiken für 20 Sekunden mit dem Ätzel Vita Ceramic Etch geätzt und mit einem druckvollen Wasserstrahl gründlich von der Flusssäure befreit. Die beiden Zirkonoxidkeramiken dagegen wurden nach Herstellerangaben bei 0,2 MPa für 20 Sekunden mit maximal 50 µm großen Aluminiumoxidpartikeln bei einem Abstand von 1 cm abgestrahlt.

Vor den REM-Aufnahmen und vor der Messung der Oberflächenrauigkeit, wurden sowohl die unbehandelten als auch die behandelten Prüfkörper ein weiteres Mal in einem Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt und anschließend mit ölfreier Luft gründlich getrocknet. Zudem wurden vor den REM-Aufnahmen 24 Stunden gewartet, um sicher zu gehen, dass die Prüfkörper vollständig trocken sind.

4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zunächst wurden von jeder Keramik repräsentative Aufnahmen sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach der Säurebehandlung bzw. nach dem Abstrahlen Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Supra 55 VP Zeiss; Carl Zeiss) bei 1000- und 4000-facher Vergrößerung angefertigt. Die repräsentativen Keramikstäbchen ($n=1$) der resultierenden acht Gruppen wurden dafür nach der beschriebenen Reinigung und vollständigen Trocknung auf Probenhaltern befestigt und mit Gold besputtert.

Die Aufnahmen der additiv gefertigten Keramiken wurden mit den Aufnahmen der subtraktiv gefertigten Keramiken verglichen, wobei vor allem die Mikrostruktur und die Auswirkung der Oberflächenbehandlung im Fokus lagen.

Die REM-Aufnahmen waren damit der wichtigste Teil der Oberflächenanalyse.



Abbildung 24 Raster-Elektronen-Mikroskop

4.4.3 Rauigkeitsmessung

Außerdem wurden zusätzlich Rauigkeitsmessungen der Oberflächen mit einem Digitalmikroskop von Keyence (Mikroskop VHX-970FN, Keyence Deutschland, Bad-Isenbun, Deutschland) mithilfe des zugehörigen dualen Zoomobjektivs VH-ZST bei 2000-facher Vergrößerung inklusive Visualisierung durchgeführt. Dafür wurden von jeder der vier Keramiken die Oberflächen zufällig ausgewählter Prüfkörper untersucht. Für jede der vier Keramiken wurden jeweils die Rauigkeitswerte S_a ohne Vorbehandlung und mit Vorbehandlung (Ätzen bzw. Abstrahlen) ermittelt. Die Rauigkeitsmessung war mit diesem Digitalmikroskop berührungslos ohne Tastnadel möglich.

Der gemessene Wert S_a für die Rauigkeit der Oberfläche ist definiert als der Betrag des Höhenunterschieds eines jeden Punkts im Vergleich zum arithmetischen Mittel der betrachteten Oberfläche [181]. Er gilt damit als Maß für die Rauigkeit einer Oberfläche. Daher stellt er eine dreidimensionale Erweiterung des Linienrauheitsparameters R_a dar, bei dem die Rauigkeit eines Materials nur entlang einer Linie gemessen wird.

Ergänzend zu den Rauigkeitswerten S_a wurde zusätzlich die maximale Höhe der Oberflächen S_z bestimmt, die als die Differenz aus dem Wert des höchsten zum niedrigsten Punkt innerhalb der untersuchten Fläche festgelegt ist [181].

Insgesamt wurden für die acht Gruppen jeweils 24 Messungen für S_a bzw. S_z durchgeführt und repräsentative Aufnahmen erstellt. Da bei der Oberflächenanalyse jeweils nur ein sehr kleiner Bereich der Prüfkörper untersucht wurde, konnten pro Prüfkörper an sechs Stellen Messungen vorgenommen werden. Folglich wurden bei jeder der acht Gruppen jeweils an vier Prüfkörpern sechs Messungen durchgeführt, was in den 24 ermittelten Werten für S_a und S_z pro Gruppe resultierte.

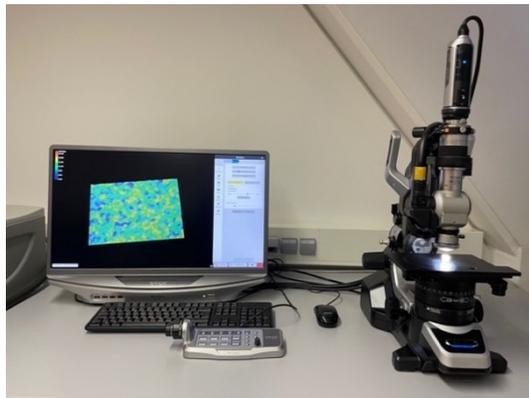


Abbildung 25 Keyence-Digitalmikroskop

4.4.4 Statistische Methoden

Für die 24 gemessenen Rauigkeitswerte S_a pro Gruppe wurden die Mittelwerte und die Standardabweichung berechnet, nachdem die Daten mithilfe des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung geprüft wurden. Außerdem wurde für die Rauigkeit S_a eine einfaktorische Varianzanalyse mit anschließendem Post-hoc-Tukey-Test durchgeführt, um die acht Gruppen bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ auf statistisch signifikante Unterschiede zu untersuchen.

Für die maximale Höhe der Oberflächen S_z wurden ebenfalls Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

5 Ergebnisse

5.1 Ergebnisse des Mikrozugversuchs

Vor und während der Durchführung des Mikrozugversuchs mussten keine Stäbchen ausgeschlossen werden. Weder lösten sich Stäbchen von den Prüfkörperträgern, noch brachen Stäbchen vor der Durchführung des Mikrozugversuchs.

5.1.1 Test auf Normalverteilung

Vor der Ermittlung der deskriptiven Statistik wurden die Ergebnisse für die Verbundfestigkeit der Gruppen auf Normalverteilung geprüft. Dafür wurde der Shapiro-Wilk-Test angewandt, der bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ die Nullhypothese überprüfte, ob die Werte als normalverteilt angesehen werden konnten. Bei einem erhaltenen Wert für die Signifikanz größer als 0,05 konnte die Nullhypothese bestätigt und die Werte als normalverteilt betrachtet werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 4 stellen klar, dass bei allen Gruppen von einer Normalverteilung auszugehen war, da die Signifikanzwerte stets über 0,05 lagen.

Tabelle 4 Ergebnisse des Shapiro-Wilk-Tests für die Frakturspannung

Gruppe	Shapiro-Wilk-Test		
	Statistik	df	Signifikanz
LiDi-LiDi additiv	,966	20	,659
LiDi-LiDi subtraktiv	,938	20	,222
LiDi-Dentin additiv	,949	20	,347
LiDi-Dentin subtraktiv	,950	20	,361
ZrO ₂ -ZrO ₂ additiv	,974	20	,828
ZrO ₂ -ZrO ₂ subtraktiv	,975	20	,849
ZrO ₂ -Dentin additiv	,956	20	,476
ZrO ₂ -Dentin subtraktiv	,913	20	,072

5.1.2 Deskriptive Statistik

In der Tabelle 5 sind für jede Testgruppe die Mittelwerte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) in [MPa] sowie die Standardabweichung aufgelistet.

Tabelle 5 Prüfkörperzahl, Mittelwert und Standardabweichung der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) in [MPa] und in %

Gruppe	n	M [MPa]	SD [MPa]	SD in %
LiDi-LiDi additiv	20	16,27	± 6,13	± 37,69
LiDi-LiDi subtraktiv	20	18,82	± 5,92	± 31,44
LiDi-Dentin additiv	20	6,34	± 2,26	± 35,58
LiDi-Dentin subtraktiv	20	6,26	± 2,42	± 38,59
ZrO ₂ -ZrO ₂ additiv	20	12,40	± 1,56	± 12,56
ZrO ₂ -ZrO ₂ subtraktiv	20	14,23	± 3,22	± 22,65
ZrO ₂ -Dentin additiv	20	5,88	± 2,22	± 37,73
ZrO ₂ -Dentin subtraktiv	20	6,30	± 2,74	± 43,47

Die höchsten Mittelwerte erzielten die beiden Lithiumdisilikat-Gruppen, bei denen Keramik an Keramik befestigt wurde. Die durchschnittliche Verbundfestigkeit der additiv gefertigten Gruppe lag bei $16,27 \pm 6,13$ MPa und die der subtraktiven bei $18,82 \pm 5,92$ MPa. Die beiden reinen Zirkonoxid-Gruppen wiesen dagegen im Vergleich mit $12,40 \pm 1,56$ MPa für die additiv und $14,23 \pm 3,22$ MPa für die subtraktiv hergestellte Gruppe zwar eine geringere durchschnittliche Verbundfestigkeit auf als die Lithiumdisilikat-Gruppen, dafür aber auch deutlich geringere Standardabweichungen.

Die vier Gruppen der Prüfkörper, die aus Keramik und Dentin bestanden, zeigten mit $6,34 \pm 2,26$ MPa (LiDi-Dentin additiv), $6,26 \pm 2,42$ MPa (LiDi-Dentin subtraktiv), $5,88 \pm 2,22$ MPa (ZrO₂-Dentin additiv) und $6,30 \pm 2,74$ MPa (ZrO₂-Dentin subtraktiv) sowohl für die durchschnittliche Verbundfestigkeit als auch für die Standardabweichung nahe beieinander liegende Werte.

Zur besseren Visualisierung dieser Ergebnisse zeigt die Abbildung 26 die Boxplots für die Werte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen und die Abbildung 27 die Boxplots der Zirkonoxidkeramik-Gruppen.

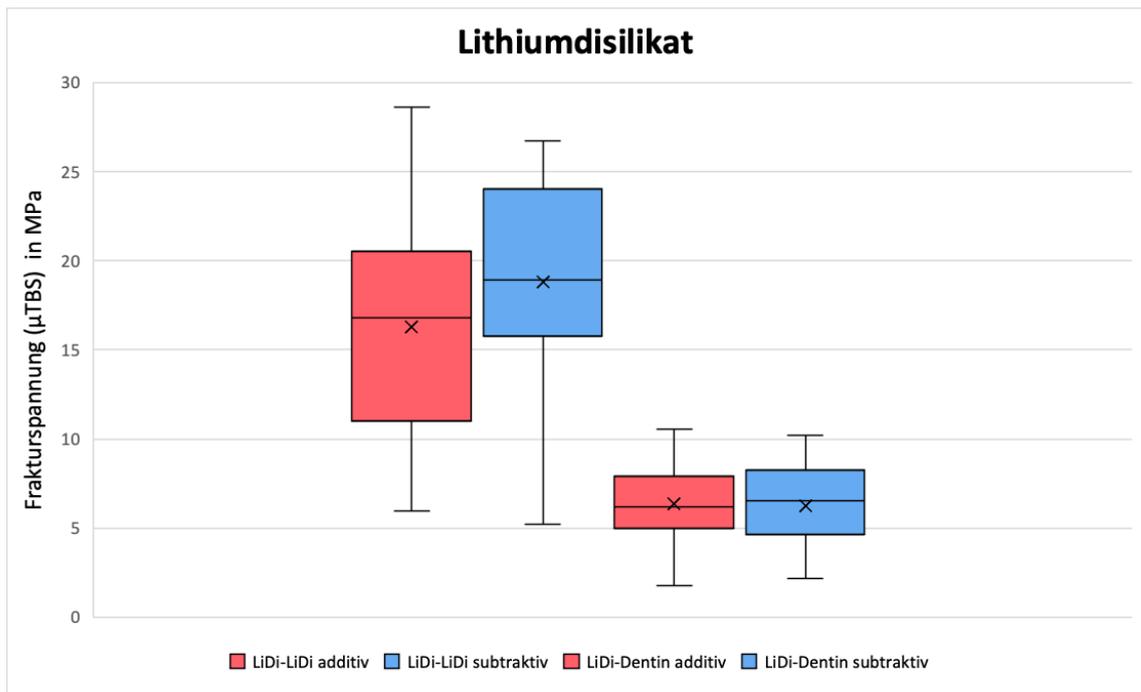


Abbildung 26 Boxplots der Werte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen

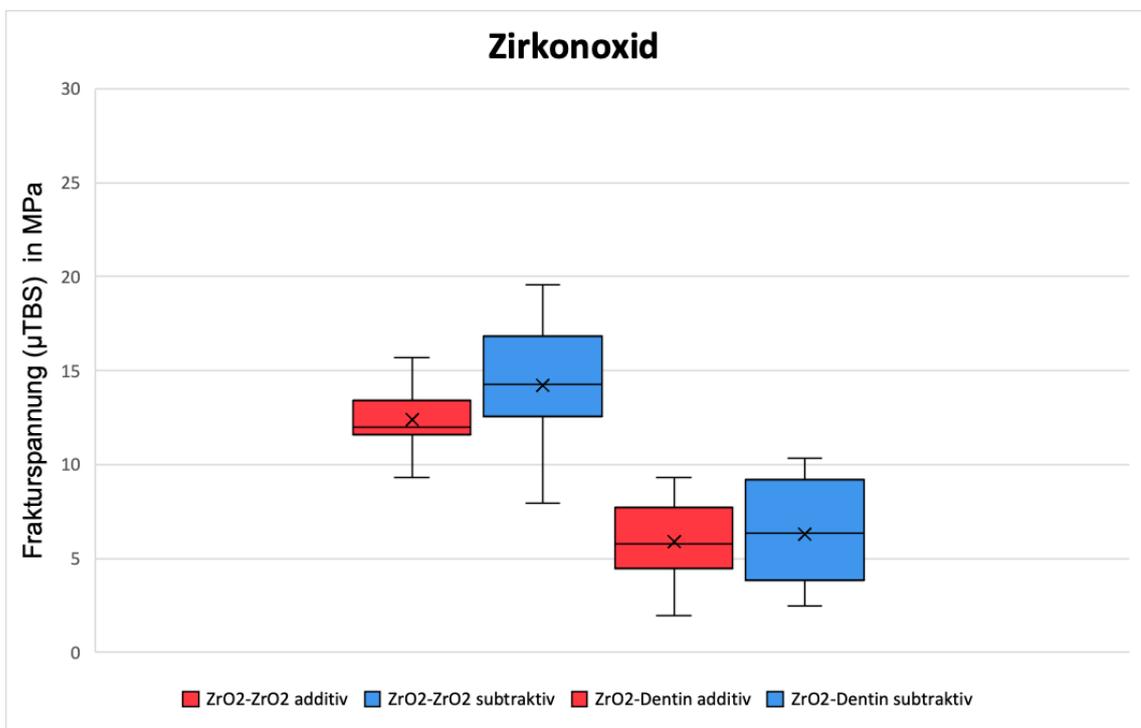


Abbildung 27 Boxplots der Werte der Frakturspannung (Verbundfestigkeit bzw. μ TBS) der Zirkonoxidkeramik-Gruppen

5.1.3 Unterschiedshypothesen

Mithilfe der einfaktoriellen und der dreifaktoriellen Varianzanalyse wurden diese ermittelten Werte der Verbundfestigkeit auf statistisch signifikante Unterschiede geprüft.

5.1.3.1 Einfaktorielle Varianzanalyse inklusive Post-hoc-Tukey-Test

Bei der einfaktoriellen Varianzanalyse (One-way ANOVA) wurde standardmäßig zuerst kontrolliert, ob ein Unterschied zwischen den acht Gruppen bestand. Es wurde bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ die Nullhypothese, dass kein signifikanter Unterschied zwischen allen acht Gruppen vorlag, überprüft.

Diese Nullhypothese wurde aufgrund der berechneten Signifikanz von $p < 0,001$ abgelehnt, $F(7, 152) = 40,649$, $p < 0,001$. Im Anschluss wurde Tukeys Post-hoc-Test durchgeführt, um herauszufinden, zwischen welchen Gruppen genau signifikante Unterschiede bestanden.

Auch bei diesem Post-hoc-Tukey-Test wurde bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ als Nullhypothese angenommen, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den jeweiligen Gruppen bestand. Es wurde jede Gruppe mit jeder Gruppe verglichen und die Signifikanzwerte der für diese Untersuchung relevanten Vergleiche betrachtet.

Bei dem Vergleich der Gruppen LiDi-LiDi additiv und LiDi-LiDi subtraktiv lag die Signifikanz bei $p = 0,382$ und bei dem Vergleich der Gruppen ZrO₂-ZrO₂ additiv und ZrO₂-ZrO₂ subtraktiv bei $p = 0,767$.

Somit konnte bei der Befestigungsart Keramik-an-Keramik sowohl für Lithiumdisilikat- als auch für Zirkonoxidkeramik jeweils kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den additiven und den subtraktiven Gruppen nachgewiesen werden.

Bei den vier Gruppen, die an Dentin befestigt wurden, konnte sogar zwischen all diesen vier Gruppen kein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Signifikanz betrug bei den Vergleichen untereinander stets $p > 0,999$.

5.1.3.2 Dreifaktorielle Varianzanalyse

Zusätzlich zur einfaktoriellen Varianzanalyse wurde eine dreifaktorielle Varianzanalyse, eine sog. Three-way ANOVA durchgeführt. Die drei Variablen des Versuchs, ‚Herstellungsart‘, ‚Keramikart‘ und ‚Befestigungsart‘ wurden auf ihren allgemeinen sowie ihren gegenseitigen Einfluss untersucht.

Da jede der drei Variablen jeweils nur zwei Gruppen beinhaltete, entfiel der Post-hoc-Test. Das Signifikanzniveau wurde auf $p < 0,05$ festgelegt.

Das Hauptziel der Durchführung einer Three-way ANOVA besteht allgemein darin, festzustellen, ob eine dreifache Wechselwirkung zwischen drei unabhängigen Variablen vorliegt. Es konnte hier jedoch keine statistisch signifikante Drei-Wege-Interaktion zwischen den drei Variablen ‚Herstellungsart‘, ‚Keramikart‘ und ‚Befestigungsart‘ nachgewiesen werden, $F(1, 152) = 0,260, p = 0,611$.

Daneben konnte auch nur eine statistisch signifikante Zwei-Wege-Interaktion zwischen den beiden Variablen ‚Keramikart‘ und ‚Befestigungsart‘ nachgewiesen werden, $F(1, 152) = 11,937, p < 0,001$. Die beiden weiteren Zwei-Wege-Interaktionen, mit einer Beteiligung der Variablen ‚Herstellungsart‘, waren statistisch nicht signifikant:

Herstellungsart * Keramikart $F(1, 152) = 0,006, p = 0,937$

Herstellungsart * Befestigungsart $F(1, 152) = 2,965, p = 0,087$

Die statistisch signifikante Zwei-Wege-Interaktion Keramikart * Befestigungsart wurde daraufhin mithilfe von paarweisen Vergleichen der beiden Variablen ‚Keramikart‘ und ‚Befestigungsart‘ weiter statistisch untersucht. Das Ziel war es, herauszufinden, ob statistisch signifikante einfache Haupteffekte der beiden Variablen vorlagen und welche der beiden Variablen die andere Variable beeinflusste.

Der einfache Haupteffekt der Variablen ‚Befestigungsart‘ war sowohl bei Lithiumdisilikat ($F(1, 152) = 186,099, p < 0,001$), als auch bei Zirkonoxid ($F(1, 152) = 76,663, p < 0,001$) statistisch signifikant.

Dagegen war der einfache Haupteffekt der Variablen ‚Keramikart‘ nur für die Befestigungsart Keramik-Keramik statistisch signifikant ($F(1, 152) = 26,387, p < 0,001$), nicht aber für Keramik-Dentin ($F(1, 152) = 0,063, p = 0,802$).

Damit war die Variable ‚Befestigungsart‘ entscheidend und beeinflusste die Variable ‚Keramikart‘. In anderen Worten: Die Variable ‚Befestigungsart‘ war über alle Gruppen hinweg statistisch signifikant und die Variable ‚Keramikart‘ nur, wenn Keramik an Keramik befestigt wurde.

Der einzelne Haupteffekt der Variablen ‚Herstellungsart‘ konnte ebenfalls aufgrund der vorhandenen Zwei-Wege-Interaktion nicht direkt gedeutet werden. Eine Interpretation der Signifikanzen der Haupteffekte kann nämlich bei vorhandenen Drei- oder Zwei-Wege-Interaktionen unvollständig oder irreführend sein. Da die Variable ‚Herstellungsart‘ bei dieser Auswertung aber wiederum kein direkter Teil einer Drei- oder Zwei-Wege-Interaktion war, konnte dafür nun zusätzlich eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt werden. Damit konnte nämlich der im Rahmen dieser Arbeit besonders interessante Punkt geklärt werden, ob über alle Gruppen hinweg ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den additiv und subtraktiv hergestellten Prüfkörpern bezüglich der Verbundfestigkeit bestand. Die additive Herstellungsart wurde hierbei gegenüber der subtraktiven Herstellungsart über alle Messungen hinweg und bei einem Signifikanzniveau von $p < 0,05$ auf einen signifikanten Unterschied untersucht.

Diese lieferte schließlich das Ergebnis, das kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen der additiven und subtraktiven Herstellungsart bestand, $F(1, 159) = 1,475$, $p = 0,226$.

Ergänzend wurden bei der Three-way ANOVA außerdem die Werte der partiellen Eta-Quadrate der drei Versuchsvariablen betrachtet. Nach diesen zeigte die Variable ‚Befestigungsart‘ die bei Weitem höchste Effektstärke (partiell $\eta^2 = 0,623$), gefolgt von einer mittleren Effektstärke der Variablen ‚Keramikart‘ (partiell $\eta^2 = 0,087$). Die Variable ‚Herstellungsart‘ wies dagegen nur eine geringe Effektstärke auf (partiell $\eta^2 = 0,026$).

5.1.4 Versagensmodus

Die Tabelle 6 zeigt einen Überblick über die mit dem digitalen Lichtmikroskop definierten Versagensmodi der Prüfkörper. Es fiel auf, dass alle Prüfkörper in die übergeordnete Kategorie „Adhäsiv“ eingestuft wurden und kein kohäsiver Bruch innerhalb einer Keramik oder eines Dentins Ursprung des Versagens war. Darüber hinaus konnten alle Keramik-Keramik-Prüfkörper der Subkategorie „Kohäsiv im Befestigungszement“ zugeordnet werden. Bei allen Keramik-Dentin-Prüfkörpern ging der Bruch vom Adhäsivverbund des Dentins zum Befestigungskomposit (Adhäsiv Dentin) aus.

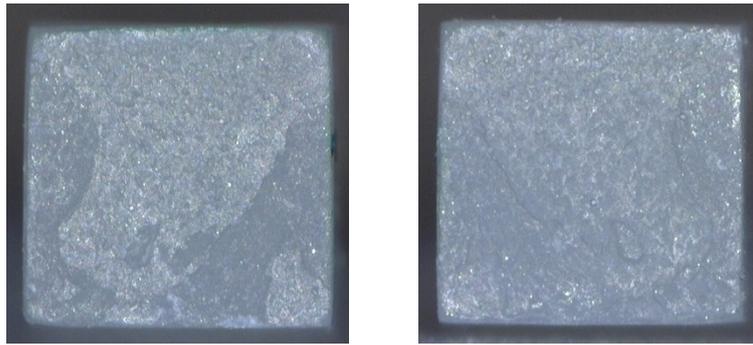
Tabelle 6 Versagensmodi der getesteten Prüfkörper

Gruppe	Kohäsiv Keramik	Adhäsiv				Mix	Kohäsiv Dentin
		Adhäsiv Keramik	Kohäsiv B.k.	Adhäsiv Dentin	Kombi- nation		
LiDi-LiDi additiv	-		20			-	-
LiDi-LiDi subtraktiv	-		20			-	-
LiDi-Dentin additiv	-			20		-	-
LiDi-Dentin subtraktiv	-			20		-	-
ZrO ₂ -ZrO ₂ additiv	-		20			-	-
ZrO ₂ -ZrO ₂ subtraktiv	-		20			-	-
ZrO ₂ -Dentin additiv	-			20		-	-
ZrO ₂ -Dentin subtraktiv	-			20		-	-

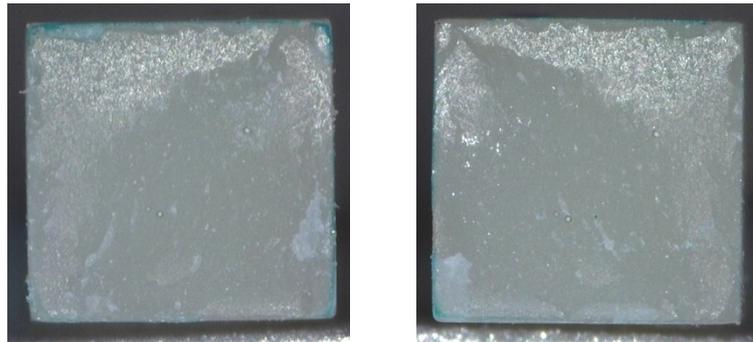
Die Bruchflächen zeigten dennoch unterschiedliche Merkmale wie beispielsweise in der Menge des abgeplatzen Befestigungskomposits. Auch ging die Fraktur nicht immer von derselben Stelle aus.

Es ließen sich aber keine spezifischen Merkmale oder Strukturen erkennen, die ausschließlich oder auffallend häufig bei einer Gruppe auftraten. Alle acht Gruppen wiesen jeweils sehr unterschiedliche Bilder der Bruchflächen auf.

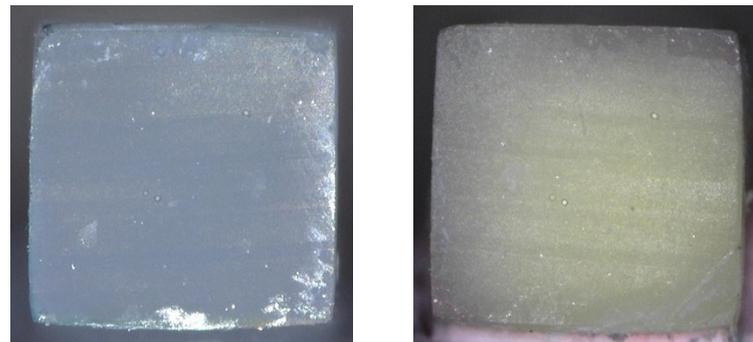
Die Abbildungen 28 und 29 zeigen exemplarische Bilder der Frakturmuster der einzelnen Gruppen, wobei jeweils die beiden Seiten der Bruchfläche eines Prüfkörpers nebeneinander dargestellt werden. Die Aufnahmen wurden mit dem digitalen Lichtmikroskop (Dino-Lite; Sotac Computer) bei 200-facher Vergrößerung aufgenommen.



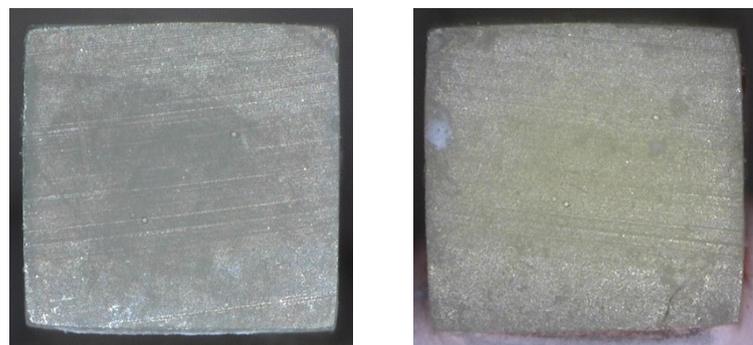
(a) Lithiumdisilikat-Lithiumdisilikat additiv (Prüfkörper 1; 28,63 MPa)



(b) Lithiumdisilikat-Lithiumdisilikat subtraktiv (Prüfkörper 6; 19,23 MPa)

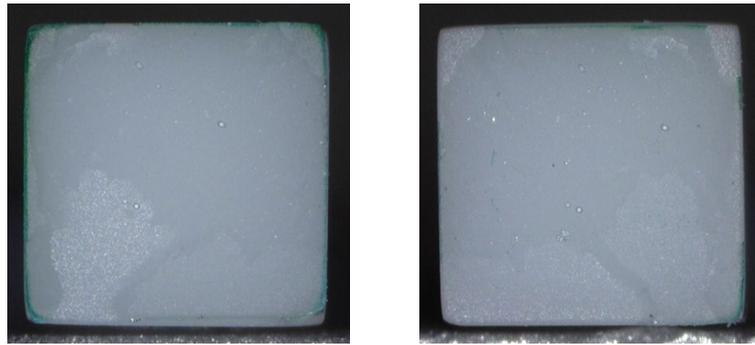


(c) Lithiumdisilikat-Dentin additiv (Prüfkörper 12; 5,23 MPa)

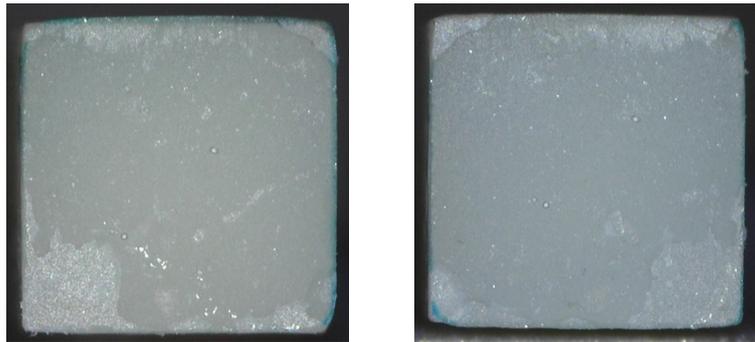


(d) Lithiumdisilikat-Dentin subtraktiv (Prüfkörper 16; 7,76 MPa)

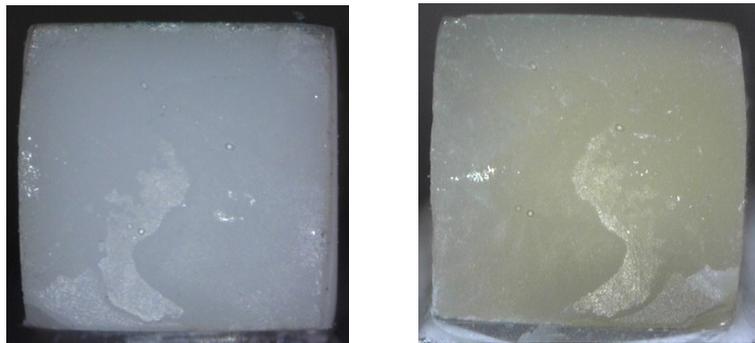
Abbildung 28 Exemplarische Aufnahmen der Frakturflächen der vier Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen mit dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung



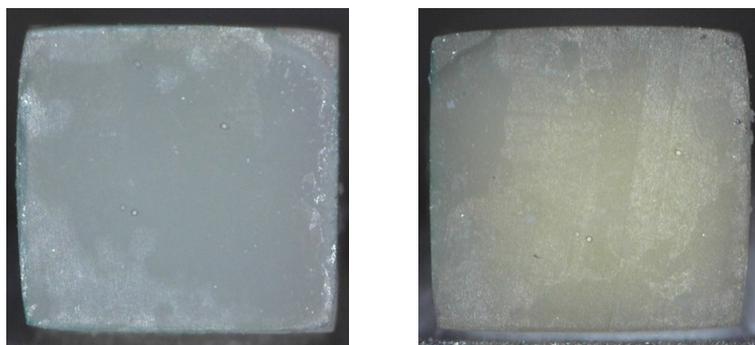
(a) Zirkonoxid-Zirkonoxid additiv (Prüfkörper 14; 13,35 MPa)



(b) Zirkonoxid-Zirkonoxid subtraktiv (Prüfkörper 9; 18,26 MPa)



(c) Zirkonoxid-Dentin additiv (Prüfkörper 17; 8,15 MPa)



(d) Zirkonoxid-Dentin subtraktiv (Prüfkörper 4; 5,96 MPa)

Abbildung 29 Exemplarische Aufnahmen der Frakturflächen der vier Zirkonoxidkeramik-Gruppen mit dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung

5.1.5 Weibull-Statistik

Mithilfe der Weibull-Statistik wurde die Zuverlässigkeit überprüft. Es wurde für jede Gruppe das dimensionslose Weibull-Modul m und die charakteristische Verbundfestigkeit σ_θ in [MPa] ermittelt. Dabei ist m allgemein als ein Maß für die Zuverlässigkeit und σ_θ als eine Alternative zum Mittelwert anzusehen. Je größer m ist, als desto zuverlässiger kann das Material bzw. in diesem Fall der Haftverbund angesehen werden [180].

In der Tabelle 7 sind das Weibull-Modul m und die charakteristische Verbundfestigkeit σ_θ der jeweiligen Gruppen dargestellt.

Tabelle 7 Weibull-Modul m und die charakteristische Verbundfestigkeit σ_θ in [MPa]

Gruppe	m	σ_θ in [MPa]	R^2
LiDi-LiDi additiv	2,93	18,27	0,976
LiDi-LiDi subtraktiv	2,90	21,38	0,936
LiDi-Dentin additiv	2,97	7,15	0,946
LiDi-Dentin subtraktiv	2,57	7,11	0,948
ZrO ₂ -ZrO ₂ additiv	9,61	13,05	0,940
ZrO ₂ -ZrO ₂ subtraktiv	5,07	15,49	0,985
ZrO ₂ -Dentin additiv	2,85	6,62	0,977
ZrO ₂ -Dentin subtraktiv	2,41	7,16	0,918

Die höchsten Werte für das Weibull-Modul erzielten die reinen Zirkonoxidkeramik-Gruppen deutlich mit 9,61 für die additive und mit 5,07 für die subtraktive Gruppe. Die Werte der sechs weiteren Gruppen lagen nahe beisammen mit Werten zwischen minimal 2,41 (ZrO₂-Dentin subtraktiv) und maximal 2,93 (LiDi-LiDi additiv), wobei die Werte der additiven Gruppen stets etwas höher waren als die der vergleichbaren subtraktiven Gruppen.

Die Ergebnisse der charakteristischen Verbundfestigkeit σ_θ waren mit den bereits berechneten Mittelwerten (Tabelle 7) vergleichbar sortiert, auch wenn die Werte für σ_θ etwas höher lagen.

Zum besseren Verständnis und zur Visualisierung der Werte ist eine grafische Darstellung der Weibull-Diagramme essenziell. Die Abbildung 30 stellt deshalb die Weibull-Diagramme der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen und die Abbildung 31 die der Zirkonoxidkeramik-Gruppen dar.

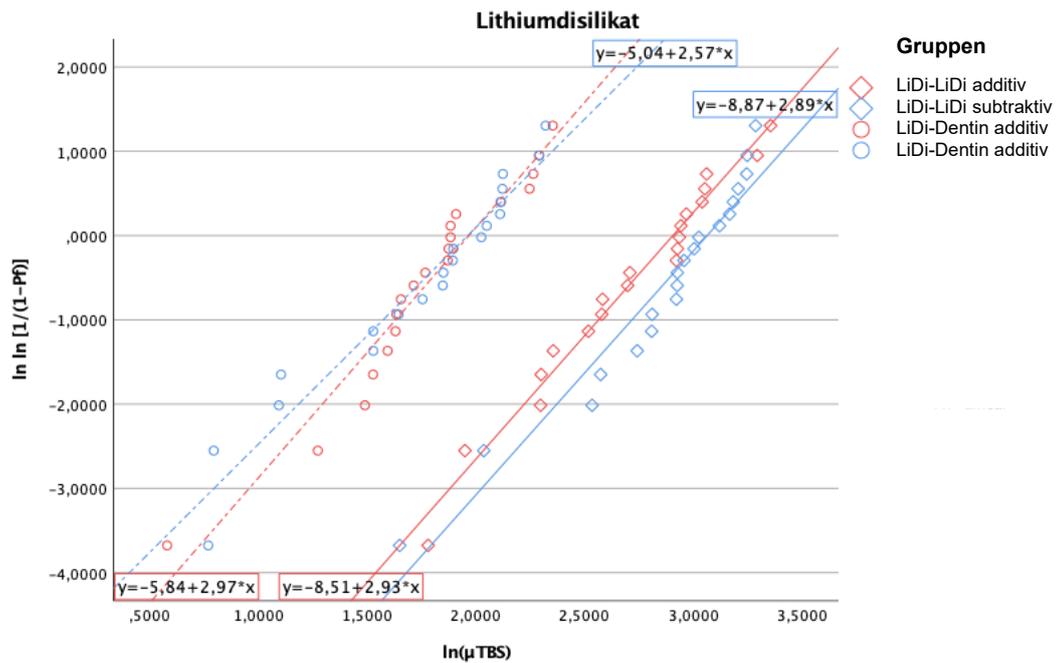


Abbildung 30 Weibull-Diagramm der Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen

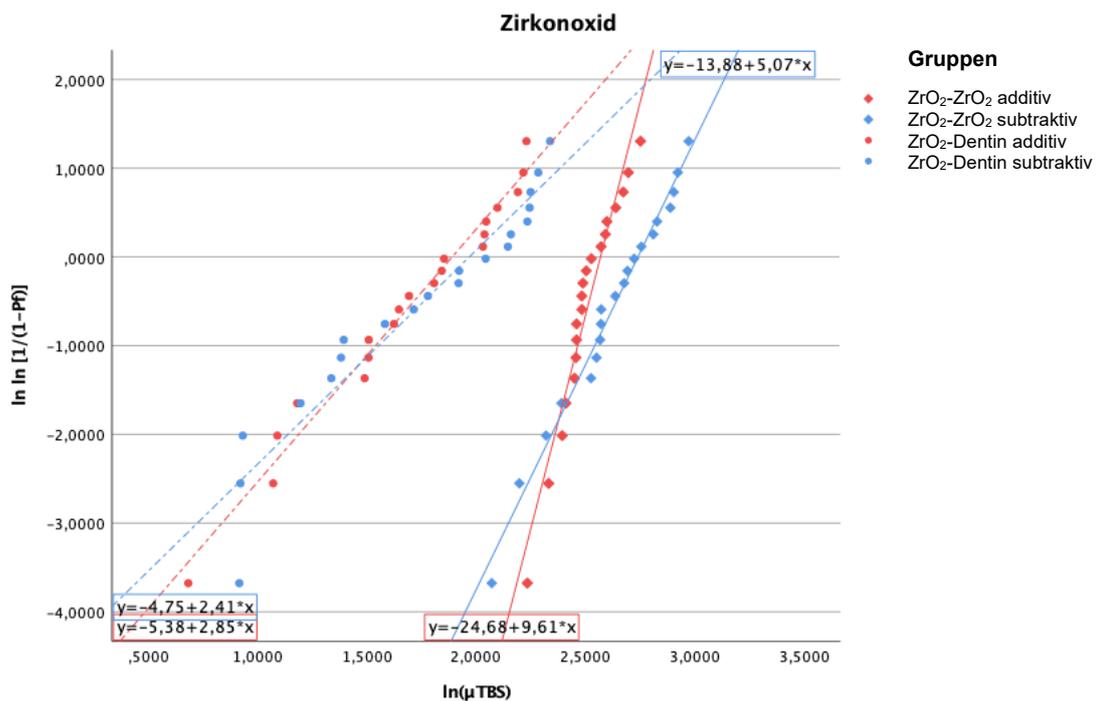


Abbildung 31 Weibull-Diagramm der Zirkonoxidkeramik-Gruppen

Das Weibull-Modul m ist aus der Steigung der Geraden ablesbar. Je steiler die Gerade, desto größer ist m . Der nahezu parallele Verlauf der beiden reinen Lithiumdisilikatkeramik-Gruppen und der vier Gruppen, die Dentin enthielten, veranschaulicht die ähnlichen Werte für das Weibull-Modul.

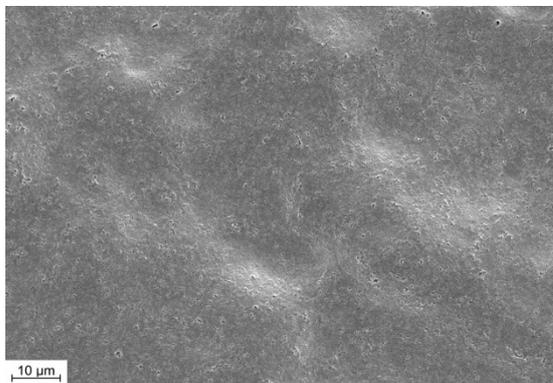
Dagegen stellt die charakteristische Verbundfestigkeit σ_0 ein Standortparameter der errechneten Geraden nach Weibull dar und ist verantwortlich für die Verschiebung entlang der x-Achse. Man erhält den natürlichen Logarithmus der charakteristischen Verbundfestigkeit σ_0 , indem man die Gleichung der Geraden (siehe Abbildungen 30 und 31) gleich 0 setzt. Die errechnete charakteristische Verbundfestigkeit σ_0 ist zwar vergleichbar mit dem Mittelwert, deren Werte fallen aufgrund seiner Berechnung jedoch stets etwas größer als die der Mittelwerte aus. Sie ist entscheidend dafür, dass die Gruppen, die an Dentin befestigt wurden, im Koordinatensystem weiter nach links verschoben sind als die, die an Keramik befestigt wurden, da der Wert für diese Gruppen niedriger ist.

5.2 Ergebnisse der Oberflächenanalyse

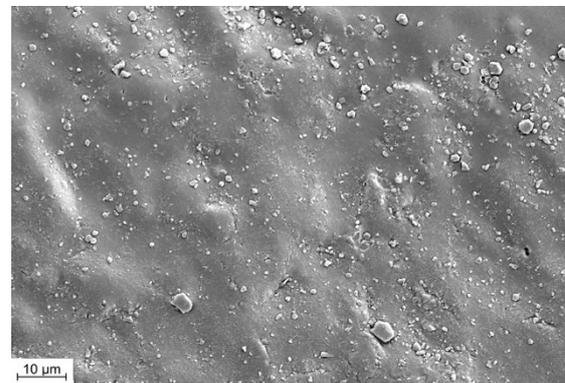
5.2.1 Aufnahmen im REM

5.2.1.1 Lithiumdisilikatkeramik – unbehandelt

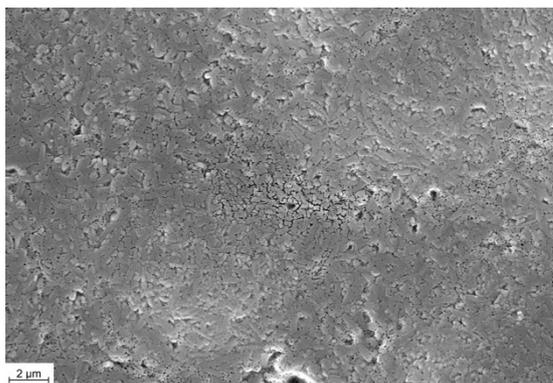
Die Abbildung 32 stellt die Oberflächen der beiden Lithiumdisilikatkeramiken direkt nach der Fertigung bzw. vor einer Behandlung mit Flusssäure dar. Dabei wies die Oberfläche der subtraktiv hergestellten Keramik im Vergleich eine unruhigere Struktur mit deutlich mehr (Schleif-)Debris auf. Darüber hinaus wurde hiermit auch deutlich, dass eine alleinige Reinigung der Keramik im Ultraschallbad nicht ausreicht, um die Keramik von (Schleif-)Debris zu befreien.



(a) Lithiumdisilikat additiv unbehandelt;
1000-fache Vergrößerung



(b) Lithiumdisilikat subtraktiv unbehandelt;
1000-fache Vergrößerung



(c) Lithiumdisilikat additiv unbehandelt;
4000-fache Vergrößerung



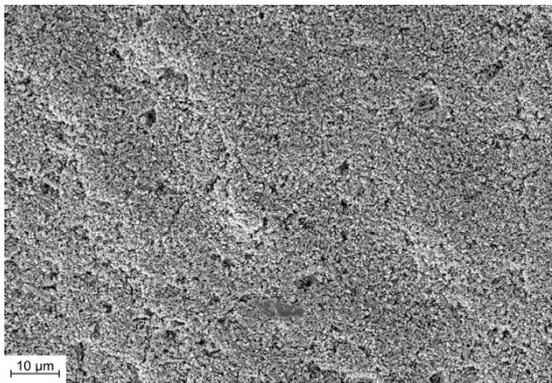
(d) Lithiumdisilikat subtraktiv unbehandelt;
4000-fache Vergrößerung

Abbildung 32 REM-Aufnahmen der beiden unbehandelten Lithiumdisilikatkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv

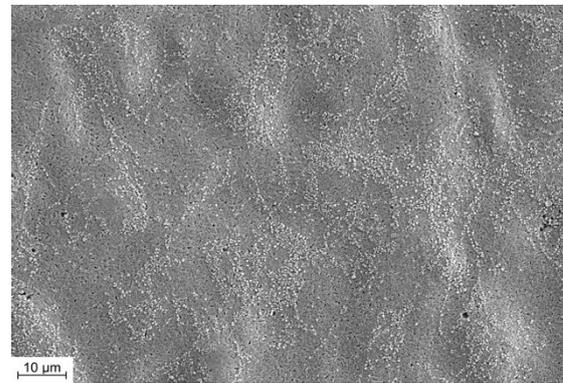
5.2.1.2 Lithiumdisilikatkeramik – geätzt

In der Abbildung 33 auf den Bildern der geätzten Lithiumdisilikatkeramiken ist zu erkennen, dass bei beiden Keramiken Debris und ein gewisser Glasanteil durch die Flusssäure entfernt wurden, wodurch sich die jeweilige Oberflächenstrukturen veränderten.

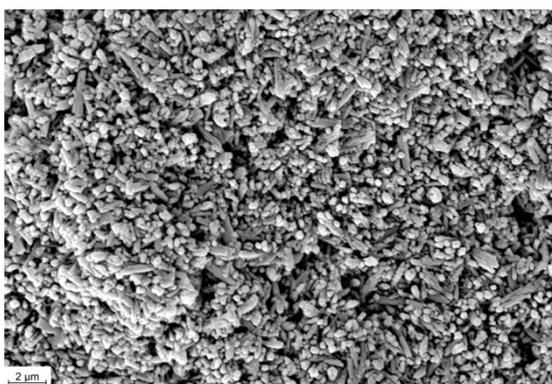
Es ist außerdem deutlich sichtbar, dass diese Oberflächenstrukturen der beiden Lithiumdisilikatkeramiken im Vergleich unterschiedliche Bilder aufwiesen. Die eher stäbchenförmigen Lithiumdisilikatkristalle des additiv gefertigten Lithiumdisilikats wirkten eckiger und spitzer als die eher abgerundeten plättchenförmigen Kristalle des subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikats. Außerdem waren die stäbchenförmigen Kristalle mit ca. $2,5\ \mu\text{m}$ größer als die ca. $1,5\ \mu\text{m}$ großen plättchenförmigen Kristalle des subtraktiven Lithiumdisilikats.



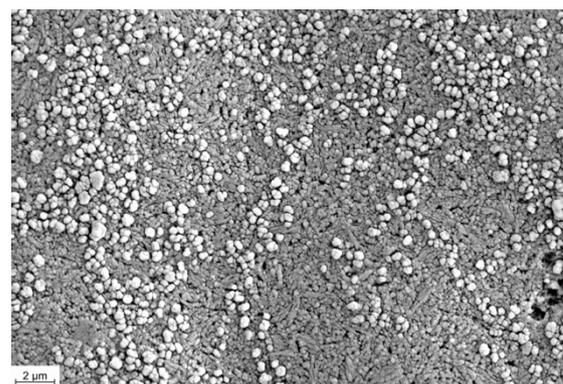
(a) Lithiumdisilikat additiv geätzt;
1000-fache Vergrößerung



(b) Lithiumdisilikat subtraktiv geätzt;
1000-fache Vergrößerung



(c) Lithiumdisilikat additiv geätzt;
4000-fache Vergrößerung



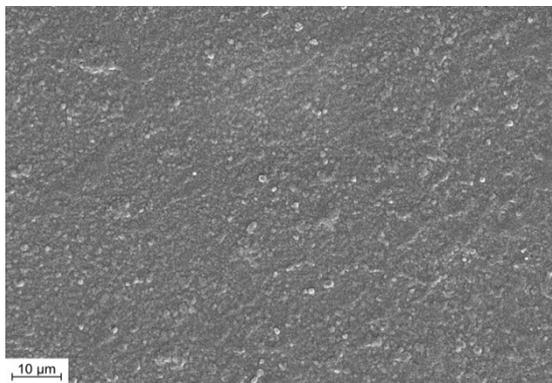
(d) Lithiumdisilikat subtraktiv geätzt;
4000-fache Vergrößerung

Abbildung 33 REM-Aufnahmen der beiden geätzten Lithiumdisilikatkeramiken, Vergleich zwischen additiv und subtraktiv

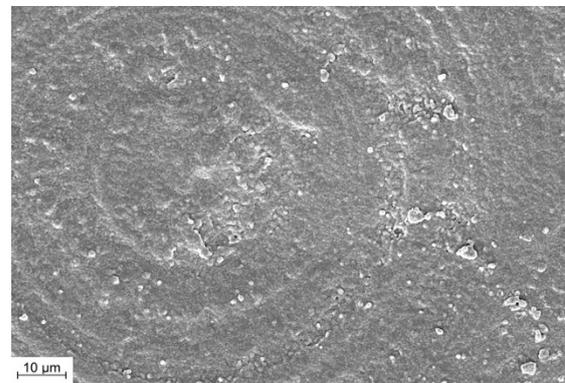
5.2.1.3 Zirkonoxidkeramik – unbehandelt

Die in Abbildung 34 dargestellten Oberflächen der beiden Zirkonoxidkeramiken nach der Fertigung und vor dem Abstrahlen zeigen eine sehr ähnliche Struktur und es sind kaum Unterschiede auszumachen. Nur in der kleineren 1000-fachen Vergrößerung sind bei der subtraktiv hergestellten Zirkonoxidkeramik (b) kreisförmige Rillen zu sehen, die durch die Schleifkörper beim Fräsprozess entstanden. In der größeren 4000-fachen Vergrößerung wird außerdem deutlich, dass die mittlere Korngröße beim subtraktiv gefertigten Zirkonoxid höher war.

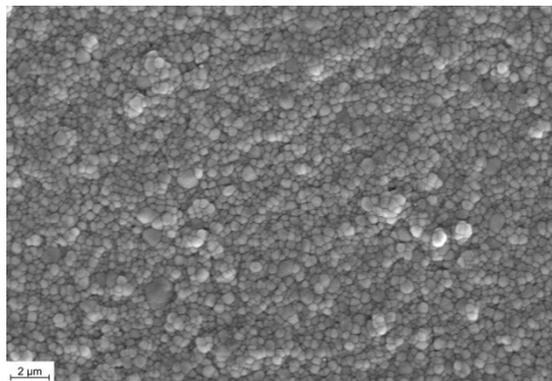
Verglichen mit der subtraktiven Lithiumdisilikatkeramik war beim subtraktiven Zirkonoxid keine Schleifdebris zu erkennen, da die Formgebung im Weißzustand erfolgte.



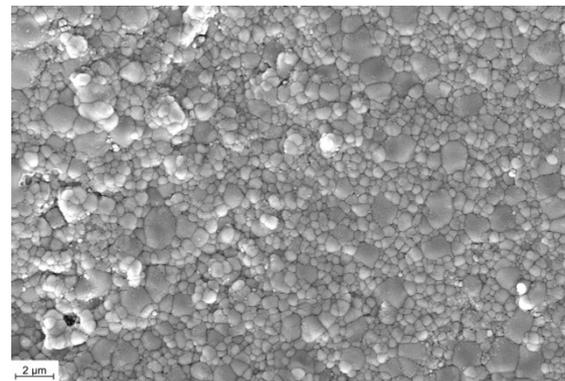
(a) Zirkonoxid additiv unbehandelt;
1000-fache Vergrößerung



(b) Zirkonoxid subtraktiv unbehandelt;
1000-fache Vergrößerung



(c) Zirkonoxid additiv unbehandelt;
4000-fache Vergrößerung

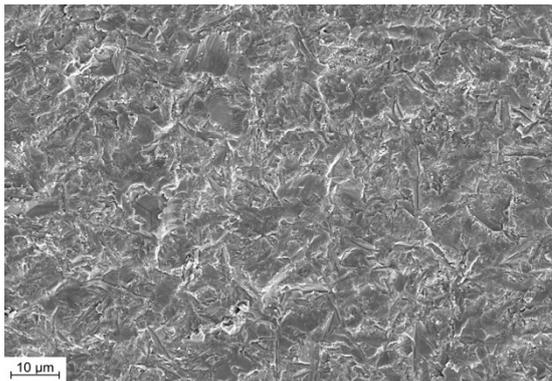


(d) Zirkonoxid subtraktiv unbehandelt;
4000-fache Vergrößerung

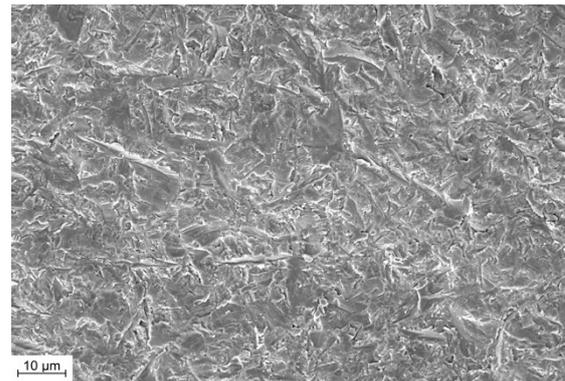
Abbildung 34 REM-Aufnahmen der beiden unbehandelten Zirkonoxidkeramiken,
Vergleich zwischen additiv und subtraktiv

5.2.1.4 Zirkonoxidkeramik – gestrahlt

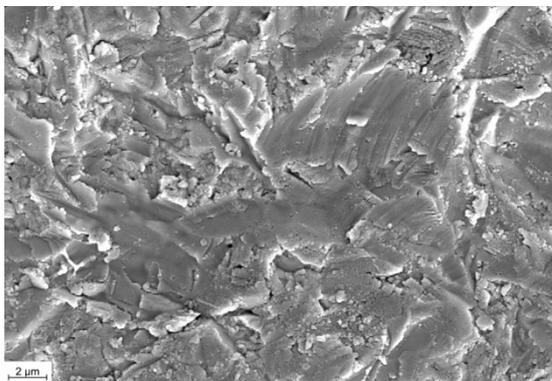
Wie in Abbildung 35 zu sehen ist, gleichen sich die Aufnahmen der beiden Keramiken nach dem Abstrahlen sehr. Es sind keine Unterschiede mehr auf den Oberflächen festzustellen, die Hinweise auf die Keramik- bzw. die Herstellungsart liefern. Bei beiden Keramiken sind weder die Korngrenzen noch die typische Morphologie der Yttrium-stabilisierten Zirkonoxide mehr zu erkennen. Stattdessen ist nur eine aufgeworfene, raue Oberfläche zu sehen.



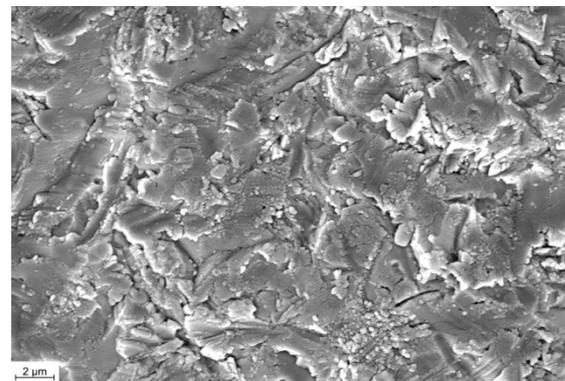
(a) Zirkonoxid additiv gestrahlt;
1000-fache Vergrößerung



(b) Zirkonoxid subtraktiv gestrahlt;
1000-fache Vergrößerung



(c) Zirkonoxid additiv gestrahlt;
4000-fache Vergrößerung



(d) Zirkonoxid subtraktiv gestrahlt;
4000-fache Vergrößerung

Abbildung 35 REM-Aufnahmen der beiden gestrahlten Zirkonoxidkeramiken,
Vergleich zwischen additiv und subtraktiv

5.2.2 Ergebnisse der Rauigkeitsmessung

Analog zum Mikrozugversuch wurden die Werte der Oberflächenrauigkeit S_a der Gruppen mithilfe des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung geprüft und bei allen Gruppen konnte von einer Normalverteilung ausgegangen werden ($p > 0,05$).

5.2.2.1 Deskriptive Statistik

In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Rauigkeitsmessung dargestellt. Es sind für jede Keramikart jeweils der Rauigkeitswert S_a und die maximale Höhe S_z aufgeführt.

Tabelle 8 Ergebnisse der Rauigkeitsmessung

Material	Unbehandelt		Behandelt	
	S_a in μm	S_z in μm	S_a in μm	S_z in μm
LiDi additiv	$3,70 \pm 0,60$	$28,10 \pm 1,82$	$3,90 \pm 0,28$	$28,82 \pm 0,87$
LiDi subtraktiv	$3,99 \pm 0,81$	$28,73 \pm 0,80$	$3,91 \pm 0,85$	$28,50 \pm 1,14$
ZrO ₂ additiv	$0,39 \pm 0,50$	$7,75 \pm 6,36$	$0,79 \pm 0,98$	$8,72 \pm 8,05$
ZrO ₂ subtraktiv	$0,67 \pm 0,73$	$6,30 \pm 3,76$	$0,82 \pm 0,76$	$8,94 \pm 5,39$

Der durchschnittliche Flächeninhalt der untersuchten Oberflächen bei 2000-facher Vergrößerung unter dem Keyence-Mikroskop lag bei ca. $15.000 \mu\text{m}^2$.

Es ist zu sehen, dass die Rauigkeitswerte S_a der beiden Lithiumdisilikatkeramiken deutlich über den Werten der beiden Zirkonoxidkeramiken lagen. Die Rauigkeit der additiven Lithiumdisilikatkeramik nahm durch das Ätzen mit Flusssäure jedoch kaum zu, indem der Rauigkeitswert durch die Behandlung von $3,70 \pm 0,60 \mu\text{m}$ auf $3,90 \pm 0,28 \mu\text{m}$ anstieg. Beim subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikat veränderte er sich noch weniger, bzw. der Wert fiel sogar geringfügig von $3,99 \pm 0,81 \mu\text{m}$ auf $3,91 \pm 0,85 \mu\text{m}$.

Durch Abstrahlen erhöhte sich die Rauigkeit des additiv gefertigten Zirkonoxids von $0,39 \pm 0,50 \mu\text{m}$ auf $0,79 \pm 0,98 \mu\text{m}$. Die Rauigkeit des behandelten subtraktiv gefertigten Zirkonoxids lag nach zuvor $0,67 \pm 0,73 \mu\text{m}$ mit $0,82 \pm 0,76 \mu\text{m}$ in einem vergleichbaren Bereich.

Insgesamt ist erkennbar, dass die Rauigkeitswerte für die behandelten Oberflächen der beiden Keramikarten dadurch zwar deutlich unterschiedlich waren, für das additive und subtraktive Herstellungsverfahren aber jeweils nahezu übereinstimmten. Dieselbe Aussage konnte ebenfalls für Ergebnisse für die maximale Höhe der Oberflächen S_z (siehe Tabelle 8) getroffen werden.

5.2.2.2 Graphische Darstellung der Oberflächenrauigkeit

Die Abbildungen 36 bis 39 stellen die Rauigkeiten der behandelten Oberflächen der vier Keramiken noch einmal exemplarisch graphisch dar.

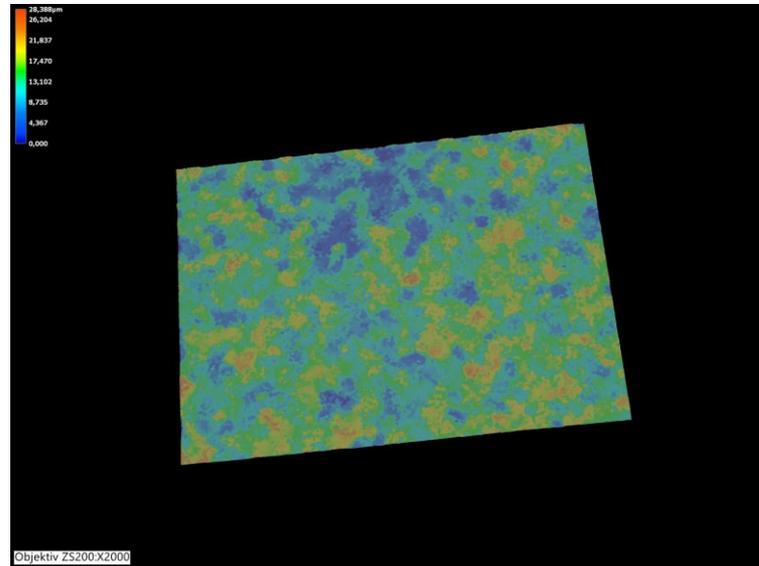


Abbildung 36 Darstellung der Rauigkeit geätzter, additiv hergestellter Lithiumdisilikatkeramik

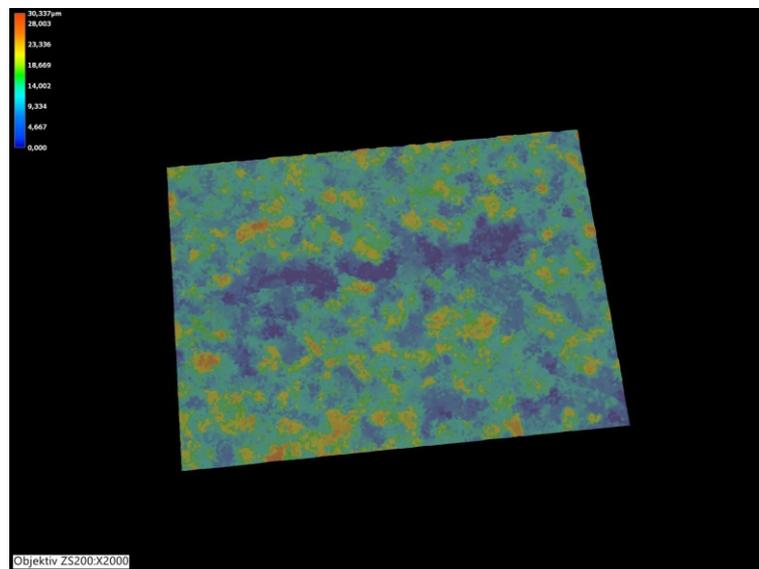


Abbildung 37 Darstellung der Rauigkeit geätzter, subtraktiv hergestellter Lithiumdisilikatkeramik

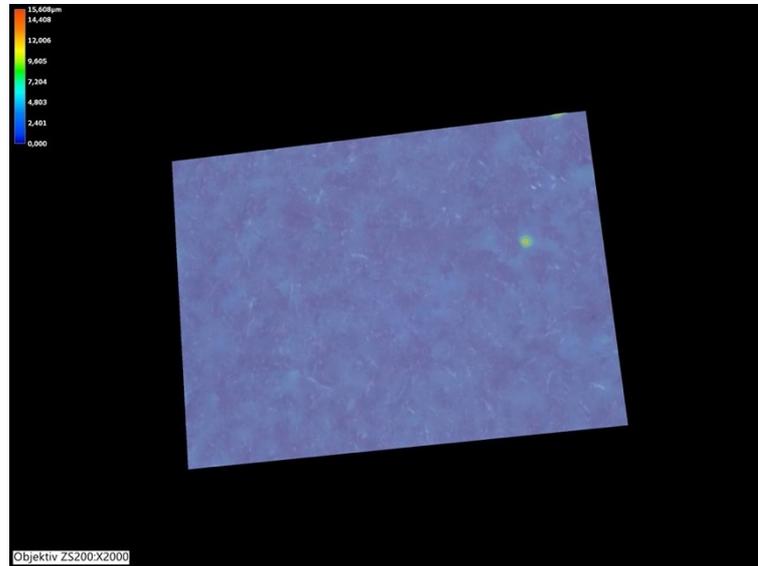


Abbildung 38 Darstellung der Rauigkeit gestrahlter, additiv hergestellter Zirkonoxidkeramik

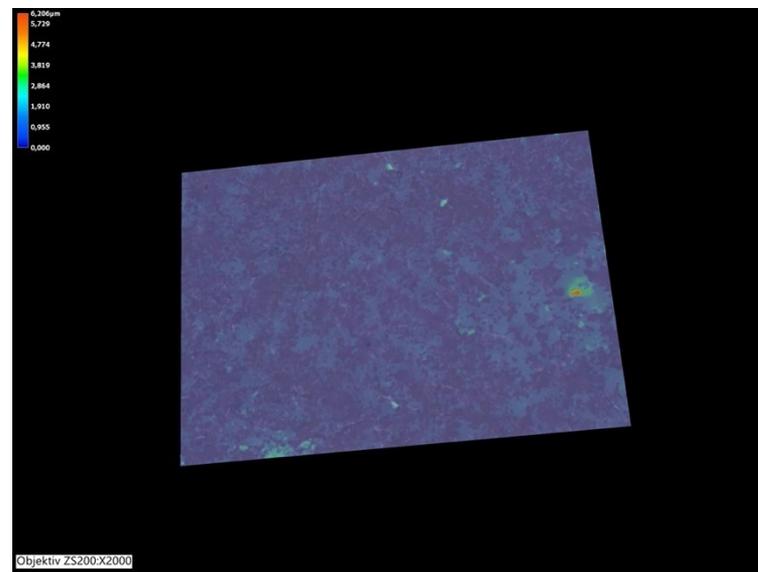


Abbildung 39 Darstellung der Rauigkeit gestrahlter, subtraktiv hergestellter Zirkonoxidkeramik

5.2.2.3 Einfaktorielle Varianzanalyse mit Post-hoc-Tukey-Test

Es wurde ähnlich wie beim Mikrozugversuch eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt, um die Rauigkeitswerte der acht Gruppen auf einen signifikanten Unterschied zu untersuchen.

Zunächst wurde bei einem festgelegten Signifikanzniveau von $p < 0,05$ bestätigt, dass signifikante Unterschiede zwischen den acht Gruppen bestanden, $F(7, 184) = 137,001$, $p < 0,001$.

Daran anschließend wurde Tukeys Post-hoc-Test nach dem bekannten Verfahren durchgeführt, um die einzelnen bestehenden signifikanten Unterschiede bei einem Signifikanzniveau von $p < 0,05$ ermitteln zu können.

Sowohl für alle vier Lithiumdisilikat- als auch für alle vier Zirkonoxidgruppen konnte jeweils untereinander aufgrund der berechneten Signifikanzwerte von jeweils mindestens $p \geq 0,450$ die Nullhypothese über einen signifikanten Unterschied nicht abgelehnt werden. Damit bestand nach dieser Statistikanalyse nicht nur zwischen den additiv und subtraktiv hergestellten Prüfkörpern kein statistisch signifikanter Unterschied, sondern sogar auch zwischen den behandelten und unbehandelten Gruppen. Signifikante Unterschiede lagen somit nur zwischen den Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidgruppen vor, aber nicht innerhalb dieser jeweils vier Gruppen der beiden Keramikarten.

6 Diskussion

Ziel der vorliegenden Studie war es, die Verbundfestigkeit von additiv gefertigter Dentalkeramik zu untersuchen. Um den Haftverbund von verschiedenen Seiten aus zu beleuchten, wurde ein In-vitro-Aufbau gewählt. In dessen Rahmen wurde ein Mikrozugversuch durchgeführt und die Oberfläche charakterisiert.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der vorliegenden Studie wurde die zugrunde liegende übergeordnete Nullhypothese, dass kein signifikanter Unterschied zwischen additiv und subtraktiv gefertigter Keramik bezüglich der Verbundfestigkeit und der Oberflächencharakteristik besteht, akzeptiert. Sowohl bei der Lithiumdisilikat- als auch bei der Zirkonoxidkeramik erzielten die additiven und die subtraktiven Prüfkörper im Mikrozugversuch vergleichbare Ergebnisse nach der statistischen Analyse. Auch im Zuge der Oberflächenanalyse konnten weder mit dem Rasterelektronenmikroskop noch mit der Rauigkeitsmessung entscheidende Unterschiede zwischen additiv und subtraktiv gefertigten Keramikprüfkörpern erfasst werden.

Damit wurde auch bereits ein wichtiger Punkt der untergeordneten Nullhypothese beantwortet, indem die Herstellungsart ausdrücklich bei beiden Keramikarten keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse nahm. Insgesamt konnte somit die untergeordnete Nullhypothese, dass kein signifikanter Unterschied zwischen Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidkeramik vorliegt, teilweise akzeptiert werden. Unabhängig von der Herstellungsart erreichten Prüfkörper aus Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidkeramik, die an humanen Dentin befestigt wurden, jeweils vergleichbare Verbundfestigkeiten im Mikrozugversuch. Dagegen konnten bei Prüfkörpern, bei denen Keramik an Keramik befestigt wurde, im Mikrozugversuch signifikante Unterschiede zwischen Zirkonoxid- und Lithiumdisilikatkeramik festgestellt werden. Außerdem wiesen die beiden Keramikarten neben den keramikspezifischen Mikrostrukturen auch unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten auf.

Die höchsten gemessenen Verbundfestigkeiten erzielten die reinen Lithiumdisilikatkeramikgruppen mit $16,27 \pm 6,13$ MPa für die additive Gruppe sowie $18,82 \pm 5,92$ MPa für die subtraktive Gruppe. Einige andere Untersuchungen bestätigten bereits den zuverlässigen Verbund zwischen IPS e.max CAD zum Befestigungskomposit Variolink Esthetic nach vorheriger Ätzung und unter Anwendung des Haftvermittlers Monobond Plus [182, 183]. Mit 2,93 bzw. 2,90 war das ermittelte Weibull-Modul der beiden Gruppen auf einem Niveau, was für eine vergleichbare Zuverlässigkeit des Haftverbundes spricht. Auch die einfaktorielle Varianzanalyse konnte zwischen den beiden Gruppen keinen signifikanten Unterschied nachweisen, sodass davon auszugehen ist, dass die

Verbundfestigkeit des additiv gefertigten Lithiumdisilikats dem bewährten subtraktiv gefertigten IPS e.max CAD gleichgestellt ist.

In einer Studie aus dem Jahr 2014 wurden bereits den beiden Lithiumdisilikatkeramiken IPS e.max CAD und seinem Vorgänger IPS Empress 2 (Ivoclar) vergleichbare Verbundfestigkeiten zu Komposit nachgewiesen, wobei die Verbundfestigkeit von IPS Empress 2 aber etwas geringer ausfiel [184]. Die Studie kam außerdem zu dem Schluss, dass die Verbundfestigkeit unter anderem von der chemischen Zusammensetzung des Lithiumdisilikats beeinflusst wird, welche zwischen IPS e.max CAD und IPS Empress 2 unterschiedlich ist [184]. Ein genauer Vergleich der chemischen Komponenten zwischen der additiv und subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikatkeramik wäre somit ein interessanter Punkt für zukünftige Untersuchungen.

Befestigt an Stäbchen desselben Zirkonoxids erreichten die beiden Zirkonoxide im direkten Vergleich mit $12,40 \pm 1,56$ MPa (additiv) und $14,23 \pm 3,22$ MPa (subtraktiv) etwas geringere Verbundfestigkeiten als die reinen Lithiumdisilikatkeramikgruppen. Mit 9,61 bzw. 5,07 erzielten sie jedoch mit Abstand die größte gemessene Zuverlässigkeit aller Gruppen bezüglich des Weibull-Moduls. Indem bei der einfaktoriellen Varianzanalyse dieser beiden Gruppen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden konnte, wird auch für Zirkonoxid die Annahme unterstützt, dass die Herstellungsart keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse dieser Prüfkörper im Zugversuch nahm. Entscheidend ist nur, dass es sich bei beiden Materialien um ein Zirkonoxid handelt. Dies korrespondiert mit einer Studie, die sogar unterschiedliche Generationen von Zirkonoxid untersuchte. Bei dieser konnte kein signifikanter Unterschied der verschiedenen Zirkonoxidgenerationen in Bezug auf die jeweiligen Verbundfestigkeiten zu Befestigungskomposit festgestellt werden. Ähnlich zu der vorliegenden Arbeit wurden in dieser Studie die Zirkonoxide im Rahmen der Vorbehandlung für 10 Sekunden bei 0,2 MPa Strahldruck und 10 mm Abstand mit Aluminiumoxidpartikeln sandgestrahlt und mit einem MDP-haltigen Haftvermittler konditioniert [185]. Nur die Größe der Aluminiumoxidpartikel war im Vergleich mit $110 \mu\text{m}$ vergrößert.

Bestärkt wird die Erkenntnis über die Unabhängigkeit von der Herstellungsart ebenfalls von den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Aufnahmen der Bruchflächen.

Bei der Analyse des Versagensmodus fiel nämlich auf, dass nicht nur die jeweiligen Prüfkörper einer Keramikart in dieselbe Subkategorie eingeteilt wurden, sondern sogar alle Prüfkörper der Gruppen, bei denen Keramik an Keramik befestigt wurde, in die

Subkategorie „Kohäsiv im Befestigungskomposit“ fielen. Unter dem Lichtmikroskop war jeweils auf beiden Teilen der Bruchflächen Befestigungskomposit zu sehen.

Dadurch lässt sich vermuten, dass die Verbundfestigkeit des Befestigungskomposits, in diesem Fall von Variolink Esthetic LC, zur Keramik höher ist als die innere Zugfestigkeit des Befestigungskomposits.

Diese Annahme steht im Einklang mit den Ergebnissen einer Studie von Liebermann et al., bei der der Haftverbund auf Basis unterschiedlicher Haftvermittler bzw. Adhäsivsysteme zwischen Keramik und Befestigungskompositen untersucht wurde [186]. Unter anderem bei Monobond Plus und Variolink Esthetic DC traten vermehrt kohäsive Frakturen bei gleichzeitig hohen gemessenen Verbundfestigkeiten während der Untersuchung unterschiedlicher Keramiken auf. Dies führte auf der einen Seite zu der Aussage, dass die Verbundfestigkeit im Wesentlichen vom verwendeten Adhäsivsystem abhängt. Auf der anderen Seite wurde daraus gefolgert, dass die Verbundfestigkeit zur Keramik höher ist als die Eigenfestigkeit der Substrate, insbesondere des Befestigungskomposits [186].

In der vorliegenden Studie wurden die Verbundfestigkeiten der reinen Lithiumdisilikat- und Zirkonoxid-Gruppen nicht miteinander verglichen. Die unterschiedlichen Materialeigenschaften, insbesondere das E-Modul, können nämlich die Werte der Verbundfestigkeit entscheidend beeinflussen und der deutliche Unterschied des E-Moduls zwischen Lithiumdisilikat und Zirkonoxid macht somit Vergleiche zwischen den beiden Keramikarten hinfällig [187-189]. Nach den Herstellerangaben liegt beispielsweise das E-Modul des subtraktiv gefertigten Lithiumdisilikats bei 95 ± 5 GPa und die Biegefestigkeit bei 360 ± 60 MPa [81]. Zum Vergleich werden das E-Modul des subtraktiv gefertigten Zirkonoxids mit 214 GPa und die Biegefestigkeit mit 1150 MPa deutlich höher ausgewiesen [190]. Während bislang noch keine Informationen zu dem additiv gefertigten Lithiumdisilikat verfügbar sind, gibt der Hersteller des additiv gefertigten Zirkonoxids für das E-Modul mit 205 GPa und für die 4-Punkt-Biegefestigkeit mit 940 MPa vergleichbare Werte zum subtraktiv gefertigten Zirkonoxid an [169]. In jedem Fall sollten die mechanischen Eigenschaften inklusive des E-Moduls der additiv gefertigten Keramiken im direkten Vergleich zu subtraktiv gefertigten Keramiken Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Bei der Betrachtung der vier Keramik-Dentin-Gruppen lässt es sich bei der Aussage, der Verbund hänge vom Haftvermittler bzw. Restaurations-Adhäsivsystem und vom Befestigungskomposit ab, noch einen Schritt weiter gehen. Sortiert nach der Versuchsvariablen ‚Befestigungsart‘, fällt nämlich auf, dass die vier Gruppen, bei denen jeweils Keramik an Dentin befestigt wurde, geringere Verbundfestigkeiten aufwiesen als

die anderen vier Gruppen, bei denen jeweils Keramik an Keramik befestigt wurde. Darüber hinaus erzielten die vier Keramik-Dentin-Gruppen mit $6,34 \pm 2,26$ MPa (LiDi-Dentin additiv), $6,26 \pm 2,42$ MPa (LiDi-Dentin subtraktiv), $5,88 \pm 2,22$ MPa (ZrO_2 -Dentin additiv) und $6,30 \pm 2,74$ MPa (ZrO_2 -Dentin subtraktiv) vergleichbare Verbundfestigkeiten im Mikrozugversuch. Sowohl die einfaktorielle Varianzanalyse (One-way ANOVA) mit anschließendem Post-hoc-Tukey-Test, als auch die dreifaktorielle Varianzanalyse (Three-way ANOVA) bestätigten, dass zwischen diesen vier Gruppen untereinander statistisch kein signifikanter Unterschied besteht. In der sich anschließenden Weibull-Analyse ergab sich ebenfalls ein ähnliches Bild. Im Weibull-Diagramm überlagerten sich die jeweiligen Geraden nahezu und die Werte der jeweiligen Weibull-Module lagen mit 2,85 (LiDi-Dentin additiv), 2,41 (LiDi-Dentin subtraktiv), 2,97 (ZrO_2 -Dentin additiv) und 2,57 (ZrO_2 -Dentin subtraktiv) nahe zusammen. Das spricht für eine ähnliche Zuverlässigkeit des Haftverbundes [180, 191].

Nach der Analyse des Versagensmodus (Tabelle 6) entsprach das Bruchmuster der Prüfkörper der Keramik-Dentin-Gruppen jedoch nicht mehr der Subkategorie „Kohäsiv im Befestigungskomposit“, stattdessen konnten alle Prüfkörper in die Subkategorie „Adhäsiv zum Dentin“ eingeteilt werden. Unter dem Lichtmikroskop war zu sehen, dass die Prüfkörper genau am Übergang zum Dentin brachen und der gesamte Befestigungskomposit an der jeweiligen Keramik haftete. Der Bruch ging somit vom Adhäsivsystem zur Zahnhartsubstanz aus.

Daraus lässt sich schließen, dass der Schwachpunkt des Verbundes von Keramik zu Zahnhartsubstanz in diesem Fall das Zahnhartsubstanz-Adhäsivsystem war. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse von Studien bestätigt, die ebenfalls den gesamten Verbund von Keramik zum Dentin untersuchten [183, 187, 192]. Im Einklang mit der vorliegenden Arbeit arbeiteten diese Studien ebenfalls das jeweils verwendete Zahnhartsubstanz-Adhäsivsystem als den Ursprung des Versagens heraus. Der Verbund von Zirkonoxid und Lithiumdisilikat zu den drei unterschiedlichen dort verwendeten Befestigungskompositen war jeweils stärker als der Verbund zwischen dem Befestigungskomposit und der Zahnhartsubstanz [192]. Die Kombination aus Monobond Plus und Variolink Esthetic DC bewies auch nach künstlicher Alterung stets einen stabilen Verbund sowohl zu Lithiumdisilikat als auch zu Zirkonoxid.

Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, fällt des Weiteren auf, dass die gesamten im Rahmen dieser Arbeit getesteten Stäbchen der übergeordneten Kategorie „Adhäsiv“ zugeordnet wurden. Dies ist aus dem Grund als positiv zu vermerken, als dass diese Kategorie die Testgröße des Versuchs, die adhäsive Frakturspannung, am eindeutigsten bestimmt. Die Kategorien „Mix“ und „Kohäsiv“ schließen nämlich unberechenbare Haftkomponenten mit ein und zudem wird die Bestimmung der Bruchfläche erschwert.

Dies spricht außerdem für eine erfolgreiche Prüfkörperherstellung, bei der die Dentin- und Keramikstäbchen nicht beschädigt wurden. Gleichzeitig zeigt dies, dass auch die additiv hergestellten Keramiken dem Zugversuch standhielten und durch die Zugkraft kein Bruch innerhalb der Keramikprüfkörper induziert wurde. Es gab keine Hinweise darauf, dass der Verbund der einzelnen Schichten, der bei den verwendeten Stäbchen sogar senkrecht zur Zugkraft ausgerichtet war, beschädigt wurde und eine Anisotropie der additiv gefertigten Stäbchen im Mikrozugversuch eine Rolle spielte.

Die Anisotropie, die dem schichtweisen Aufbau der Objekte geschuldet ist, ist wie bereits erklärt, ein bekannter Nachteil der additiven Herstellung. Sie kann dazu führen, dass sich die Ausrichtung und Positionierung der Objekte in der additiven Fertigungseinheit auf die mechanischen Eigenschaften derselben auswirken kann [174]. Nakai et. al. fanden beispielsweise heraus, dass die Art des additiven Herstellungsverfahrens und die Ausrichtung der Schichten die biaxiale Biegefestigkeit von Keramik beeinflusst [158]. Bei dieser Studie wurde die Biegefestigkeit von additiv gefertigten Zirkonoxid im Vergleich zu subtraktiv gefertigten Zirkonoxid untersucht. War beim biaxialen Biegeversuch die Krafteinwirkung parallel zum Verlauf der einzelnen Schichten, war die biaxiale Biegefestigkeit des additiv gefertigten Zirkonoxids verringert, obwohl die Kristall- und Mikrostruktur zwischen den unterschiedlichen Prüfkörpern keinen Verdacht auf Unterschiede zuließ. Bei einer senkrechten Ausrichtung der Schichten auf die Krafteinwirkung wiesen die additive und die subtraktive Gruppe dagegen auch vergleichbare Biegefestigkeiten auf. In Bezug auf die Verbundfestigkeit im Mikrozugversuch, scheint die Anisotropie und die Ausrichtung jedoch nicht von Bedeutung zu sein. Sowohl die gemessenen Werte der Verbundfestigkeit als auch die Analyse der Bruchoberflächen waren bei den additiven und subtraktiven Gruppen vergleichbar.

Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass die Herstellungsart (additiv oder subtraktiv) der jeweiligen Keramikart keinen entscheidenden Einfluss auf die Verbundfestigkeit nimmt. Diese Annahme wird auch von der zusätzlich durchgeführten dreifaktoriellen Varianzanalyse unterstützt, indem der Variablen ‚Herstellungsart‘ kein statistisch signifikanter Unterschied ($p=0,226$) und die geringste Effektstärke aller drei Variablen (partielles Eta-Quadrat = 0,026) nachgewiesen werden konnte.

Die Oberflächenanalyse wurde anhand von REM-Aufnahmen und mit der Ermittlung der Oberflächenrauigkeit vorgenommen, jeweils im unbehandelten und behandelten Zustand. Die Messung der Oberflächenrauigkeit erfolgte dabei nicht mechanisch mit einem Taster, sondern berührungslos, rein optisch mithilfe des digitalen Keyence-

Mikroskops. Diese 3D-Messung wurde durch eine Fokusvariation und die daraus folgende tiefenscharfe Aufnahme des Keyence Mikroskops ermöglicht.

Die Ergebnisse zur Oberflächenrauigkeit der additiven Lithiumdisilikatkeramik ließen nur einen geringen Anstieg der Oberflächenrauigkeit nach 20-sekündiger Ätzung mit 5%iger Flusssäure erkennen mit vorher $3,70 \pm 0,60 \mu\text{m}$ zu nachher $3,90 \pm 0,28 \mu\text{m}$. Im Fall der subtraktiv gefertigten Gruppe wurde sogar eine minimale Reduktion der Rauigkeit gemessen, indem sie von $3,99 \pm 0,81 \mu\text{m}$ auf $3,91 \pm 0,85 \mu\text{m}$ sank. Auch die sich anschließende einfaktorielle Varianzanalyse mit folgendem Post-hoc-Tukey-Test bekräftigte die Ergebnisse. Es konnte gleichermaßen weder bei der additiven noch bei der subtraktiven Gruppe ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den nicht-geätzten und den geätzten Prüfkörper festgestellt werden. Zudem lag kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den additiv und den subtraktiv gefertigten Gruppen vor.

In der Literatur ist sowohl zu finden, dass das Ätzen mit 5%iger Flusssäure für 20 Sekunden bei Lithiumdisilikat kaum Auswirkungen auf die messbare Oberflächenrauigkeit hat [193, 194], als auch, dass ein signifikanter Unterschied zwischen geätzten Prüfkörpern und einer Kontrollgruppe besteht [195]. Grundsätzlich liegt diesbezüglich in der Literatur eine große Heterogenität zwischen einzelnen Studien vor. Ein Konsens herrscht aber darüber, dass eine Ätzung von Lithiumdisilikat geringere Auswirkungen auf die Oberflächenrauigkeit nimmt als die Ätzung bei anderen Glaskeramiken wie beispielsweise bei Feldspat- oder leuzitverstärkter Glaskeramik. Der Grund hierfür liegt auf der einen Seite in dem geringeren Glasanteil des Lithiumdisilikats und auf der anderen Seite in der für herkömmliche Glaskeramiken typischen, längeren Ätzzeit von 60 Sekunden. Es kann somit weniger Glasmatrix auf der Oberfläche aufgelöst werden. Mit längeren Ätzzeiten oder höher prozentigen Flusssäuren ließen sich zwar auch beim Lithiumdisilikat höhere Oberflächenrauigkeiten erzielen, was aber zu einem negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und einem Herabsetzen der Festigkeit führen würde [195]. Eine höhere Oberflächenrauigkeit ist zudem nicht zwingend mit einer höheren Verbundfestigkeit verbunden [196].

Bei diesem Versuch kam dazu, dass in Anlehnung an die Praxis die Oberflächen vor der Rauigkeitsmessung nicht poliert wurden, da die Innenseiten einer Keramikrestauration vor dem Einsetzen ebenfalls nicht poliert werden. Folglich war eine Steigerung der Oberflächenrauigkeit dadurch schwerer messbar. Außerdem hängt die Rauigkeit auch von der Herstellungsart ab und es gibt zusätzlich Unterschiede sowohl innerhalb der additiven als auch innerhalb der subtraktiven Verfahren. Verschiedene Techniken bei der schichtweisen Fertigung (z.B. DLP-Technik oder Selektives Lasersintern) und verschiedene Einstellungen bei den CAD/CAM-Fräsverfahren, wie z.B. die verwendeten

Schleifkörper oder die Fräsumgebung (nass oder trocken), können alle die Ergebnisse der gemessenen Oberflächenrauigkeit beeinflussen [197, 198].

Aus diesem Grund ist es sehr entscheidend, die Aufnahmen des Raster-Elektronenmikroskops zu betrachten. Diese zeigen deutlich die Auswirkungen der Ätzung auf die Gefüge. Bei beiden Lithiumdisilikatgruppen ist an den vermehrt sichtbaren schwarzen Vertiefungen zu erkennen, dass durch die Säure die Glasanteile aufgelöst wurden. Ob die Säure auf die beiden Lithiumdisilikatkeramiken unterschiedlich starken Einfluss hat, ist anhand der Bilder jedoch allein nicht eindeutig erkennbar. In Kombination mit den gemessenen Rauigkeitswerten ist aber davon auszugehen, dass zwischen additiver und subtraktiver Lithiumdisilikatgruppe kein Unterschied besteht. Es liegen darüber hinaus noch keine Ergebnisse anderer Studien zur Oberfläche additiv gefertigter Lithiumdisilikatkeramiken vor, mit denen die Resultate dieser Arbeit verglichen werden können. Inwiefern die Säure Auswirkung auf die Festigkeit speziell des additiv gefertigten Lithiumdisilikats hat, sollte in weiteren Studien untersucht werden. Es ist anzunehmen, dass bei diesen die Gefahr größer ist, die Festigkeit durch eine Säurebehandlung herabzusetzen, sollte die Dichte des Kristallgefüges nicht hoch genug sein. Studien zeigten aber bereits, dass es mit der additiven Fertigung möglich ist, Keramik-restaurationen mit einer relativen Dichte von über 99% herzustellen [160].

Ein weiterer Punkt, der bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen vom Lithiumdisilikat auffiel, war die unterschiedliche Kristallstruktur der beiden Lithiumdisilikate. Die Kristalle der additiv gefertigten Gruppe waren deutlich eckig, spitz und stäbchenförmig mit einer Größe von ca. 2,5 μm . Im Vergleich dazu waren die Kristalle der subtraktiv gefertigten Gruppe plättchenförmig und mit einer Größe von bis zu 1,5 μm etwas kleiner. Die Ursache für diese stäbchenförmige Struktur liegt in der Fertigung und ist abhängig von den verwendeten Lithiumdisilikatkristallen bzw. von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien. Zur additiven Fertigung wurden demnach bei der Herstellung der Lithiumdisilikat-Schlicker Keramikfüllkörper aus Lithiumdisilikat genutzt, die bereits Lithiumdisilikatkristalle mit dieser eckigen und stäbchenförmigen Struktur enthielten. Wie genau Lithoz die keramischen Suspensionen herstellt, ist jedoch nicht bekannt.

Ein Beispiel für eine mögliche Herstellung der Lithiumdisilikat-Schlicker liefert dagegen Baumgartner et. al., die die additive Fertigung unter anderem von Glaskeramik und Lithiumdisilikat mithilfe des LCM-Verfahrens erforschen [160]. Pressrohlinge, die normalerweise zur Herstellung von Lithiumdisilikat nach der Lost-Wax Technik verwendet werden, wurden hier zu einem feinen Pulver gemahlen. Die spätere Kristallstruktur der Lithiumdisilikatkeramik ist damit von den verwendeten Pressrohlingen und die Kristallgröße insbesondere von der Sintertemperatur abhängig. Die Rohlinge

von IPS e.max Press führen beispielsweise ebenfalls zu einer stäbchenförmigen Kristallstruktur [199].

Das erhaltene Pulver aus den zerkleinerten Pressrohlingen bildet schließlich die Grundlage des Schlickers [160]. Aufgrund des Mahlprozesses sind die erhaltenen Körner scharfkantig und weisen eine breite Größenverteilung auf. Die Beschaffenheit des Pulvers hat somit auch einen großen Einfluss auf das rheologische Verhalten des Schlickers. Die Herausforderung besteht darin, eine gute Verarbeitbarkeit für den Herstellungsprozess zu ermöglichen. Da jedes Pulver ein leicht unterschiedliches Verhalten aufweisen kann, müssen die weiteren Inhaltsstoffe des Schlickers stets genau adaptiert werden. Mithilfe der anschließenden angepassten thermischen Nachbehandlung kann ein ordnungsgemäßer Kristallisationsprozess gewährleistet werden und schließlich eine dichte Kristallstruktur ohne Porositäten entstehen. Auch die Sintertemperatur spielt bei der Kristallbildung bzw. dem Kristallwachstum und der damit einhergehenden Transluzenz sowie bei den mechanischen Eigenschaften eine große Rolle. Im Rahmen der genannten Studie konnten Baumgartner et. al. mit der dargestellten Schlicker-Herstellung und nach dem LCM-Verfahren reproduzierbar dichte und zuverlässige Körper aus Lithiumdisilikat fertigen, die den hohen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und an die Ästhetik von Zahnersatz entsprechen und eine Kristallgröße von ca. $0,5 \mu\text{m}$ aufwiesen [160].

Bei der Betrachtung der Werte der Zirkonoxide für die Oberflächenrauigkeit gab es ebenfalls Auffälligkeiten. Das unbehandelte additive Zirkonoxid war mit $0,39 \pm 0,50 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $0,67 \pm 0,73 \mu\text{m}$ der subtraktiven Gruppe durchschnittlich etwas glatter. Hierbei ist erneut zu berücksichtigen, dass die verwendeten Werkzeuge und Einstellungen beim Materialabtrag der subtraktiven Herstellung einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit nehmen. Je nach verwendeter Fräseinheit können die Ergebnisse der Oberflächenrauigkeit differieren. Umso bedeutender ist es, dass durch das Sandstrahlen mit $50 \mu\text{m}$ großen Aluminiumoxidpartikeln bei 10 mm Abstand und $0,2 \text{ MPa}$ Strahldruck für 10 Sekunden die gemessene Oberflächenrauigkeit bei beiden Materialien auf ein nahezu identisches Niveau erhöht wurde. Die Werte $0,79 \pm 0,98 \mu\text{m}$ (additiv) und $0,82 \pm 0,76 \mu\text{m}$ (subtraktiv) wurden ermittelt. Folglich besteht zwischen den beiden abgestrahlten Zirkonoxidgruppen nach einfaktorieller Varianzanalyse und Tukeys Post-hoc-Test auch statistisch kein signifikanter Unterschied. Dies kann einerseits erneut mit der nicht durchgeführten Politur erklärt werden und andererseits sind die gemessenen Werte bei einer gleichzeitig großen Standardabweichung insgesamt sehr niedrig. Diese große Standardabweichung lässt sich mit einzelnen Ausreißern mit sehr hohen Rauigkeitswerten bei der Rauigkeitsmessung der beiden glatten Prüfkörper begründen. In der Literatur wird

wiederum die Aussage der gemessenen Mittelwerte bestätigt, dass ein Abstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln die Oberflächenrauigkeit der Zirkonoxidkeramiken erhöht [140, 200]. Mit der Veränderung der Partikelgröße des Aluminiumoxids und der Strahlrücke könnten auch noch höhere Rauigkeiten erzielt werden. Die Gefahr ist allerdings, dadurch das Zirkonoxid zu beschädigen und den dauerhaften Verbund zu schwächen [201].

Um die Auswirkungen des Abstrahlens auf die Oberfläche noch tiefergehend zu untersuchen und zu verstehen, ist es auch im Falle der Zirkonoxide nötig, die REM-Aufnahmen zu betrachten. Die Oberflächenstruktur der beiden unbehandelten Zirkonoxide zeichnete sich durch Körner unterschiedlicher Größe und deren Grenzen aus. Die Morphologie war auf den Bildern nahezu identisch (Abbildung 34). Die Prüfkörper wiesen keinerlei Defekte oder Löcher auf, die auf den Fertigungsprozess zurückzuführen sind. Das Vorhandensein von Löchern kann nämlich die Beanspruchung des Materials erhöhen und folglich unerwünschte Umwandlungen in die monokline Phase inklusive Volumenvergrößerung hervorrufen [202]. Es sollte zudem erwähnt werden, dass Defekte den Ursprung für vorzeitige Materialalterung darstellen.

Die nach dem Abstrahlen aufgenommenen REM-Bilder (Abbildung 35) zeigten die Veränderungen der Oberflächenmorphologie nach dem Sandstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln. Sowohl bei der additiven als auch bei der subtraktiven Gruppe war ein Verschwinden der Korngrenzen nach dem Abstrahlen zu erkennen, wodurch die typische Morphologie von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid nicht mehr vorhanden war. Nach Literaturangaben ist die kinetische Energie der Aluminiumoxidpartikel während des Sandstrahlens hoch genug, um ein Schmelzen der Oberfläche von Werkstoffen auf der Zirkonoxidbasis zu bewirken [203]. Daneben waren auf den Aufnahmen Defekte in Form von (Mikro-)Rissen und plastische Verformungen zu sehen. Diese Defekte treten in der Regel aufgrund innerer Spannungen und erhöhter Temperaturen auf, die durch den Aufprall der Aluminiumoxidpartikel verursacht werden. Die Oberflächenveränderungen erschienen aber sowohl beim additiv als auch beim subtraktiv gefertigten Zirkonoxid in vergleichbarer Form und in der Literatur sind diese Defekte als ein übliches Phänomen bei jeder Art von Zirkonoxid beschrieben [203, 204]. Sie werden unter anderem als der Ursprung der erhöhten Oberflächenrauigkeit identifiziert. Darüber hinaus wird erklärt, dass die durch Abstrahlen entstandenen Defekte, mit der Anwendung von Befestigungskompositen wieder ausgebessert werden können, indem die Defekte aufgefüllt und die Oberflächen „geheilt“ werden [205-207]. Außerdem wird aufgeführt, dass das Sandstrahlen eine Phasenumwandlung des kristallinen Zirkonoxidgefüges von der tetragonalen in die monokline Phasen verursachen kann [203, 208]. Auf den Aufnahmen dieser Studie ist jedoch kein Hinweis auf eine solche Phasenumwandlung zu erkennen, was mit der schonenden Oberflächenkonditionierung zu erklären ist. 50 µm

Partikelgröße und 0,2 MPa Strahldruck bei 1 cm Abstand gelten zwar als eher milde Abstrahlparameter, sie genügen jedoch für das Schaffen einer ausreichenden Oberflächenrauigkeit für einen dauerhaften Verbund, ohne dabei die Oberfläche zu beschädigen [201].

Die Auswirkungen des Abstrahlens auf das Zirkonoxid hängt neben den Parametern des Abstrahlens zusätzlich von der Zirkonoxidgeneration und dem enthaltenen Anteil des Yttriumoxids ab. So sollten der Strahldruck und die Partikelgröße vor allem für die neuere dritte und vierte Generation, die beide einen höheren Anteil kubischer Phase besitzen, vermindert werden, um negative Auswirkung auf die Verbundfestigkeit und die mechanischen Eigenschaften zu verhindern [204, 209]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zirkonoxide können bekanntlich beide den Zirkonoxiden der zweiten Generation zugeordnet werden. Mit diesem Wissen, dass beide Keramiken mit denselben Parametern abgestrahlt wurden und es sich bei beiden untersuchten Gruppen um Zirkonoxide derselben Generation (3Y-TZP) handelte, sind die sehr ähnlichen gemessenen Rauigkeitswerte der additiv und subtraktiv gefertigten Zirkonoxide zu erklären. Die additive Fertigungstechnik scheint damit keine Auswirkung auf die Oberflächenrauigkeit zu nehmen, weder bei Lithiumdisilikat noch bei Zirkonoxid.

Zur Untersuchung eines Haftverbundes stehen grundsätzlich mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Am häufigsten werden Scher- und Zugversuche (Shear bzw. Tensile Bond Strength Test) durchgeführt, bei denen jeweils zwischen einer Mikro- und Makro-Ausführung unterschieden werden kann. Ein Vorteil der Scherversuche ist die einfache Durchführung [210]. Die Zugversuche stellten sich im Vergleich zu den Scherversuchen aber als die geeignetere und aussagekräftigere Methode heraus, um die Verbundfestigkeit von Keramik zu ermitteln [210, 211]. Bei Scherversuchen kommt es demnach zu ungleichmäßig verteilten Spannungsspitzen, Biegemomenten und zu vermehrt kohäsiven Brüchen [210-213]. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit der (Mikro-)Zugversuch im Split-Tooth-Design als Methode herangezogen, um die Verbundfestigkeit der Keramiken zu testen.

Die Differenzierung zwischen Mikro- und Makrozugversuchen wird anhand der Größe der Klebefläche getroffen. In der Literatur gibt es jedoch keine genauen Angaben, bis zu welcher Größe der Versuch noch als Mikrozug- bzw. Mikroscherversuch gilt. Erstmals durchgeführt wurde der Mikrozugversuch 1994 von Sano et al. [214]. Die Klebefläche betrug damals ca. 1 mm² [215]. Es wird jedoch auch noch bei Klebeflächen jenseits der 3 mm² von Mikrozug- bzw. Mikroscherversuchen gesprochen [213] und der Übergang

zu Makro-Tests ist fließend. Der Zugversuch dieser Untersuchung kann damit eher den Mikrozugversuchen zugeordnet werden.

Der Grund für die Einführung der Mikrozug- und Mikroscherversuchen war, dass hiermit Versuche im Split-Tooth-Design durchgeführt werden konnten. Dieses Konzept wurde auch bei dieser Studie umgesetzt, indem aus einem verwendeten Zahn mehrere Prüfkörper hergestellt werden konnten. Dies ist entscheidend, da jeder Zahn unterschiedlich ist und damit auch andere Verbundfestigkeiten erzielt. Bei dem Vergleich von zwei Gruppen konnten nun aus einem Zahn für beide Gruppen Prüfkörper hergestellt werden. Die Ergebnisse wurden besser vergleichbar dadurch, dass sich die Individualität jedes Zahns nicht so stark auf die Ergebnisse auswirkte. Es ist aber zu erwähnen, dass auch die einzelnen Prüfkörper eines Zahns unterschiedlich sind, da beispielsweise im Dentin kleine Defekte oder Stellen unterschiedlicher Mineralisierung vorliegen können. Ein gewisser Einfluss auf die Ergebnisse ließ sich damit nicht vermeiden. Umso wichtiger war es daher, den Versuch mit einer hohen Anzahl an Prüfkörpern durchzuführen.

Darüber hinaus sind allgemein mit einer Verkleinerung der Fläche höhere gemessene Verbundfestigkeiten verbunden. Es wurde sogar eine indirekte Proportionalität zwischen der Größe der Klebefläche und den ermittelten Verbundfestigkeiten festgestellt [216]. Zahnstruktur, Keramik und Komposite sind relativ spröde Materialien. Daher hängt die Verbundfestigkeit nach Griffiths Gesetz nicht nur von der Bruchfestigkeit selbst, sondern auch vom Vorhandensein von Defekten ab [217]. Bei kleineren Prüfkörpern ist somit die Wahrscheinlichkeit geringer, dass ein Defekt kritischer Größe vorhanden ist. Umgekehrt bedeutet dies, dass je größer der Prüfkörper ist, desto wahrscheinlicher ist das Vorhandensein eines größeren Fehlers, der zu ihrem Versagen und einer scheinbar geringeren Verbundfestigkeit führt. Bei Makroversuchen werden folglich niedrigere Verbundwerte ermittelt. Dennoch sind diese nach wie vor ein wichtiges Mittel zur Messung der Verbundfestigkeit harter Restaurationsmaterialien wie Keramik und Metalllegierungen [218]. Auch wenn bei einer Verkleinerung der Klebefläche somit in der Regel höhere Verbundfestigkeiten zu erwarten sind, so ist die Durchführung eines akkuraten Befestigungsprozesses bei kleineren Stäbchen umso unsicherer. Damit ein präzises Führen und Verkleben der Stäbchen garantiert werden konnte, wurde in dieser Studie die Größe der Klebefläche auf 4 mm^2 festgelegt.

Für den Erhalt von Prüfkörpern mit noch kleinerer Klebefläche werden bei den herkömmlichen Mikrozugversuchen zwei große Körper, beispielsweise Dentin und Komposit mit einem Adhäsiv aneinander befestigt und anschließend mithilfe einer Präzisionssäge in kleinere Prüfkörper gesägt [219]. Das wiederum ermöglicht auf der einen Seite die Herstellung kleinerer Prüfkörper (bis zu 1 mm^2 Klebefläche). Auf der anderen Seite kann es jedoch bereits vor der Durchführung des Zugversuchs aufgrund

der dabei wirkenden Kräfte und Erschütterungen zu einer Lösung des Verbundes und einer Beschädigung der Prüfkörper kommen. Ferner werden vor allem beim Sägen dichtgesinterter Keramik Schäden induziert, die der Auslöser eines Bruchs sein können [216, 220]. Die Folge sind wiederum niedrigere gemessene Verbundfestigkeiten.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, aber dennoch einen Mikrozugversuch im Split-Tooth-Design zu ermöglichen, wurden in dieser Arbeit zuerst die einzelnen kleinen Keramik- und Dentinstäbchen hergestellt. Anschließend wurden sie an den 4 mm² großen Klebeflächen aneinander befestigt. Diese Befestigung war dank des konstruierten Führungskörpers unter größter Präzision möglich. Hierbei musste mit großer Genauigkeit bei ständiger Kontrolle der Komponenten vorgegangen werden. Auch der überschüssige Befestigungskomposit durfte nur mit größter Sorgfalt entfernt werden, damit der Verbund keinen Schaden nimmt.

Die erhaltenen Prüfkörper waren demzufolge keiner weiteren Belastung ausgesetzt und wurden deshalb auch keiner zusätzlichen Formgebung unterzogen. Neben den hier verwendeten rechteckigen Stäbchen bewährten sich mit der Hantel- sowie Sanduhrform jedoch auch weitere Prüfkörpergeometrien bei den Mikrozugversuchen. Die Spannungskonzentration und -verteilung im Inneren der Stäbchen- und Hantelprüfkörper sind dabei im geraden Bereich der Prüfkörper sehr ähnlich, während bei der Sanduhrform die induzierten Spannungen im Haftverbund größer sind [221]. Der große Nachteil sowohl der Hantel- als auch der Sanduhrform ist, wie bereits angesprochen, der nötige Formgebungsprozess. In dessen Folge besteht eine erhöhte Gefahr, dass in den zu formenden Bereichen der Prüfkörper Defekte entstehen, die das Risiko eines Versagens erhöhen [220]. Aus diesem Grund wurden in diesem Versuch die aneinander befestigten Stäbchen mit ihren quadratischen Klebeflächen nicht weiterbearbeitet.

Auch die Befestigung der Stäbchen auf den Prüfkörperträgern der Mikrozugmaschine mit einem Befestigungskomposit bewährte sich, indem sich die Stäbchen nicht von den Trägern lösten oder ein Bruch außerhalb des untersuchten Haftverbundes auftrat. Darüber hinaus garantierte die Lichthärtung eine schnelle Verarbeitbarkeit ohne die Gefahr, die Dentinstäbchen zu übertrocknen.

Während des gesamten Mikrozugversuchs dieser Arbeit traten damit keine sogenannten „Pretesting Failures“ auf. Weder versagten Stäbchen vorzeitig, noch mussten Stäbchen ausgeschlossen werden. Pretesting Failures sind bekanntlich eine große Herausforderung an die Statistik und der Umgang mit diesen variiert [213, 222]. Teilweise werden sie komplett ausgeschlossen und teilweise werden sie mit auf 0 MPa festgelegten Verbundfestigkeiten in die Statistik aufgenommen. Der Ansatz, dass jedem vorzeitig gebrochenen Prüfkörper ein bestimmter Wert zugewiesen wird,

beispielsweise der niedrigste gemessene Wert innerhalb der jeweiligen Gruppe, scheint dabei am sinnvollsten, um die Verbundfestigkeit der Gruppe weder zu über- noch zu unterschätzen [222]. Da bei den Versuchen dieser Arbeit keine Pretesting Failures auftraten, stellte sich diese Frage nicht und ist als eine klare Stärke des Versuchsaufbaus zu sehen.

Eine Limitation der Studie dagegen ist, dass, obwohl der gesamte beschriebene Prozess über die verschiedenen Gruppen hinweg so konstant wie möglich durchgeführt wurde, es auch bei diesem zu nicht bestimmbareren Ungenauigkeiten kommen kann. Außerdem wurde während des Befestigungsprozesses beispielsweise auch kein standardisiertes Gewicht bzw. kein standardisierter Druck während des Zusammenführens und der Lichthärtung verwendet. Stattdessen wurde eine möglichst übereinstimmende Menge Befestigungskomposit auf die Stäbchen appliziert und ein nach bestem Ermessen vergleichbarer Druck aufgebracht, wobei der gesamte Herstellungsprozess jeweils nur von einem einzigen Behandler durchgeführt wurde. Dennoch können dadurch die Schichtdicken des Befestigungskomposits in einem geringen Rahmen voneinander abweichen. Dies wiederum bietet auch eine Erklärung für die geringfügig voneinander abweichenden Werte bei den reinen Keramik-Keramik-Gruppen, bei denen der Bruch kohäsiv im Befestigungskomposit erfolgte. Dabei ist aber anzumerken, dass auch bei der Befestigung einer Krone im klinischen Alltag, kein messbar konstanter Druck bei der Befestigung angewendet werden kann und die Größe des „Zementspalts“ sowie die Menge des Befestigungskomposits variieren. Vielmehr ist die adhäsive Befestigung sogar genau für solche Situationen geschaffen, Mikroundichtigkeiten zu schließen und Microleakage bei Randspalten zu verhindern [133].

Ein wichtiger Bestandteil des Versuchsaufbaus in der vorliegenden Studie war außerdem die thermische Alterung, die mittels Wasserlagerung und thermischer Belastungsänderung umgesetzt wurde. Dies erwies sich als gängige Methode, um Erkenntnisse über das zu erwartende In-vivo-Verhalten des Haftverbundes zu gewinnen. Die Langlebigkeit des Verbunds mit dem Befestigungskomposit wird durch die Lagerungsdauer und -bedingungen beeinflusst und soll die oralen Bedingungen nachahmen [223]. Während der Lagerung von Kompositen in Wasser treten Hydrolyseprozesse innerhalb des Komposits auf. Es wird davon ausgegangen, dass diese auftretende Alterung während der hier angewandten 10.000 Zyklen im Thermowechselbad der Alterung nach einem Jahr in der Mundhöhle entspricht [179]. Doch auch hier existiert kein standardisiertes Protokoll in der Forschung und die thermische Alterung wird teilweise gar nicht, teilweise mit einer abweichenden Anzahl an Zyklen oder nach einem völlig anderen Verfahren durchgeführt [224]. Dies erschwert einen Vergleich von Verbundfestigkeiten zwischen verschiedenen Studien erheblich.

Darüber hinaus sollte eine klinische Studie nach einem kontrollierten, standardisierten Studiendesign durchgeführt werden, um auch die langfristige klinische Leistung zu bewerten. Teil weiterer Untersuchungen sollte ebenfalls die Alterung des Zirkonoxids sein, insbesondere die Niedrigtemperaturdegradation (LTD) des additiv hergestellten Zirkonoxids [225].

Des Weiteren war es mit diesem Versuchsaufbau möglich, einen Haftverbund zu untersuchen, der aus den drei Teilen Restaurationsmaterial (Keramik), Befestigungsmaterial (Befestigungskomposit) und Zahnoberfläche (Dentin) besteht. Genauer betrachtet sind damit analog zur Praxis die beiden einzelnen Haftverbunde ‚Keramik-Befestigungskomposit‘ und ‚Befestigungskomposit-Dentin‘ zu einem Gesamtverbund kombiniert, der schließlich in dieser Studie im Mikrozugversuch auf seine Verbundfestigkeit geprüft wurde. In der klinischen Situation stellt die Verbundfestigkeit einer Keramikrestauration nämlich die Kraft dar, bei der sich diese vom Zahn löst. Diese Lockerung geht dabei ebenfalls von der schwächsten Stelle des Gesamtverbundes aus. In der Literatur wird die Verbundfestigkeit von Keramiken jedoch häufig nur im Verbund zu Kompositen untersucht und es wurden viele Ansätze entwickelt, um die Verbundfestigkeit zwischen Befestigungszement und Zirkonoxid zu erhöhen [226]. Der Haftverbund zum Zahn wird dagegen eher bei der Untersuchung unterschiedlicher Adhäsivsysteme charakterisiert. Da der Erfolg einer Keramikrestauration jedoch entscheidend von allen drei Teilen dieser beiden Verbunde geprägt ist, lassen sich mit den Ergebnissen dieser einzelnen Betrachtungen nur schwer Rückschlüsse auf die Praxis ziehen. Mit dem vorliegenden Mikrozugversuch konnten nun alle drei Teile des Verbundes untersucht werden und der Versuch damit näher an die Praxis angelehnt werden. Dementsprechend reichte auch bei der Analyse des Versagensmodus die Unterteilung in die in der Literatur üblichen Kategorien „Adhäsiv“, „Mix“ und „Kohäsiv“ nicht aus [219, 227, 228]. Und im Einklang mit vergleichbaren Studien wurde die Kategorie „Adhäsiv“ um die aufgeführten Subkategorien erweitert [183, 192].

Mit den Ergebnissen dieser Studie konnte somit schließlich nicht nur gezeigt werden, dass kein Unterschied zwischen additiv und subtraktiv gefertigter Keramik im Haftverbund besteht. Vielmehr stellte sich, wie bereits erklärt, das Adhäsivsystem für die Zahnhartsubstanz als der entscheidende Schwachpunkt heraus.

In der vorliegenden Studie wurde mit Syntac Classic aber nur ein Adhäsivsystem für die Zahnhartsubstanz verwendet, das techniksensitiv ist, aber hohe Verbundfestigkeiten zeigt [229]. Vor allem in Verbindung mit Variolink Esthetic stellt es eine etablierte und häufig verwendete Kombination zum zuverlässigen Befestigen von Keramikrestaurationen dar [230, 231]. Die Erkenntnis, dass das Zahnhartsubstanz-Adhäsivsystem als der Schwachpunkt des Einsetzens von Keramikrestaurationen angesehen werden kann,

legt somit nun nahe, dass der Verbund von Befestigungskomposit zu Dentin Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte.

Auch wenn damit der Fokus auf den Verbund zwischen Befestigungskomposit und Dentin gerichtet wurde, bedarf zugleich der Verbund zwischen Keramik und Befestigungskomposit weiterer Untersuchungen. In dieser Studie wurde nämlich ebenfalls nur ein Haftvermittler (Monobond Plus) für die Konditionierung der Keramiken und ein Befestigungskomposit (Variolink Esthetic LC) verwendet, damit der Schwerpunkt auf den Einfluss der Keramikart bzw. deren Herstellungsart gelegt wurde. Um aber pauschale Aussagen über den Verbund der additiv gefertigten Keramiken treffen zu können, sind weitere Untersuchungen mit weiteren Haftvermittlern bzw. Restaurations-Adhäsivsystemen und Befestigungsmaterialien notwendig. In diesem Kontext belegten zwar bereits frühere Studien, dass die Verbundfestigkeit im Wesentlichen vom verwendeten Haftvermittler abhängt und die Keramik einen erheblich geringeren Einfluss ausübt, dennoch sollte dieser Punkt nicht vernachlässigt werden [186, 232].

Insgesamt wurde deutlich, dass in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Ansätze und Modifikationen bestehen, Verbundfestigkeiten zu ermitteln und insbesondere Mikrozugversuche durchzuführen. Es existiert kein allgemein akzeptierter Standard und die Ergebnisse unterschiedlicher Arbeiten und Autoren sind damit kaum miteinander zu vergleichen [233-236]. Vor allem die Gegenüberstellung der gemessenen absoluten Werte der Verbundfestigkeiten zwischen unterschiedlichen Studien hat wenig Aussagekraft und ist nicht zweckmäßig. Vielmehr können Rückschlüsse auf eine Einordnung der einzelnen getesteten Materialien gezogen werden [231, 237].

Auch der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuch, ist als Modifikation eines Mikrozugversuchs anzusehen. Dabei sollten jedoch die Nachteile, die bei der Durchführung von Mikrozugversuchen mit Keramiken auftreten, behoben werden. So wurden, wie bereits beschrieben, die Keramiken im gesinterten Zustand nicht mehr bearbeitet. Gleichzeitig konnte der Verbund der Keramik zu Dentin im Split-Tooth-Design getestet und Pretesting Failures verhindert werden. Dennoch ist damit ein direkter Vergleich vor allem der ermittelten Werte für die Verbundfestigkeit und der Weibull-Moduli mit anderen zukünftigen Studien ebenfalls nur eingeschränkt möglich.

In diesem Fall kommt darüber hinaus erschwerend hinzu, dass bisher in der Literatur noch kein Vergleich zwischen der Verbundfestigkeit von additiv zu subtraktiv hergestelltem Lithiumdisilikat bzw. Zirkonoxid zu finden ist. Für das Verständnis und um eine bessere Gegenüberstellung mit zukünftigen Studien zu ermöglichen, wurden der gesamte Versuchsaufbau und das Vorgehen detailliert beschrieben.

7 Schlussfolgerung

Mit den Einschränkungen dieser Studie kann der Schluss gezogen werden, dass die Fertigungstechnik keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit sowohl von Lithiumdisilikat als auch von Zirkonoxid nimmt. Basierend auf allen Aspekten und Ergebnissen der Studie konnte, wie bereits erläutert, die übergeordnete Nullhypothese der vorliegenden Studie bestätigt werden, indem kein signifikanter Unterschied zwischen additiv und subtraktiv gefertigten Keramiken festgestellt werden konnte. Das gilt sowohl für Lithiumdisilikat- als auch für Zirkonoxidkeramik. In diesem Zusammenhang konnte die untergeordnete Nullhypothese, dass kein signifikanter Unterschied zwischen Zirkonoxid und Lithiumdisilikat besteht, teilweise bestätigt werden. Wie allgemein bekannt, handelt es sich bei Lithiumdisilikat- und Zirkonoxidkeramik selbstverständlich um grundlegend verschiedene Keramikarten mit unterschiedlichen Eigenschaften, was auch in dieser Studie deutlich wurde. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass der Verbund zu Dentin für beide Keramikarten, unabhängig von der Herstellungsart, vergleichbar ist. Vielmehr hängt der Verbund zu Dentin vom verwendeten Adhäsivsystem für die Zahnhartsubstanz ab.

8 Ausblick

Die additive Fertigung von Dentalkeramik für den täglichen Einsatz in der Zahnarztpraxis ist noch in der Erprobungsphase. Sie steht bei der Lithiumdisilikatkeramik sowie bei den weiteren Glaskeramiken noch am Anfang und es liegen diesbezüglich erst sehr wenige Daten vor. Die additive Herstellung von Zirkonoxid dagegen scheint bereits einen Schritt weiter zu sein und erste Ergebnisse wurden veröffentlicht. Sowohl für Zirkonoxid sowie für Lithiumdisilikat als auch für weitere folgende Keramiken, die additiv gefertigt werden, gilt jedoch, dass sie intensiven klinischen Untersuchungen hinsichtlich ihrer mechanischen und optischen Eigenschaften unterzogen werden müssen. Dazu gehören beispielsweise das E-Modul, die Biegefestigkeit und die Transluzenz. Die klinische Passung, die chemische Zusammensetzung sowie die Biokompatibilität sollten dabei ebenfalls geprüft werden.

Neben der Prüfung geometrischer Prüfkörper nimmt darüber hinaus vor allem die Erhebung klinikbezogener Daten einen sehr hohen Stellenwert ein und ist damit ebenso ein entscheidender Schritt zukünftiger Untersuchungen.

Fakt ist aber bereits, dass die additiven Fertigungsmethoden auch hinsichtlich der Herstellung von Dentalkeramik ein sehr großes Potential besitzen und durch sie neue Möglichkeiten entstehen. Die Entwicklung aller unterschiedlichen additiven Verfahren schreitet diesbezüglich sehr schnell voran und es ist nur eine Frage der Zeit, bis sie Einzug in den zahnärztlichen Alltag finden. Langfristig gesehen ist es somit möglich, dass die additive Fertigung in einigen Bereichen, wie beispielsweise bei der Herstellung von Keramikrestorationen, neben dem bisherigen Goldstandard, der subtraktiven Fertigung, zum Einsatz kommt. Vollständig ersetzen wird sie die subtraktive Fertigung aber wohl nicht, da auch diese ihre Vorteile bietet. Vielmehr ist in Zukunft eine Kombination der beiden Herstellungsmethoden wahrscheinlich.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Duret, J. L. Blouin, and B. Duret, "CAD-CAM in dentistry," (in eng), *J Am Dent Assoc*, vol. 117, no. 6, pp. 715-720, Nov 1988, doi: 10.14219/jada.archive.1988.0096.
- [2] J. R. Strub, E. D. Rekow, and S. Witkowski, "Computer-aided design and fabrication of dental restorations: current systems and future possibilities," (in eng), *J Am Dent Assoc*, vol. 137, no. 9, pp. 1289-96, Sep 2006, doi: 10.14219/jada.archive.2006.0389.
- [3] F. Filser, P. Kocher, F. Weibel, H. Lüthy, P. Schärer, and L. J. Gauckler, "Reliability and strength of all-ceramic dental restorations fabricated by direct ceramic machining (DCM)," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 4, no. 2, pp. 89-106, Apr 2001.
- [4] J. M. van der Zel, "CAD/CAM-Technologie forciert den Einsatz von Zirkondioxid in der restaurativen Zahnheilkunde," (in de), *Digital Dentalnews*, vol. 1, no. 4, pp. 46-53, 2007.
- [5] M. Kern, F. Beuer, R. Frankenberger, D. R.-J. Kohal, K.-H. Kunzelmann, D. D. A. Mehl, D. P. Pospiech, and B. Reiss, *Vollkeramik auf einen Blick*, 6. Auflage ed. Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V. (in de), 2015, p. 190.
- [6] T. Miyazaki, T. Nakamura, H. Matsumura, S. Ban, and T. Kobayashi, "Current status of zirconia restoration," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 57, no. 4, pp. 236-261, Oct 2013, doi: 10.1016/j.jpor.2013.09.001.
- [7] R. W. Li, T. W. Chow, and J. P. Matinlinna, "Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 58, no. 4, pp. 208-216, Oct 2014, doi: 10.1016/j.jpor.2014.07.003.
- [8] R. van Noort, "The future of dental devices is digital," (in eng), *Dent Mater*, vol. 28, no. 1, pp. 3-12, Jan 2012, doi: 10.1016/j.dental.2011.10.014.
- [9] T. A. Sulaiman, "Materials in digital dentistry-A review," (in eng), *J Esthet Restor Dent*, vol. 32, no. 2, pp. 171-181, Mar 2020, doi: 10.1111/jerd.12566.
- [10] M. Schwentenwein, P. Schneider, and J. Homa, "Lithography-Based Ceramic Manufacturing: A Novel Technique for Additive Manufacturing of High-Performance Ceramics," (in eng), *Advances in Science and Technology*, vol. 88, pp. 60-64, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.88.60.
- [11] N. R. Silva, L. Witek, P. G. Coelho, V. P. Thompson, E. D. Rekow, and J. Smay, "Additive CAD/CAM process for dental prostheses," (in eng), *J Prosthodont*, vol. 20, no. 2, pp. 93-96, Feb 2011, Art no. 20561158, doi: 10.1111/j.1532-849X.2010.00623.x.
- [12] N. D. Kravitz and C. Groth, "CAD/CAM software for three-dimensional printing," (in eng), *J Clin Orthod*, vol. 52, no. 1, pp. 22-27, Jan 2018.
- [13] J. Schweiger and A. Kieschnick, *CAD/CAM in der digitalen Zahnheilkunde*, 1. Auflage ed. Teamwork Media GmbH (in de), 2017.
- [14] G. Davidowitz and P. G. Kotick, "The use of CAD/CAM in dentistry," (in eng), *Dent Clin North Am*, vol. 55, no. 3, pp. 559-570, ix, Jul 2011, doi: 10.1016/j.cden.2011.02.011.
- [15] A. Kessler, R. Hickel, and M. Reymus, "3D Printing in Dentistry-State of the Art," (in eng), *Oper Dent*, vol. 45, no. 1, pp. 30-40, Jan/Feb 2020, doi: 10.2341/18-229-L.

- [16] J. Schweiger, D. Edelhoff, and J. F. Guth, "3D Printing in Digital Prosthetic Dentistry: An Overview of Recent Developments in Additive Manufacturing," (in eng), *J Clin Med*, vol. 10, no. 9, May 7 2021, doi: 10.3390/jcm10092010.
- [17] L. Raddatz, J. Austerjost, and S. Beutel, "3D-Druck: Chancen, Möglichkeiten, Risiken," (in de), *Chemie in unserer Zeit*, vol. 52, no. 1, pp. 42-50, 2018, doi: 10.1002/ciuz.201700802.
- [18] J. Gardan, "Additive manufacturing technologies: state of the art and trends," (in eng), *International Journal of Production Research*, vol. 54, no. 10, pp. 3118-3132, 2016/05/18 2016, doi: 10.1080/00207543.2015.1115909.
- [19] A. Dawood, B. Marti Marti, V. Sauret-Jackson, and A. Darwood, "3D printing in dentistry," (in eng), *Br Dent J*, vol. 219, no. 11, pp. 521-529, Dec 2015, doi: 10.1038/sj.bdj.2015.914.
- [20] T. J. Horn and O. L. Harrysson, "Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications," (in eng), *Sci Prog*, vol. 95, no. Pt 3, pp. 255-582, 2012, doi: 10.3184/003685012X13420984463047.
- [21] J. Schweiger, F. Beuer, M. Stimmelmayer, D. Edelhoff, P. Magne, and J. F. Guth, "Histo-anatomic 3D printing of dental structures," (in eng), *Br Dent J*, vol. 221, no. 9, pp. 555-560, Nov 4 2016, doi: 10.1038/sj.bdj.2016.815.
- [22] *ISO 17296-2, Additive Manufacturing — General Principles — Part 2: Overview of Process Categories and Feedstock*, ISO 17296-2:2015(E), International Organization for Standardization, 2015.
- [23] C. Zaharia, A.-G. Gabor, A. Gavrilovici, A. T. Stan, L. Idorasi, C. Sinescu, and M.-L. Negruțiu, "Digital Dentistry — 3D Printing Applications," (in eng), *Journal of Interdisciplinary Medicine*, vol. 2, no. 1, pp. 50-53, 2017, doi: 10.1515/jim-2017-0032.
- [24] O. Santoliquido, P. Colombo, and A. Ortona, "Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the "bottom-up" and the "top-down" approaches," (in eng), *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 6, pp. 2140-2148, 2019/06/01 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044.
- [25] A. Khadiikar, J. Wang, and R. Rai, "Deep learning-based stress prediction for bottom-up SLA 3D printing process," (in eng), *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 102, no. 5, pp. 2555-2569, 2019/06/01 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03363-4.
- [26] M. Revilla-León and M. Özcan, "Additive Manufacturing Technologies Used for Processing Polymers: Current Status and Potential Application in Prosthetic Dentistry," (in eng), *J Prosthodont*, vol. 28, no. 2, pp. 146-158, Feb 2019, doi: 10.1111/jopr.12801.
- [27] Y. Lu, G. Mapili, G. Suhali, S. Chen, and K. Roy, "A digital micro-mirror device-based system for the microfabrication of complex, spatially patterned tissue engineering scaffolds," (in eng), *J Biomed Mater Res A*, vol. 77, no. 2, pp. 396-405, May 2006, doi: 10.1002/jbm.a.30601.
- [28] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski, and J. M. DeSimone, "Additive manufacturing. Continuous liquid interface production of 3D objects," (in eng), *Science*, vol. 347, no. 6228, pp. 1349-1352, Mar 20 2015, doi: 10.1126/science.aaa2397.
- [29] J. W. Stansbury and M. J. Idacavage, "3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities," (in eng), *Dent Mater*, vol. 32, no. 1, pp. 54-64, Jan 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.09.018.

- [30] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, and L. Froyen, "Lasers and materials in selective laser sintering," (in eng), *Assembly Automation*, vol. 23, no. 4, pp. 357-371, 2003, doi: 10.1108/01445150310698652.
- [31] P. Mercelis and J. P. Kruth, "Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting," (in eng), *Rapid prototyping journal*, vol. 12, no. 5, pp. 254-265, 2006, doi: 10.1108/13552540610707013.
- [32] R. Bibb, D. Eggbeer, and R. Williams, "Rapid manufacture of removable partial denture frameworks," (in eng), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 12, no. 2, pp. 95-99, 2006, doi: 10.1108/13552540610652438.
- [33] J. P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, and M. Rombouts, "Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting," (in eng), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 11, no. 1, pp. 26-36, 2005, doi: 10.1108/13552540510573365.
- [34] M. Revilla-León, M. J. Meyer, and M. Özcan, "Metal additive manufacturing technologies: literature review of current status and prosthodontic applications," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 22, no. 1, pp. 55-67, 2019.
- [35] M. Ziaee and N. B. Crane, "Binder jetting: A review of process, materials, and methods," (in eng), *Additive Manufacturing*, vol. 28, pp. 781-801, 2019/08/01/2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- [36] C. A. Dietrich, A. Ender, S. Baumgartner, and A. Mehl, "A validation study of reconstructed rapid prototyping models produced by two technologies," (in eng), *Angle Orthod*, vol. 87, no. 5, pp. 782-787, Sep 2017, doi: 10.2319/01091-727.1.
- [37] F. Emir and S. Ayyildiz, "Accuracy evaluation of complete-arch models manufactured by three different 3D printing technologies: a three-dimensional analysis," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 65, no. 3, pp. 365-370, Aug 21 2021, doi: 10.2186/jpr.JPOR_2019_579.
- [38] M. Hofmann, "3D Printing Gets a Boost and Opportunities with Polymer Materials," (in eng), *ACS Macro Lett*, vol. 3, no. 4, pp. 382-386, Apr 15 2014, doi: 10.1021/mz4006556.
- [39] M. Fahad, P. Dickens, and M. Gilbert, "Novel polymeric support materials for jetting based additive manufacturing processes," (in eng), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, no. 4, pp. 230-239, 2013, doi: 10.1108/13552541311323245.
- [40] S. Y. Kim, Y. S. Shin, H. D. Jung, C. J. Hwang, H. S. Baik, and J. Y. Cha, "Precision and trueness of dental models manufactured with different 3-dimensional printing techniques," (in eng), *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, vol. 153, no. 1, pp. 144-153, Jan 2018, doi: 10.1016/j.ajodo.2017.05.025.
- [41] H. Chen, X. Yang, L. Chen, Y. Wang, and Y. Sun, "Application of FDM three-dimensional printing technology in the digital manufacture of custom edentulous mandible trays," (in eng), *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, pp. 1-6, Jan 14 2016, doi: 10.1038/srep19207.
- [42] Y. Wang, W. D. Muller, A. Rumjahn, and A. Schwitalla, "Parameters Influencing the Outcome of Additive Manufacturing of Tiny Medical Devices Based on PEEK," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 2, Jan 18 2020, doi: 10.3390/ma13020466.
- [43] S. Najeeb, M. S. Zafar, Z. Khurshid, and F. Siddiqui, "Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 60, no. 1, pp. 12-19, Jan 2016, doi: 10.1016/j.jpor.2015.10.001.

- [44] E. Alexakou, M. Damanaki, P. Zoidis, E. Bakiri, N. Mouzis, G. Smidt, and S. Kourtis, "PEEK High Performance Polymers: A Review of Properties and Clinical Applications in Prosthodontics and Restorative Dentistry," (in eng), *Eur J Prosthodont Restor Dent*, vol. 27, no. 3, pp. 113-121, Aug 29 2019, doi: 10.1922/EJPRD_01892Zoidis09.
- [45] T. Nakata, H. Shimpo, and C. Ohkubo, "Clasp fabrication using one-process molding by repeated laser sintering and high-speed milling," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 61, no. 3, pp. 276-282, Jul 2017, doi: 10.1016/j.jpor.2016.10.002.
- [46] M. Torii, T. Nakata, K. Takahashi, N. Kawamura, H. Shimpo, and C. Ohkubo, "Fitness and retentive force of cobalt-chromium alloy clasps fabricated with repeated laser sintering and milling," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 62, no. 3, pp. 342-346, Jul 2018, doi: 10.1016/j.jpor.2018.01.001.
- [47] F. A. Spitznagel, J. Boldt, and P. C. Gierthmuehlen, "CAD/CAM Ceramic Restorative Materials for Natural Teeth," (in eng), *J Dent Res*, vol. 97, no. 10, pp. 1082-1091, Sep 2018, doi: 10.1177/0022034518779759.
- [48] M. Bagby, S. J. Marshall, and G. W. Marshall, Jr., "Metal ceramic compatibility: a review of the literature," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 63, no. 1, pp. 21-25, Jan 1990, doi: 10.1016/0022-3913(90)90259-f.
- [49] D. R. Haselton, A. M. Diaz-Arnold, and S. L. Hillis, "Clinical assessment of high-strength all-ceramic crowns," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 83, no. 4, pp. 396-401, Apr 2000, doi: 10.1016/s0022-3913(00)70033-3.
- [50] C. Chan and H. Weber, "Plaque retention on teeth restored with full-ceramic crowns: a comparative study," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 56, no. 6, pp. 666-671, Dec 1986, doi: 10.1016/0022-3913(86)90140-x.
- [51] P. Kosyfaki, M. del Pilar Pinilla Martín, and J. R. Strub, "Relationship between crowns and the periodontium: a literature update," (in eng), *Quintessence Int*, vol. 41, no. 2, pp. 109-126, Feb 2010.
- [52] K. Seidel, B. El-Sabbagh, S. Brandt, and J. F. Güth, "Chance oder Risiko? Monolithische zahnfarbene Restaurationen – kritisch hinterfragt," (in de), *wissen kompakt*, vol. 15, no. 4, pp. 169-182, 2021/11/01 2021, doi: 10.1007/s11838-021-00140-6.
- [53] M. Rosentritt, A. Kieschnick, S. Hahnel, and B. Stawarczyk, *Werkstoffkunde Kompendium Dentale Keramiken*, <https://werkstoffkunde-kompendium.de>, 2018, p. 78. [Online]. Available: <https://werkstoffkunde-kompendium.de/das-werkstoffkunde-kompendium/dentale-keramiken-2/>.
- [54] K. Yuan, F. Wang, J. Gao, X. Sun, Z. Deng, H. Wang, and J. Chen, "Effect of sintering time on the microstructure, flexural strength and translucency of lithium disilicate glass-ceramics," (in eng), *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 362, pp. 7-13, 2013/02/15 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.010.
- [55] M. J. Kim, J. S. Ahn, J. H. Kim, H. Y. Kim, and W. C. Kim, "Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency," (in eng), *J Adv Prosthodont*, vol. 5, no. 2, pp. 161-166, May 2013, doi: 10.4047/jap.2013.5.2.161.
- [56] K. Ludwig, *Lexikon der Zahnmedizinischen Werkstoffkunde*, 1. Auflage ed. Quintessenz Verlag (in de), 2004, p. 316.
- [57] T. Otto and W. H. Mörmann, "Clinical performance of chairside CAD/CAM feldspathic ceramic posterior shoulder crowns and endocrowns up to 12 years," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 18, no. 2, pp. 147-161, 2015.

- [58] J. Lubauer, R. Belli, H. Peterlik, K. Hurle, and U. Lohbauer, "Grasping the Lithium hype: Insights into modern dental Lithium Silicate glass-ceramics," (in eng), *Dent Mater*, vol. 38, no. 2, pp. 318-332, Feb 2022, doi: 10.1016/j.dental.2021.12.013.
- [59] J. H. Phark and S. Duarte, Jr., "Microstructural considerations for novel lithium disilicate glass ceramics: A review," (in eng), *J Esthet Restor Dent*, vol. 34, no. 1, pp. 92-103, Jan 2022, doi: 10.1111/jerd.12864.
- [60] S. E. Elsaka and A. M. Elnaghy, "Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic," (in eng), *Dent Mater*, vol. 32, no. 7, pp. 908-914, Jul 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.03.013.
- [61] C. Ramos Nde, T. M. Campos, I. S. Paz, J. P. Machado, M. A. Bottino, P. F. Cesar, and R. M. Melo, "Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics," (in eng), *Dent Mater*, vol. 32, no. 7, pp. 870-878, Jul 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.03.018.
- [62] F. Zarone, G. Ruggiero, R. Leone, L. Breschi, S. Leuci, and R. Sorrentino, "Zirconia-reinforced lithium silicate (ZLS) mechanical and biological properties: A literature review," (in eng), *J Dent*, vol. 109, p. 103661, Jun 2021, doi: 10.1016/j.jdent.2021.103661.
- [63] N. C. Lawson, R. Bansal, and J. O. Burgess, "Wear, strength, modulus and hardness of CAD/CAM restorative materials," (in eng), *Dent Mater*, vol. 32, no. 11, pp. e275-e283, Nov 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.08.222.
- [64] A. Sadan, M. B. Blatz, and B. Lang, "Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations: Part 1," (in eng), *Int J Periodontics Restorative Dent*, vol. 25, no. 3, pp. 213-219, Jun 2005.
- [65] I. Denry and J. R. Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications," (in eng), *Dent Mater*, vol. 24, no. 3, pp. 299-307, Mar 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.007.
- [66] A. J. Raigrodski, "Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 92, no. 6, pp. 557-562, Dec 2004, doi: 10.1016/j.prosdent.2004.09.015.
- [67] F. S. Ludovichetti, F. Z. Trindade, A. Werner, C. J. Kleverlaan, and R. G. Fonseca, "Wear resistance and abrasiveness of CAD-CAM monolithic materials," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 120, no. 2, pp. 318.e1-318.e8, Aug 2018, doi: 10.1016/j.prosdent.2018.05.011.
- [68] L. H. He and M. Swain, "A novel polymer infiltrated ceramic dental material," (in eng), *Dent Mater*, vol. 27, no. 6, pp. 527-534, Jun 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.02.002.
- [69] H. Steinbrenner, "Multichromatic and highly translucent hybrid ceramic Vita Enamic," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 21, no. 3, pp. 239-250, 2018.
- [70] M. Koller, G. V. Arnetzl, L. Holly, and G. Arnetzl, "Lava ultimate resin nano ceramic for CAD/ CAM: customization case study," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 15, no. 2, pp. 159-164, 2012.
- [71] I. Krejci and R. Daher, "Stress distribution difference between Lava Ultimate full crowns and IPS e.max CAD full crowns on a natural tooth and on tooth-shaped implant abutments," (in eng), *Odontology*, vol. 105, no. 2, pp. 254-256, Apr 2017, doi: 10.1007/s10266-016-0276-z.
- [72] M. Zimmermann, A. Ender, G. Egli, M. Ozcan, and A. Mehl, "Fracture load of CAD/CAM-fabricated and 3D-printed composite crowns as a function of material thickness," (in eng), *Clin Oral Investig*, vol. 23, no. 6, pp. 2777-2784, Jun 2019, doi: 10.1007/s00784-018-2717-2.

- [73] R. Hampe, B. Theelke, N. Lümekemann, M. Eichberger, and B. Stawarczyk, "Fracture Toughness Analysis of Ceramic and Resin Composite CAD/CAM Material," (in eng), *Oper Dent*, vol. 44, no. 4, pp. e190-e201, Jul/Aug 2019, doi: 10.2341/18-161-l.
- [74] F. Zarone, M. I. Di Mauro, P. Ausiello, G. Ruggiero, and R. Sorrentino, "Current status on lithium disilicate and zirconia: a narrative review," (in eng), *BMC Oral Health*, vol. 19, no. 1, p. 134, Jul 4 2019, doi: 10.1186/s12903-019-0838-x.
- [75] W. Holand, V. Rheinberger, E. Apel, C. van 't Hoen, M. Holand, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth, and U. Graf-Hausner, "Clinical applications of glass-ceramics in dentistry," (in eng), *J Mater Sci Mater Med*, vol. 17, no. 11, pp. 1037-1042, Nov 2006, doi: 10.1007/s10856-006-0441-y.
- [76] M. Kern, M. Sasse, and S. Wolfart, "Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic," (in eng), *J Am Dent Assoc*, vol. 143, no. 3, pp. 234-240, Mar 2012, doi: 10.14219/jada.archive.2012.0147.
- [77] P. C. Guess, C. F. Selz, Y. N. Steinhart, S. Stampf, and J. R. Strub, "Prospective clinical split-mouth study of pressed and CAD/CAM all-ceramic partial-coverage restorations: 7-year results," (in eng), *Int J Prosthodont*, vol. 26, no. 1, pp. 21-25, Jan-Feb 2013, doi: 10.11607/ijp.3043.
- [78] A. Rauch, S. Reich, L. Dalchau, and O. Schierz, "Clinical survival of chair-side generated monolithic lithium disilicate crowns: 10-year results," (in eng), *Clin Oral Investig*, vol. 22, no. 4, pp. 1763-1769, May 2018, doi: 10.1007/s00784-017-2271-3.
- [79] S. Hinz, T. Bensele, W. Bömicke, A. Henningsen, J. Rudolph, and A. F. Boeckler, "Impact of the Veneering Technique and Framework Material on the Failure Loads of All-Ceramic Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing Fixed Partial Dentures," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, Jan 19 2022, doi: 10.3390/ma15030756.
- [80] J. Tinschert, G. Natt, W. Mautsch, M. Augthun, and H. Spiekermann, "Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study," (in eng), *Int J Prosthodont*, vol. 14, no. 3, pp. 231-238, May-Jun 2001.
- [81] K. Fischer, P. Bühler-Zemp, and T. Völkel, "Wissenschaftliche Dokumentation IPS e. max® CAD," Ivoclar Vivadent AG, <https://www.ivoclar.com>, Feb 2011.
- [82] D. J. Fasbinder, J. B. Dennison, D. Heys, and G. Neiva, "A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM crowns: a two-year report," (in eng), *J Am Dent Assoc*, vol. 141 Suppl 2, pp. 10s-14s, Jun 2010, doi: 10.14219/jada.archive.2010.0355.
- [83] L. Culp and E. A. McLaren, "Lithium disilicate: the restorative material of multiple options," (in eng), *Compend Contin Educ Dent*, vol. 31, no. 9, pp. 716-20, 722, 724-5, Nov-Dec 2010.
- [84] M. E. Jensen, J. J. Sheth, and D. Tolliver, "Etched-porcelain resin-bonded full-veneer crowns: in vitro fracture resistance," (in eng), *Compendium*, vol. 10, no. 6, pp. 336-8, 340-1, 344-7, Jun 1989.
- [85] T. S. Menees, N. C. Lawson, P. R. Beck, and J. O. Burgess, "Influence of particle abrasion or hydrofluoric acid etching on lithium disilicate flexural strength," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 112, no. 5, pp. 1164-1170, Nov 2014, doi: 10.1016/j.prosdent.2014.04.021.
- [86] F. J. Rigolin, W. M. Negreiros, M. Giannini, and C. M. Rizzatti Barbosa, "Effects of Sandblasting and Hydrofluoric Acid Etching on Surface Topography, Flexural

- Strength, Modulus and Bond Strength of Composite Cement to Ceramics," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 23, no. 2, pp. 113-119, Apr 7 2021, doi: 10.3290/j.jad.b1079547.
- [87] A. al Edris, A. al Jabr, R. L. Cooley, and N. Barghi, "SEM evaluation of etch patterns by three etchants on three porcelains," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 64, no. 6, pp. 734-739, Dec 1990, doi: 10.1016/0022-3913(90)90307-x.
- [88] R. Ramakrishnaiah, A. A. Alkheraif, D. D. Divakar, J. P. Matinlinna, and P. K. Vallittu, "The Effect of Hydrofluoric Acid Etching Duration on the Surface Micromorphology, Roughness, and Wettability of Dental Ceramics," (in eng), *Int J Mol Sci*, vol. 17, no. 6, May 27 2016, doi: 10.3390/ijms17060822.
- [89] A. Alenezi, M. Alswed, S. Alsidrani, and B. R. Chrcanovic, "Long-Term Survival and Complication Rates of Porcelain Laminate Veneers in Clinical Studies: A Systematic Review," (in eng), *J Clin Med*, vol. 10, no. 5, Mar 5 2021, doi: 10.3390/jcm10051074.
- [90] J. Fan, Y. Xu, L. Si, X. Li, B. Fu, and M. Hannig, "Long-term Clinical Performance of Composite Resin or Ceramic Inlays, Onlays, and Overlays: A Systematic Review and Meta-analysis," (in eng), *Oper Dent*, vol. 46, no. 1, pp. 25-44, Jan 1 2021, doi: 10.2341/19-107-lit.
- [91] E. Bajraktarova-Valjakova, A. Grozdanov, L. Guguvcevski, V. Korunoska-Stevkovska, B. Kapusevska, N. Gigovski, A. Mijoska, and C. Bajraktarova-Misevska, "Acid Etching as Surface Treatment Method for Luting of Glass-Ceramic Restorations, part 1: Acids, Application Protocol and Etching Effectiveness," (in eng), *Open Access Maced J Med Sci*, vol. 6, no. 3, pp. 568-573, Mar 15 2018, doi: 10.3889/oamjms.2018.147.
- [92] D. Sundfeld, A. R. M. Palialol, A. P. P. Fugolin, G. M. B. Ambrosano, L. Correr-Sobrinho, L. R. M. Martins, and C. S. Pfeifer, "The effect of hydrofluoric acid and resin cement formulation on the bond strength to lithium disilicate ceramic," (in eng), *Braz Oral Res*, vol. 32, p. e43, May 24 2018, doi: 10.1590/1807-3107bor-2018.vol32.0043.
- [93] C. Prochnow, A. B. Venturini, L. F. Guilardi, G. K. R. Pereira, T. A. L. Burgo, M. C. Bottino, C. J. Kleverlaan, and L. F. Valandro, "Hydrofluoric acid concentrations: Effect on the cyclic load-to-failure of machined lithium disilicate restorations," (in eng), *Dent Mater*, vol. 34, no. 9, pp. e255-e263, Sep 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.06.028.
- [94] F. Murillo-Gómez, R. G. Palma-Dibb, and M. F. De Goes, "Effect of acid etching on tridimensional microstructure of etchable CAD/CAM materials," (in eng), *Dent Mater*, vol. 34, no. 6, pp. 944-955, Jun 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.03.013.
- [95] C. Y. Lung and J. P. Matinlinna, "Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview," (in eng), *Dent Mater*, vol. 28, no. 5, pp. 467-477, May 2012, doi: 10.1016/j.dental.2012.02.009.
- [96] A. O. Carvalho, G. Bruzi, R. E. Anderson, H. P. Maia, M. Giannini, and P. Magne, "Influence of Adhesive Core Buildup Designs on the Resistance of Endodontically Treated Molars Restored With Lithium Disilicate CAD/CAM Crowns," (in eng), *Oper Dent*, vol. 41, no. 1, pp. 76-82, Jan-Feb 2016, doi: 10.2341/14-277-l.
- [97] C. A. Neis, N. L. Albuquerque, S. Albuquerque Ide, E. A. Gomes, C. B. Souza-Filho, V. P. Feitosa, A. O. Spazzin, and A. Bacchi, "Surface treatments for repair of feldspathic, leucite - and lithium disilicate-reinforced glass ceramics using composite resin," (in eng), *Braz Dent J*, vol. 26, no. 2, pp. 152-155, Mar-Apr 2015, doi: 10.1590/0103-6440201302447.

- [98] M. B. Blatz, A. Sadan, and M. Kern, "Resin-ceramic bonding: a review of the literature," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 89, no. 3, pp. 268-274, Mar 2003, doi: 10.1067/mpr.2003.50.
- [99] S. Taguchi, F. Komine, K. Kubochi, R. Fushiki, F. Kimura, and H. Matsumura, "Effect of a silane and phosphate functional monomer on shear bond strength of a resin-based luting agent to lithium disilicate ceramic and quartz materials," (in eng), *J Oral Sci*, vol. 60, no. 3, pp. 360-366, Sep 23 2018, doi: 10.2334/josnusd.17-0383.
- [100] K. Yoshihara, N. Nagaoka, Y. Maruo, G. Nishigawa, Y. Yoshida, and B. Van Meerbeek, "Silane-coupling effect of a silane-containing self-adhesive composite cement," (in eng), *Dent Mater*, vol. 36, no. 7, pp. 914-926, Jul 2020, doi: 10.1016/j.dental.2020.04.014.
- [101] B. Stawarczyk, A. Liebermann, A. Kieschnick, and M. Rosentritt, *Werkstoffkunde Kompendium Dentale Befestigungsmaterialien*, <https://werkstoffkunde-kompendium.de>, 2019, p. 90. [Online]. Available: <https://werkstoffkunde-kompendium.de/das-werkstoffkunde-kompendium/dentale-befestigungsmaterialien/>.
- [102] W. F. Caughman, D. C. Chan, and F. A. Rueggeberg, "Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 86, no. 1, pp. 101-106, Jul 2001, doi: 10.1067/mpr.2001.114842a.
- [103] P. Runnacles, G. M. Correr, F. Baratto Filho, C. C. Gonzaga, and A. Y. Furuse, "Degree of conversion of a resin cement light-cured through ceramic veneers of different thicknesses and types," (in eng), *Braz Dent J*, vol. 25, no. 1, pp. 38-42, Jan-Feb 2014, doi: 10.1590/0103-6440201302200.
- [104] B. Stawarczyk, C. Keul, M. Eichberger, D. Figge, D. Edelhoff, and N. Lümkmann, "Werkstoffkunde-Update: Zirkonoxid und seine Generationen - von verblendet bis monolithisch," (in de), *Quintessenz Zahntech*, vol. 42, no. 6, pp. 740-765, 2016.
- [105] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," (in eng), *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 9, pp. 1901-1920, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
- [106] B. Stawarczyk, C. Keul, M. Eichberger, D. Figge, D. Edelhoff, and N. Lümkmann, "Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part I," (in eng), *Quintessence Int*, vol. 48, no. 5, pp. 369-380, 2017, doi: 10.3290/j.qi.a38057.
- [107] B. Stawarczyk, C. Keul, M. Eichberger, D. Figge, D. Edelhoff, and N. Lümkmann, "Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part II," (in eng), *Quintessence Int*, vol. 48, no. 6, pp. 441-450, 2017, doi: 10.3290/j.qi.a38157.
- [108] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," (in eng), *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 3, pp. 461-487, 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x.
- [109] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," (in eng), *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1-25, Jan 1999, doi: 10.1016/s0142-9612(98)00010-6.
- [110] V. Lughì and V. Sergo, "Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 8, pp. 807-820, Aug 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.04.006.

- [111] M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, and H. W. Wiskott, "Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic," (in eng), *Acta Biomater*, vol. 7, no. 2, pp. 858-865, Feb 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.09.020.
- [112] P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F. W. Bach, and C. Hubsch, "Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications," (in eng), *Acta Biomater*, vol. 8, no. 3, pp. 1213-20, Mar 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.016.
- [113] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants," (in eng), *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 1-32, 2007, doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250.
- [114] E. Bergamo, W. J. da Silva, P. F. Cesar, and A. A. Del Bel Cury, "Fracture Load and Phase Transformation of Monolithic Zirconia Crowns Submitted to Different Aging Protocols," (in eng), *Oper Dent*, vol. 41, no. 5, pp. e118-e130, Sep-Oct 2016, doi: 10.2341/15-154-l.
- [115] K. Nakamura, A. Harada, T. Kanno, R. Inagaki, Y. Niwano, P. Milleding, and U. Örtengren, "The influence of low-temperature degradation and cyclic loading on the fracture resistance of monolithic zirconia molar crowns," (in eng), *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 47, pp. 49-56, Jul 2015, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.03.007.
- [116] B. Stawarczyk, A. Emslander, M. Roos, B. Sener, F. Noack, and C. Keul, "Zirconia ceramics, their contrast ratio and grain size depending on sintering parameters," (in eng), *Dent Mater J*, vol. 33, no. 5, pp. 591-598, 2014, doi: 10.4012/dmj.2014-056.
- [117] B. Stawarczyk, K. Frevert, A. Ender, M. Roos, B. Sener, and T. Wimmer, "Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: Contrast ratio, grain size, four-point flexural strength and two-body wear," (in eng), *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 59, pp. 128-138, Jun 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.11.040.
- [118] F. Zhang, M. Inokoshi, M. Batuk, J. Hadermann, I. Naert, B. Van Meerbeek, and J. Vleugels, "Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations," (in eng), *Dent Mater*, vol. 32, no. 12, pp. e327-e337, Dec 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.09.025.
- [119] Y. Zhang and B. R. Lawn, "Novel Zirconia Materials in Dentistry," (in eng), *J Dent Res*, vol. 97, no. 2, pp. 140-147, Feb 2018, doi: 10.1177/0022034517737483.
- [120] P. Nassary Zadeh, N. Lümke, B. Sener, M. Eichberger, and B. Stawarczyk, "Flexural strength, fracture toughness, and translucency of cubic/tetragonal zirconia materials," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 120, no. 6, pp. 948-954, Dec 2018, doi: 10.1016/j.prosdent.2017.12.021.
- [121] E. Jerman, N. Lumkemann, M. Eichberger, C. Zoller, S. Nothelfer, A. Kienle, and B. Stawarczyk, "Evaluation of translucency, Marten's hardness, biaxial flexural strength and fracture toughness of 3Y-TZP, 4Y-TZP and 5Y-TZP materials," (in eng), *Dent Mater*, vol. 37, no. 2, pp. 212-222, Feb 2021, doi: 10.1016/j.dental.2020.11.007.
- [122] J. U. Jansen, N. Lumkemann, I. Letz, R. Pfefferle, B. Sener, and B. Stawarczyk, "Impact of high-speed sintering on translucency, phase content, grain sizes, and flexural strength of 3Y-TZP and 4Y-TZP zirconia materials," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 122, no. 4, pp. 396-403, Oct 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2019.02.005.

- [123] M. K. Molin and S. L. Karlsson, "Five-year clinical prospective evaluation of zirconia-based Denzir 3-unit FPDs," (in eng), *Int J Prosthodont*, vol. 21, no. 3, pp. 223-227, May-Jun 2008.
- [124] C. Sax, C. H. Hämmerle, and I. Sailer, "10-year clinical outcomes of fixed dental prostheses with zirconia frameworks," (in eng), *Int J Comput Dent*, vol. 14, no. 3, pp. 183-202, 2011.
- [125] F. J. Burke, R. J. Crisp, A. J. Cowan, J. Lamb, O. Thompson, and N. Tulloch, "Five-year clinical evaluation of zirconia-based bridges in patients in UK general dental practices," (in eng), *J Dent*, vol. 41, no. 11, pp. 992-999, Nov 2013, doi: 10.1016/j.jdent.2013.08.007.
- [126] DGPro and DGZMK, "S3-Leitlinie: Vollkeramische Kronen und Brücken," Langfassung 2.0, AWMF-Registriernummer: 083-012, 2021. Accessed: 01.04.2022. [Online]. Available: <https://www.awmf.org/leitlinien/detail/II/083-012.html>
- [127] K. Harada, A. J. Raigrodski, K. H. Chung, B. D. Flinn, S. Dogan, and L. A. Mancl, "A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 116, no. 2, pp. 257-563, Aug 2016, doi: 10.1016/j.prosdent.2015.11.019.
- [128] S. J. Kwon, N. C. Lawson, E. E. McLaren, A. H. Nejat, and J. O. Burgess, "Comparison of the mechanical properties of translucent zirconia and lithium disilicate," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 120, no. 1, pp. 132-137, Jul 2018, doi: 10.1016/j.prosdent.2017.08.004.
- [129] B. Stawarczyk, M. Ozcan, A. Trottmann, C. H. Hämmerle, and M. Roos, "Evaluation of flexural strength of hiped and presintered zirconia using different estimation methods of Weibull statistics," (in eng), *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 10, pp. 227-234, Jun 2012, doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.01.020.
- [130] P. Pospiech, "Chipping-systemimmanente oder verarbeitungsbedingte Probleme," (in de), *Quintessenz*, vol. 61, no. 2, pp. 173-181, 2010.
- [131] A. Elisa Kauling, J. F. Güth, K. Erdelt, D. Edelhoff, and C. Keul, "Influence of speed sintering on the fit and fracture strength of 3-unit monolithic zirconia fixed partial dentures," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 124, no. 3, pp. 380-386, Sep 2020, doi: 10.1016/j.prosdent.2019.09.003.
- [132] F. Zarone, R. Sorrentino, F. Vaccaro, T. Traini, S. Russo, and M. Ferrari, "Acid etching surface treatment of feldspathic, alumina and zirconia ceramics: A micromorphological SEM analysis," (in eng), *Int Dent South Afr*, vol. 8, 01/01 2011.
- [133] J. Y. Thompson, B. R. Stoner, J. R. Piascik, and R. Smith, "Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now?," (in eng), *Dent Mater*, vol. 27, no. 1, pp. 71-82, Jan 2011, doi: 10.1016/j.dental.2010.10.022.
- [134] J. A. Sorensen, S. K. Kang, and S. P. Avera, "Porcelain-composite interface microleakage with various porcelain surface treatments," (in eng), *Dent Mater*, vol. 7, no. 2, pp. 118-123, Apr 1991, doi: 10.1016/0109-5641(91)90057-6.
- [135] T. Kosmač, Č. Oblak, and L. Marion, "The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics," (in eng), *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 5, pp. 1085-1090, 2008/01/01/ 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.013.
- [136] L. Liu, S. Liu, X. Song, Q. Zhu, and W. Zhang, "Effect of Nd: YAG laser irradiation on surface properties and bond strength of zirconia ceramics," (in eng), *Lasers Med Sci*, vol. 30, no. 2, pp. 627-634, Feb 2015, doi: 10.1007/s10103-013-1381-7.

- [137] N. Rona, M. Yenisey, G. Kucukturk, H. Gurun, C. Cogun, and Z. Esen, "Effect of electrical discharge machining on dental Y-TZP ceramic-resin bonding," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 61, no. 2, pp. 158-167, Apr 2017, doi: 10.1016/j.jpor.2016.07.006.
- [138] P. C. Guess, Y. Zhang, J. W. Kim, E. D. Rekow, and V. P. Thompson, "Damage and reliability of Y-TZP after cementation surface treatment," (in eng), *J Dent Res*, vol. 89, no. 6, pp. 592-596, Jun 2010, doi: 10.1177/0022034510363253.
- [139] T. A. Sulaiman, A. A. Abdulmajeed, K. Shahramian, and L. Lassila, "Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 118, no. 2, pp. 216-220, Aug 2017, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.10.031.
- [140] B. Yang, A. Barloi, and M. Kern, "Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 1, pp. 44-50, Jan 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.08.008.
- [141] M. Ozcan, "Air abrasion of zirconia resin-bonded fixed dental prostheses prior to adhesive cementation: why and how?," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 15, no. 4, p. 394, Aug 2013, doi: 10.3290/j.jad.a30476.
- [142] M. Kern, "Bonding to oxide ceramics—laboratory testing versus clinical outcome," (in eng), *Dent Mater*, vol. 31, no. 1, pp. 8-14, Jan 2015, doi: 10.1016/j.dental.2014.06.007.
- [143] E. Papia, C. Larsson, M. du Toit, and P. Vult von Steyern, "Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review," (in eng), *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 102, no. 2, pp. 395-413, Feb 2014, doi: 10.1002/jbm.b.33013.
- [144] M. Inokoshi, A. Poitevin, J. De Munck, S. Minakuchi, and B. Van Meerbeek, "Bonding effectiveness to different chemically pre-treated dental zirconia," (in eng), *Clin Oral Investig*, vol. 18, no. 7, pp. 1803-1812, Sep 2014, doi: 10.1007/s00784-013-1152-7.
- [145] D. Scaminaci Russo, F. Cinelli, C. Sarti, and L. Giachetti, "Adhesion to Zirconia: A Systematic Review of Current Conditioning Methods and Bonding Materials," (in eng), *Dent J (Basel)*, vol. 7, no. 3, Aug 1 2019, doi: 10.3390/dj7030074.
- [146] M. Özcan and M. Bernasconi, "Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 17, no. 1, pp. 7-26, Feb 2015, doi: 10.3290/j.jad.a33525.
- [147] N. Nagaoka, K. Yoshihara, V. P. Feitosa, Y. Tamada, M. Irie, Y. Yoshida, B. Van Meerbeek, and S. Hayakawa, "Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia," (in eng), *Sci Rep*, vol. 7, p. 45563, Mar 30 2017, doi: 10.1038/srep45563.
- [148] A. Liebermann, A. Kieschnick, and B. Stawarczyk, "Selbstadhäsive Befestigungskomposite - ein aktueller Überblick," (in de), *Quintessenz Zahntechnik*, vol. 43, no. 11, pp. 1494-1502, 2017.
- [149] M. Rosentritt, V. Preis, M. Behr, and S. Hahnel, "Influence of preparation, fitting, and cementation on the vitro performance and fracture resistance of CAD/CAM crowns," (in eng), *J Dent*, vol. 65, pp. 70-75, Oct 2017, doi: 10.1016/j.jdent.2017.07.006.
- [150] M. Rosentritt, A. Kieschnick, S. Hahnel, and B. Stawarczyk, *Werkstoffkunde Kompendium Zirkonoxid*, <https://werkstoffkunde-kompendium.de>, 2019, p. 61. [Online]. Available: <https://werkstoffkunde-kompendium.de/das-werkstoffkunde-kompendium/zirkonoxid/>.

- [151] J. Schweiger, D. Bomze, and M. Schwentenwein, "3D Printing of Zirconia—What is the Future?," (in eng), *Current Oral Health Reports*, vol. 6, no. 4, pp. 339-343, 2019, doi: 10.1007/s40496-019-00243-4.
- [152] S. Geier and I. Potestio, "3D-printing: From multi-material to functionally-graded ceramic," (in eng), *Ceram. Appl*, vol. 8, no. 2, pp. 32-35, 2020. [Online]. Available: [https://lithoz.com/wp-content/uploads/2022/06/3Dprinting - from multi-material to fuctionally-graded ceramic.pdf](https://lithoz.com/wp-content/uploads/2022/06/3Dprinting_-_from_multi-material_to_fuctionally-graded_ceramic.pdf).
- [153] D. Bomze and A. Ioannidis, "3D-printing of high-strength and bioresorbable ceramics for dental and maxillofacial surgery applications-the LCM process," (in eng), *Ceram. Appl*, vol. 7, no. 1, pp. 38-43, 2019. [Online]. Available: https://lithoz.com/wp-content/uploads/2022/06/Bomze_3D-Printing_of_high-strength_and_bioresorbable_ceramics_for_dental_and_maxillofacial_surgery_a_plications_-_the_LCM_process.pdf.
- [154] R. Gmeiner, G. Mitteramskogler, J. Stampfl, and A. R. Boccaccini, "Stereolithographic Ceramic Manufacturing of High Strength Bioactive Glass," (in eng), *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 38-45, 2015, doi: 10.1111/ijac.12325.
- [155] R. Felzmann, S. Gruber, G. Mitteramskogler, M. Pastrama, A. R. Boccaccini, and J. Stampfl, "Lithography-based Additive Manufacturing of Customized Bioceramic Parts for Medical Applications," (in eng), *Proceedings of the IASTED International Conference on Biomedical Engineering, BioMed 2013*, pp. 442-446, 02/27 2013, doi: 10.2316/P.2013.791-129.
- [156] P. Tesavibul, R. Felzmann, S. Gruber, R. Liska, I. Thompson, A. R. Boccaccini, and J. Stampfl, "Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing," (in eng), *Materials Letters*, vol. 74, pp. 81-84, 2012/05/01 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.019.
- [157] M. Dehurtevent, L. Robberecht, J. C. Hornez, A. Thuault, E. Deveaux, and P. Behin, "Stereolithography: A new method for processing dental ceramics by additive computer-aided manufacturing," (in eng), *Dent Mater*, vol. 33, no. 5, pp. 477-485, May 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.01.018.
- [158] H. Nakai, M. Inokoshi, K. Nozaki, K. Komatsu, S. Kamijo, H. Liu, M. Shimizubata, S. Minakuchi, B. Van Meerbeek, J. Vleugels, and F. Zhang, "Additively Manufactured Zirconia for Dental Applications," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 13, Jul 1 2021, doi: 10.3390/ma14133694.
- [159] M. Pfaffinger, G. Mitteramskogler, R. Gmeiner, and J. Stampfl, "Thermal debinding of ceramic-filled photopolymers," in *Materials Science Forum*, 07 2015, vol. 825-826: Trans Tech Publ, pp. 75-81, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.75.
- [160] S. Baumgartner, R. Gmeiner, J. A. Schonherr, and J. Stampfl, "Stereolithography-based additive manufacturing of lithium disilicate glass ceramic for dental applications," (in eng), *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 116, p. 111180, Nov 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111180.
- [161] J. A. Schonherr, S. Baumgartner, M. Hartmann, and J. Stampfl, "Stereolithographic Additive Manufacturing of High Precision Glass Ceramic Parts," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 7, Mar 25 2020, doi: 10.3390/ma13071492.
- [162] M. Hartmann, M. Pfaffinger, and J. Stampfl, "The Role of Solvents in Lithography-Based Ceramic Manufacturing of Lithium Disilicate," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 4, Feb 23 2021, doi: 10.3390/ma14041045.

- [163] T. Chartier, C. Dupas, M. Lasgorceix, J. Brie, N. Delhote, and C. Chaput, "Additive manufacturing to produce complex 3D ceramic parts," (in eng), *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 95-104, 06 2015, doi: 10.4416/JCST2014-00040.
- [164] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, and L. Lecamp, "Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width," (in eng), *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 8, pp. 1625-1634, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.010.
- [165] O. Vasylykiv and Y. Sakka, "Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder," (in eng), *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2489-2494, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01041.x.
- [166] T. Fengqiu, H. Xiaoxian, Z. Yufeng, and G. Jingkun, "Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions," (in eng), *Ceramics International*, vol. 26, no. 1, pp. 93-97, 2000/01/01 2000, doi: 10.1016/S0272-8842(99)00024-3.
- [167] M. Pfaffinger, M. Hartmann, M. Schwentenwein, and J. Stampfl, "Stabilization of tricalcium phosphate slurries against sedimentation for stereolithographic additive manufacturing and influence on the final mechanical properties," (in eng), *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 499-506, 2017, doi: 10.1111/ijac.12664.
- [168] C. Hofstetter, S. Orman, S. Baudis, and J. Stampfl, "Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers," (in eng), *Additive Manufacturing*, vol. 24, pp. 166-172, 2018/12/01 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.09.025.
- [169] Lithoz GmbH, "Material overview LCM technology," <https://lithoz.com>, 2021. Accessed: 01.12.2022. [Online]. Available: https://lithoz.com/wp-content/uploads/2022/08/LITHOZ_Material_Folder_EN.pdf
- [170] A. Unkovskiy, F. Beuer, D. S. Metin, D. Bomze, J. Hey, and F. Schmidt, "Additive Manufacturing of Lithium Disilicate with the LCM Process for Classic and Non-Prep Veneers: Preliminary Technical and Clinical Case Experience," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 17, Sep 1 2022, doi: 10.3390/ma15176034.
- [171] A. Ioannidis, D. Bomze, C. H. F. Hammerle, J. Husler, O. Birrer, and S. Muhlemann, "Load-bearing capacity of CAD/CAM 3D-printed zirconia, CAD/CAM milled zirconia, and heat-pressed lithium disilicate ultra-thin occlusal veneers on molars," (in eng), *Dent Mater*, vol. 36, no. 4, pp. e109-e116, Apr 2020, doi: 10.1016/j.dental.2020.01.016.
- [172] H. Lerner, K. Nagy, N. Pranno, F. Zarone, O. Admakin, and F. Mangano, "Trueness and precision of 3D-printed versus milled monolithic zirconia crowns: An in vitro study," (in eng), *J Dent*, vol. 113, p. 103792, Oct 2021, doi: 10.1016/j.jdent.2021.103792.
- [173] S. Jang, S. Park, and C. J. Bae, "Development of ceramic additive manufacturing: process and materials technology," (in eng), *Biomed Eng Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 493-503, Nov 2020, doi: 10.1007/s13534-020-00175-4.
- [174] A. Kessler, R. Hickel, and N. Ilie, "In vitro investigation of the influence of printing direction on the flexural strength, flexural modulus and fractographic analysis of 3D-printed temporary materials," (in eng), *Dent Mater J*, vol. 40, no. 3, pp. 641-649, May 29 2021, doi: 10.4012/dmj.2020-147.
- [175] J. Ebert, E. Ozkol, A. Zeichner, K. Uibel, O. Weiss, U. Koops, R. Telle, and H. Fischer, "Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia," (in eng), *J*

- Dent Res*, vol. 88, no. 7, pp. 673-676, Jul 2009, doi: 10.1177/0022034509339988.
- [176] W. Kollenberg, "Keramik und Multi-Material 3D-Druck," (in de), *Keramische Zeitschrift*, vol. 66, no. 4, pp. 233-236, 2014/08/01 2014, doi: 10.1007/BF03400217.
- [177] M. M. Methani, M. Revilla-Leon, and A. Zandinejad, "The potential of additive manufacturing technologies and their processing parameters for the fabrication of all-ceramic crowns: A review," (in eng), *J Esthet Restor Dent*, vol. 32, no. 2, pp. 182-192, Mar 2020, doi: 10.1111/jerd.12535.
- [178] J. Liu, B. Zhang, C. Yan, and Y. Shi, "The effect of processing parameters on characteristics of selective laser sintering dental glass-ceramic powder," (in eng), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 16, no. 2, pp. 138-145, 2010, doi: 10.1108/13552541011025861.
- [179] M. S. Gale and B. W. Darvell, "Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations," (in eng), *J Dent*, vol. 27, no. 2, pp. 89-99, Feb 1999, doi: 10.1016/s0300-5712(98)00037-2.
- [180] J. B. Quinn and G. D. Quinn, "A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 2, pp. 135-147, Feb 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.09.006.
- [181] *ISO 25178-2, Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters*, ISO 25178-2:2021(E), International Organization for Standardization, 2021.
- [182] A. Elsayed, F. Younes, F. Lehmann, and M. Kern, "Tensile Bond Strength of So-called Universal Primers and Universal Multimode Adhesives to Zirconia and Lithium Disilicate Ceramics," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 19, no. 3, pp. 221-228, 2017, doi: 10.3290/j.jad.a38436.
- [183] M. A. Sagen, L. Vos, J. E. Dahl, and H. J. Ronold, "Shear bond strength of resin bonded zirconia and lithium disilicate - effect of surface treatment of ceramics and dentin," (in eng), *Biomater Investig Dent*, vol. 9, no. 1, pp. 10-19, 2022, doi: 10.1080/26415275.2022.2038177.
- [184] M. N. Aboushelib and D. Sleem, "Microtensile bond strength of lithium disilicate ceramics to resin adhesives," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 16, no. 6, pp. 547-552, Dec 2014, doi: 10.3290/j.jad.a33249.
- [185] M. Le, C. Larsson, and E. Papia, "Bond strength between MDP-based cement and translucent zirconia," (in eng), *Dent Mater J*, vol. 38, no. 3, pp. 480-489, Jun 1 2019, doi: 10.4012/dmj.2018-194.
- [186] A. Liebermann, J. Detzer, and B. Stawarczyk, "Impact of Recently Developed Universal Adhesives on Tensile Bond Strength to Computer-aided Design/Manufacturing Ceramics," (in eng), *Oper Dent*, vol. 44, no. 4, pp. 386-395, Jul/Aug 2019, doi: 10.2341/18-017-L.
- [187] M. Peumans, E. B. Valjakova, J. De Munck, C. B. Mishevskaja, and B. Van Meerbeek, "Bonding Effectiveness of Luting Composites to Different CAD/CAM Materials," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 18, no. 4, pp. 289-302, 2016, doi: 10.3290/j.jad.a36155.
- [188] K. B. Thomsen and A. Peutzfeldt, "Resin composites: strength of the bond to dentin versus mechanical properties," (in eng), *Clin Oral Investig*, vol. 11, no. 1, pp. 45-49, Mar 2007, doi: 10.1007/s00784-006-0077-9.
- [189] A. A. El Zohairy, A. J. de Gee, N. de Jager, L. J. van Ruijven, and A. J. Feilzer, "The influence of specimen attachment and dimension on microtensile strength,"

- (in eng), *J Dent Res*, vol. 83, no. 5, pp. 420-424, May 2004, doi: 10.1177/154405910408300513.
- [190] Kuraray Noritake Dental Inc., "Katana Zirconia Multi-Layered Zirconia Discs Series- Technical Guide," <https://www.kuraraynoritake.eu>, 10/2021 2021. Accessed: 01.12.2022. [Online]. Available: https://www.kuraraynoritake.eu/pub/media/pdfs/21945_1_Katana_Disc_Technical_Guide_Update_LR_nw_60.pdf
- [191] M. F. Burrow, D. Thomas, M. V. Swain, and M. J. Tyas, "Analysis of tensile bond strengths using Weibull statistics," (in eng), *Biomaterials*, vol. 25, no. 20, pp. 5031-5035, Sep 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.060.
- [192] M. A. Sagen, K. Kvam, E. I. Ruyter, and H. J. Ronold, "Debonding mechanism of zirconia and lithium disilicate resin cemented to dentin," (in eng), *Acta Biomater Odontol Scand*, vol. 5, no. 1, pp. 22-29, 2019, doi: 10.1080/23337931.2018.1561188.
- [193] M. M. May, S. Fraga, and L. G. May, "Effect of milling, fitting adjustments, and hydrofluoric acid etching on the strength and roughness of CAD-CAM glass-ceramics: A systematic review and meta-analysis," (in eng), *J Prosthet Dent*, Apr 14 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2021.02.031.
- [194] C. Prochnow, A. B. Venturini, R. Grasel, M. C. Bottino, and L. F. Valandro, "Effect of etching with distinct hydrofluoric acid concentrations on the flexural strength of a lithium disilicate-based glass ceramic," (in eng), *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 105, no. 4, pp. 885-891, May 2017, doi: 10.1002/jbm.b.33619.
- [195] L. V. Zogheib, A. D. Bona, E. T. Kimpara, and J. F. McCabe, "Effect of hydrofluoric acid etching duration on the roughness and flexural strength of a lithium disilicate-based glass ceramic," (in eng), *Braz Dent J*, vol. 22, no. 1, pp. 45-50, 2011, doi: 10.1590/s0103-64402011000100008.
- [196] L. Xiaoping, R. Dongfeng, and N. Silikas, "Effect of etching time and resin bond on the flexural strength of IPS e.max Press glass ceramic," (in eng), *Dent Mater*, vol. 30, no. 12, pp. e330-e336, Dec 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.08.373.
- [197] M. Revilla-León, N. Al-Haj Husain, M. M. Methani, and M. Özcan, "Chemical composition, surface roughness, and ceramic bond strength of additively manufactured cobalt-chromium dental alloys," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 125, no. 5, pp. 825-831, May 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2020.03.012.
- [198] R. Davis, A. Singh, M. J. Jackson, R. T. Coelho, D. Prakash, C. P. Charalambous, W. Ahmed, L. R. R. da Silva, and A. A. Lawrence, "A comprehensive review on metallic implant biomaterials and their subtractive manufacturing," (in eng), *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 120, no. 3-4, pp. 1473-1530, 2022, doi: 10.1007/s00170-022-08770-8.
- [199] P. Bühler-Zemp, T. Völkel, and K. Fischer, "Scientific documentation IPS e. max® Press," Ivoclar Vivadent AG, <https://www.ivoclar.com>, March 2011. [Online]. Available: <https://downloadcenter.ivoclar.com/#lang=en&details=4827>
- [200] M. Wolfart, F. Lehmann, S. Wolfart, and M. Kern, "Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods," (in eng), *Dent Mater*, vol. 23, no. 1, pp. 45-50, Jan 2007, doi: 10.1016/j.dental.2005.11.040.
- [201] S. M. Kwon, B. K. Min, Y. K. Kim, and T. Y. Kwon, "Influence of Sandblasting Particle Size and Pressure on Resin Bonding Durability to Zirconia: A Residual Stress Study," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 24, Dec 10 2020, doi: 10.3390/ma13245629.

- [202] A. Maerten, P. Zaslansky, C. Mochales, T. Traykova, W. D. Mueller, P. Fratzi, and C. Fleck, "Characterizing the transformation near indents and cracks in clinically used dental yttria-stabilized zirconium oxide constructs," (in eng), *Dent Mater*, vol. 29, no. 2, pp. 241-251, Feb 2013, doi: 10.1016/j.dental.2012.10.008.
- [203] M. Okada, H. Taketa, Y. Torii, M. Irie, and T. Matsumoto, "Optimal sandblasting conditions for conventional-type yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals," (in eng), *Dent Mater*, vol. 35, no. 1, pp. 169-175, Jan 2019, doi: 10.1016/j.dental.2018.11.009.
- [204] H. K. Kim and B. Ahn, "Effect of Al₂O₃ Sandblasting Particle Size on the Surface Topography and Residual Compressive Stresses of Three Different Dental Zirconia Grades," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 3, Jan 28 2021, doi: 10.3390/ma14030610.
- [205] F. J. Burke, G. J. Fleming, D. Nathanson, and P. M. Marquis, "Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 4, no. 1, pp. 7-22, Spring 2002.
- [206] M. B. Blatz, A. Sadan, J. Martin, and B. Lang, "In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling," (in eng), *J Prosthet Dent*, vol. 91, no. 4, pp. 356-362, Apr 2004, doi: 10.1016/j.prosdent.2004.02.001.
- [207] O. Addison and G. J. Fleming, "The influence of cement lute, thermocycling and surface preparation on the strength of a porcelain laminate veneering material," (in eng), *Dent Mater*, vol. 20, no. 3, pp. 286-292, Mar 2004, doi: 10.1016/s0109-5641(03)00105-2.
- [208] P. Zhao, P. Yu, Y. Xiong, L. Yue, D. Arola, and S. Gao, "Does the bond strength of highly translucent zirconia show a different dependence on the airborne-particle abrasion parameters in comparison to conventional zirconia?," (in eng), *J Prosthodont Res*, vol. 64, no. 1, pp. 60-70, Jan 2020, doi: 10.1016/j.jpor.2019.04.008.
- [209] M. Inokoshi, M. Shimizubata, K. Nozaki, T. Takagaki, K. Yoshihara, S. Minakuchi, J. Vleugels, B. Van Meerbeek, and F. Zhang, "Impact of sandblasting on the flexural strength of highly translucent zirconia," (in eng), *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 115, p. 104268, Mar 2021, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.104268.
- [210] A. Della Bona and R. van Noort, "Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic," (in eng), *J Dent Res*, vol. 74, no. 9, pp. 1591-1596, Sep 1995, doi: 10.1177/00220345950740091401.
- [211] M. Inokoshi, J. De Munck, S. Minakuchi, and B. Van Meerbeek, "Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics," (in eng), *J Dent Res*, vol. 93, no. 4, pp. 329-334, Apr 2014, doi: 10.1177/0022034514524228.
- [212] S. S. Scherrer, P. F. Cesar, and M. V. Swain, "Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 2, pp. e78-e93, Feb 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.12.002.
- [213] B. Van Meerbeek, M. Peumans, A. Poitevin, A. Mine, A. Van Ende, A. Neves, and J. De Munck, "Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 2, pp. e100-e121, Feb 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.11.148.
- [214] D. H. Pashley, H. Sano, B. Ciucchi, M. Yoshiyama, and R. M. Carvalho, "Adhesion testing of dentin bonding agents: a review," (in eng), *Dent Mater*, vol. 11, no. 2, pp. 117-125, Mar 1995, doi: 10.1016/0109-5641(95)80046-8.

- [215] H. Sano, T. Shono, H. Sonoda, T. Takatsu, B. Ciucchi, R. Carvalho, and D. H. Pashley, "Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength--evaluation of a micro-tensile bond test," (in eng), *Dent Mater*, vol. 10, no. 4, pp. 236-240, Jul 1994, doi: 10.1016/0109-5641(94)90067-1.
- [216] U. Salz and T. Bock, "Testing adhesion of direct restoratives to dental hard tissue - a review," (in eng), *J Adhes Dent*, vol. 12, no. 5, pp. 343-371, Oct 2010, doi: 10.3290/j.jad.a19741.
- [217] A. A. Griffith and G. I. Taylor, "VI. The phenomena of rupture and flow in solids," (in eng), *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 221, no. 582-593, pp. 163-198, 1921, doi: doi:10.1098/rsta.1921.0006.
- [218] M. Kern, A. Barloi, and B. Yang, "Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding," (in eng), *J Dent Res*, vol. 88, no. 9, pp. 817-822, Sep 2009, doi: 10.1177/0022034509340881.
- [219] S. Armstrong, L. Breschi, M. Ozcan, F. Pfefferkorn, M. Ferrari, and B. Van Meerbeek, "Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin/enamel using micro-tensile bond strength (μ TBS) approach," (in eng), *Dent Mater*, vol. 33, no. 2, pp. 133-143, Feb 2017, doi: 10.1016/j.dental.2016.11.015.
- [220] S. Armstrong, S. Geraldeli, R. Maia, L. H. Raposo, C. J. Soares, and J. Yamagawa, "Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods," (in eng), *Dent Mater*, vol. 26, no. 2, pp. e50-e62, Feb 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.11.155.
- [221] E. Ghassemieh, "Evaluation of sources of uncertainties in microtensile bond strength of dental adhesive system for different specimen geometries," (in eng), *Dent Mater*, vol. 24, no. 4, pp. 536-547, Apr 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.06.022.
- [222] G. J. Eckert and J. A. Platt, "A statistical evaluation of microtensile bond strength methodology for dental adhesives," (in eng), *Dent Mater*, vol. 23, no. 3, pp. 385-91, Mar 2007, doi: 10.1016/j.dental.2006.02.007.
- [223] S. T. Eliasson and J. E. Dahl, "Effect of thermal cycling on temperature changes and bond strength in different test specimens," (in eng), *Biomater Investig Dent*, vol. 7, no. 1, pp. 16-24, 2020, doi: 10.1080/26415275.2019.1709470.
- [224] A. L. Morresi, M. D'Amaro, M. Capogreco, R. Gatto, G. Marzo, C. D'Arcangelo, and A. Monaco, "Thermal cycling for restorative materials: does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review," (in eng), *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 29, pp. 295-308, Jan 2014, doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.09.013.
- [225] Z. Zhai and J. Sun, "Research on the low-temperature degradation of dental zirconia ceramics fabricated by stereolithography," (in eng), *J Prosthet Dent*, Dec 18 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2021.11.012.
- [226] R. Ishii, A. Tsujimoto, T. Takamizawa, K. Tsubota, T. Suzuki, Y. Shimamura, and M. Miyazaki, "Influence of surface treatment of contaminated zirconia on surface free energy and resin cement bonding," (in eng), *Dent Mater J*, vol. 34, no. 1, pp. 91-97, 2015, doi: 10.4012/dmj.2014-066.
- [227] A. Wagner, M. Wendler, A. Petschelt, R. Belli, and U. Lohbauer, "Bonding performance of universal adhesives in different etching modes," (in eng), *J Dent*, vol. 42, no. 7, pp. 800-807, Jul 2014, doi: 10.1016/j.jdent.2014.04.012.
- [228] M. Hanabusa, A. Mine, T. Kuboki, Y. Momoi, A. Van Ende, B. Van Meerbeek, and J. De Munck, "Bonding effectiveness of a new 'multi-mode' adhesive to

- enamel and dentine," (in eng), *J Dent*, vol. 40, no. 6, pp. 475-484, Jun 2012, doi: 10.1016/j.jdent.2012.02.012.
- [229] R. Frankenberger, N. Krämer, and A. Petschelt, "Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation," (in eng), *Oper Dent*, vol. 25, no. 4, pp. 324-330, Jul-Aug 2000.
- [230] K. Hikita, B. Van Meerbeek, J. De Munck, T. Ikeda, K. Van Landuyt, T. Maida, P. Lambrechts, and M. Peumans, "Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin," (in eng), *Dent Mater*, vol. 23, no. 1, pp. 71-80, Jan 2007, doi: 10.1016/j.dental.2005.12.002.
- [231] A. K. Lührs, S. Guhr, H. Günay, and W. Geurtsen, "Shear bond strength of self-adhesive resins compared to resin cements with etch and rinse adhesives to enamel and dentin in vitro," (in eng), *Clin Oral Investig*, vol. 14, no. 2, pp. 193-199, Apr 2010, doi: 10.1007/s00784-009-0279-z.
- [232] F. S. Siqueira, R. S. Alessi, A. F. Cardenas, C. Kose, S. C. Souza Pinto, M. C. Bandeca, A. D. Loguercio, and J. C. Gomes, "New Single-bottle Ceramic Primer: 6-month Case Report and Laboratory Performance," (in eng), *J Contemp Dent Pract*, vol. 17, no. 12, pp. 1033-1039, Dec 1 2016.
- [233] S. K. al-Salehi and F. J. Burke, "Methods used in dentin bonding tests: an analysis of 50 investigations on bond strength," (in eng), *Quintessence Int*, vol. 28, no. 11, pp. 717-723, Nov 1997.
- [234] H. R. Stanley, "An urgent plea for a standardized bonding (adhesion) test," (in eng), *J Dent Res*, vol. 72, no. 10, pp. 1362-1363, Oct 1993, doi: 10.1177/00220345930720100101.
- [235] K. Sirisha, T. Rambabu, Y. R. Shankar, and P. Ravikumar, "Validity of bond strength tests: A critical review: Part I," (in eng), *J Conserv Dent*, vol. 17, no. 4, pp. 305-311, Jul 2014, doi: 10.4103/0972-0707.136340.
- [236] K. Sirisha, T. Rambabu, Y. Ravishankar, and P. Ravikumar, "Validity of bond strength tests: A critical review-Part II," (in eng), *J Conserv Dent*, vol. 17, no. 5, pp. 420-426, Sep 2014, doi: 10.4103/0972-0707.139823.
- [237] B. Van Meerbeek, J. De Munck, Y. Yoshida, S. Inoue, M. Vargas, P. Vijay, K. Van Landuyt, P. Lambrechts, and G. Vanherle, "Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges," (in eng), *Oper Dent*, vol. 28, no. 3, pp. 215-235, May-Jun 2003.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mir während der Promotion stets mit Rat und Tat zur Seite standen, mich motivierten und unterstützten.

Herrn Professor Dr. Reinhard Hickel, Direktor der LMU-Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie München, danke ich herzlich für die Möglichkeit, meine Dissertation an der Zahnklinik erstellt haben zu dürfen.

Mein ausdrücklicher Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn PD Dr. Andreas Keßler für die Überlassung dieses interessanten Themas, seine stetige Betreuung und die zu jeder Zeit hervorragende Unterstützung. Ich hätte mir keine bessere wissenschaftliche und auch zwischenmenschliche Betreuung wünschen können.

Das Gleiche gilt ebenso für meine Zweitbetreuerin PD Dr. Dalia Kaisarly, der ich auch ein ganz großes Dankeschön für die tatkräftige Unterstützung in allen Bereichen meiner Dissertation aussprechen möchte.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meiner Drittbetreuerin Univ.-Prof. Dr. Anja Liebermann, die mir auch als Leiterin der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität Köln stets beratend zur Seite stand.

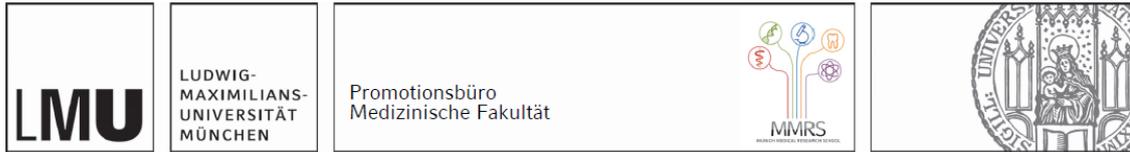
Ein so großartiges Team ist nicht selbstverständlich und ich kann mich wirklich glücklich schätzen, mit drei so tollen Betreuern zusammen gearbeitet zu haben.

Außerdem möchte ich mich bei dem Team aus dem Labor bedanken, dem Zahntechniker Florian Röthlein und den MTAs Eva Köbele und Gisela Dachs, die mich bei der Herstellung der Prüfkörper und den Versuchen betreut haben.

Ausdrücklich erwähnen möchte ich zudem Maximilian Dosch, der mich sowohl fachlich als auch freundschaftlich in vielen Bereichen der Doktorarbeit unterstützte.

Mein größter Dank geht an meine wundervollen Eltern und meine Schwester für ihren unglaublichen Rückhalt und die stetige Motivation mein gesamtes Leben lang. Danke, dass ihr immer für mich da seid!

Affidavit



Eidesstattliche Versicherung

Reichert, Thilo Alexander

Name, Vorname

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

Verbundfestigkeit und Oberflächencharakterisierung von additiv sowie subtraktiv hergestellter Zirkonoxid- und Lithiumdisilikatkeramik – ein In-vitro-Vergleich

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

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

München, 28.09.2023

Ort, Datum

Thilo Alexander Reichert

Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand

Publikationsliste

09/ 2022 Vortrag/Poster PER-IADR Oral Health Research Congress, Marseille
“Mirco-Tensile Bond-Strength of Zirconia and Lithiumdisilicate Manufactured
by Printing and Milling”
Keßler A, Reichert T, Liebermann A, Kaisarly D

Bereits bei einem Journal eingereicht:

2023 Journal Article
“Influence of additive and subtractive manufacturing on the microtensile
bond strength and surface topography of zirconia and lithium disilicate”
Keßler A, Reichert T, Lindner S, El Gezawi M, Liebermann A, Kaisarly D