

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



***Analysis on strength in resin-based composites:  
Weibull analysis for prediction of uniaxial and  
biaxial strengths and validation of the Orr theory***

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

vorgelegt von  
Raluca Luciana Ghelbere

aus  
Sibiu

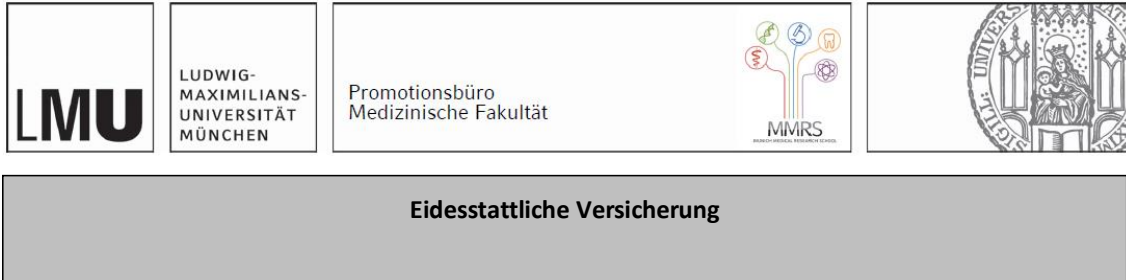
Jahr  
2024

---

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

Erstes Gutachten:	Prof. Dr. Dipl.-Ing. Nicoleta Ilie
Zweites Gutachten:	Priv. Doz. Dr. Heike Rudolph
Drittes Gutachten:	Priv. Doz. Dr. Uwe Baumert
Weiteres Gutachten:	Prof. Dr. Sven Otto
Dekan:	Prof. Dr. med. Thomas Gudermann
Tag der mündlichen Prüfung:	10.12.2024

## Affidavit



### Eidesstattliche Versicherung

Ghelbere, Raluca Luciana

Name, Vorname

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

**Analysis on strength in resin-based composites: Weibull analysis for prediction of uniaxial and biaxial strengths and validation of the Orr theory**

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, 23.11.2023

Ort, Datum

Ghelbere, Raluca Luciana  
Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand

# Inhaltsverzeichnis

<b>Affidavit .....</b>	<b>3</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>4</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>5</b>
<b>Publikationsliste.....</b>	<b>6</b>
<b>Beitrag zu den Veröffentlichungen .....</b>	<b>7</b>
1.1 Beitrag zu Paper I .....	7
1.2 Beitrag zu Paper II .....	7
<b>2. Introduction .....</b>	<b>8</b>
2.1 Background and Study Design .....	8
2.2 Flexural strength and flexural modulus .....	8
2.2.1 Uniaxial bending .....	9
2.2.2 Multiaxial bending .....	10
2.3 Weibull analysis .....	10
2.4 Fractography.....	11
<b>3. Zusammenfassung .....</b>	<b>14</b>
3.1 Paper I .....	14
3.2 Paper II .....	17
<b>4. Summary.....</b>	<b>20</b>
4.1 Paper I .....	20
4.2 Paper II .....	23
<b>5. Paper I.....</b>	<b>26</b>
<b>6. Paper II.....</b>	<b>27</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>28</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>31</b>

## Abkürzungsverzeichnis

3PBT = 3-point bending test / 3-Punkt-Biegeversuch

4PBT = 4-point bending test / 4-Punkt-Biegeversuch

BiBT = biaxial bending test / biaxialer Biegeversuch

Bis-GMA = bisphenol A-glycidyl methacrylate / Bisphenol A-Glycidylmethacrylat

CC = Charisma Classic

CT = Charisma Topaz

FM = flexural modulus / Biegemodul

FS = flexural strength / Biegefestigkeit

RBC = resin-based composites / kunststoff-basierter Komposit

TCD-urethane = tricyclodecane urethane / Tricyclodecanurethan

TEGDMA = triethylene glycol dimethacrylate / Triethylenglycoldimethacrylat

UDMA = urethane dimethacrylate / Urethandimethacrylat

VD = Venus Diamond

VE = Venus

## Publikationsliste

Ghelbere, R., Ilie, N. 2022. Prediction of uniaxial and biaxial flexural strengths of resin-based composites using the Weibull model. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 131, July 2022, 105231.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105231>

Ghelbere, R., Ilie, N. 2023. Validation of the Orr theory in dental resin-based composites: A fractographic approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 144, August 2023, 105982.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.105982>

## Beitrag zu den Veröffentlichungen

Die zwei Publikationen – Paper I veröffentlicht im Juni 2022 und Paper II veröffentlicht im August 2023 – wurden im Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (Impaktfaktor 3,9) als originale Arbeiten vorgelegt und durchliefen einen „peer-reviewed“ Publikationsprozess.

Beide Studien entstanden infolge experimenteller Überprüfung zweier bei spröden Materialien akzeptierten Methodiken bzw. Theorien, die diesmal auf die relativ neuen kunststoffbasierten Komposite (RBCs) angewendet wurden. Zum einen wurde die Weibull-Analyse, welche im Bereich der RBCs wenig verbreitet ist, als Hilfe zum Vergleich und zum Ermitteln der Vorhersagbarkeit der Ergebnisse üblicher Biegetestversuche hinzugezogen. Zum anderen wurde die quantitative Fraktographie über die Orr Theorie erstmalig bei lichtpolymerisierten RBCs angewendet und deren Eignung bestätigt.

### 1.1 Beitrag zu Paper I

Die Organisation sowie die Erstellung des Konzeptes der ersten Publikation wurden von Prof. Dr. Ilie unternommen. Nach gründlicher Literaturrecherche präsentierte die Promovierende den Stand der Literatur zu den Hauptaspekten des Projektes der Betreuungsvorsitzenden. Darauf erfolgte die Einschulung der Promovierenden durch die Hauptbetreuerin. Der Doktorandin oblag die Herstellung der Prüfkörper und Durchführung der Versuche nach den vorhergesehenen Normen, sowie die darauffolgende fraktographische Untersuchung der Bruchflächen mittels Lichtmikroskopie. Die Auswertung der Ergebnisse sowie deren Interpretation wurden von der Promovierenden durchgeführt, wobei der Rat der Betreuungsvorsitzenden hinzugezogen wurde. Als Hauptautor übernahm die Doktorandin den Entwurf des Manuskriptes. In enger Absprache der beiden Koautoren wurde das Manuskript korrigiert, verfeinert und schlussendlich in die Publikationsreife geführt. Die von dem Journal verlangten Korrekturen vor der Publikation wurden von der Promovierenden entworfen wobei die Betreuungsvorsitzende miteinbezogen wurde.

### 1.2 Beitrag zu Paper II

Nach entsprechender Literaturrecherche der Doktorandin, wurde die Methodologie des Projektes in Kooperation mit Prof. Dr. Ilie strukturiert. Die Organisation übernahm erneut die Hauptbetreuerin. Die praktische Durchführung der Experimente unternahm die Promovierende. Die Auswertung der Datensätze, Interpretation, sowie die Erstellung des vorläufigen Manuskriptes wurden erneut von der Doktorandin übernommen. Vertiefung und Verfeinerung der Inhalte waren das Ergebnis der Zusammenarbeit der Koautoren, um die Publikation zu ermöglichen. Infolge der Rezensionen von der Seite des Journals wurden die nötigen Korrekturen von der Promovierenden durchgeführt und durch die Hauptbetreuerin verfeinert bzw. validiert.

## 2. Introduction

### 2.1 Background and Study Design

Resin-based composites (RBCs) are nowadays part of the every-day in the dental practice, offering both mechanically as well as aesthetically acceptable results. Due to improvements in RBCs such as decrease in the monomer percentage and increase of the filler fraction, brittle behavior has been observed in RBCs (Ilie, 2021b). Nevertheless, due to their polymer content their brittleness has often been neglected (Quinn and Quinn, 2010a), and hence brittle fracture principles, such as the Weibull analysis have not been used to the same extent as in i.e. ceramics.

This leads to the first topic of the dissertation. With strength perceived as one of the most indicative factors for clinical performance of RBCs (Ferracane, 2013), results of strength acquired through different testing methods have been wrongfully directly compared and therefore false premises have been made. The use of the Weibull analysis to compare strengths while accounting for the different stress states, has been recommended for application on brittle dental materials, and successfully performed on materials such as ceramics (Quinn and Quinn, 2010b). Therefore, the first paper intended to use a size-strength relationship defined by the Weibull model and to prove the applicability of the Weibull analysis to predict results of one test based on the results obtained in a different bending test.

Strength testing of RBCs also offered the opportunity to assess the fracture surfaces of the failed specimens. As RBCs are sometimes regarded as fractographically difficult, literature on fractography of RBCs is mostly descriptive of the fracture features. This study focused on qualitative and quantitative fractography of light-cured RBCs, therefore laying the grounds in this field, proving that yet another brittle principle, often used in ceramics and glasses (Quinn and Quinn, 2010a), is applicable to the same extent in light-cured RBCs. With fracture surfaces considered the telling story of a crack formation, the Orr theory quantifies this story (Orr, 1972). It relates the strength of a specimen to the size of the fracture mirror, one of the key features on a fracture surface. The second paper therefore focused on the assessment and validation of the Orr theory for light-cured RBCs, while also tackling the mechanics of the mirror border formation, as well as identifying potential operator dependability of the fracture mirror measurements.

### 2.2 Flexural strength and flexural modulus

Fracture of direct restorations is the second most common reason for in vivo failures, after secondary caries (Eltahlah et al., 2018). With tensile stresses predominating, one might consider tensile strength testing as most appropriate for assessment of the mechanical properties of RBCs. However, due to difficulties in application of the existing standards – like ASTM D638-14 (ASTM-International, 2014) or ISO 527-2 (International Organization for Standardization, 2012) -, as well as it being quite technique sensitive and hence sometimes delivering erroneous results, flexural testing is preferred to assessment under uniaxial tension (Ilie et al., 2017).

Flexural strength (FS) has been evaluated under a multitude of set-ups. It is, however, a mechanical property that is predominantly influenced by the testing geometry, the shape of the specimen and also by the testing environment (Ilie et al., 2017). Intrinsic material quality and quality of specimen preparation also play a key role as strength is nevertheless a function of the flaws of a material (Quinn and Quinn, 2010b). Loading through bending creates a stress



distribution where the maximum tensile stress is located opposite of the loading point. This stress diminishes into the interior forming a neutral axis. On the opposite side of the flexure bar, the compressive stresses balance out the tensile side. Depending on the testing geometry, different volumes are subjected to tensile stress, even when comparing bending bars of the same size (Quinn and Quinn, 2010b). In literature, direct comparisons between FS in different testing set-ups, or between different specimen sizes can be met, however additional steps have been taken to correct this mistake (Ilie, 2021a).

Brittle materials, such as RBCs, are characterized by their tendency to break under load, rather than dissipate their energy through elastic or inelastic deformation (Park et al., 2008). This is the result of constant improvements in the composition of RBCs with rising filler fraction and decreasing monomer content (Ferracane, 2011). One mechanical property that is directly related to its brittleness is the flexural modulus (FM) (Park et al., 2008), which is defined as an object's or substance's resistance to being deformed elastically when a force is applied (Ilie et al., 2017). Testing mostly occurs under flexure, such as in the three-point bending tests (3PBT) and four-point bending tests (4PBT) and is calculated from the slope of the stress-strain curve in the elastic deformation region (Ilie et al., 2017). As the first study focused on a principle of brittle mechanics, FM testing was also integrated.

## 2.2.1 Uniaxial bending

For RBCs FS testing usually occurs under the three-point bending test (3PBT) as it is standardized under ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2019) and under NIST 4877 (Quinn, 1992). The difference between the two standards lies in the longer (20 mm) support span in the first test, compared to the shorter (12 mm) support span used in the latter. A successfully performed test implies that fracture occurs directly under the loading point, otherwise results might be erroneous (Ilie et al., 2017).

Four-point bending tests (4PBT) have also been performed, but as it is not standardized for RBCs, a variety of set-ups can be found across literature (Lube et al., 1997). Considering the larger loading span, fracture may initiate some place within this span. Additionally, the wider the loading span, the higher the chance that the volume subjected to tensile stress contains flaws (Quinn, 2003). This leads to the lower FS observed in the 4PBT than the 3PBT, on same size specimens supported through the same span.

As loading and support of the specimen take place in a single plane, these tests are regarded as uniaxial flexural tests. This is one critique that these tests have garnered, as the complex masticatory stresses are reduced to a single plane (Kelly, 1995). Moreover, the long (25 mm) beams – as described by ISO 4049 – as well as edge defects that can occur during manufacturing do not resemble a clinical situation (Palin et al., 2003). Differences between the 3PBT and 4PBT lie in the larger effective volume in the latter test and due to the stress distribution over a larger surface the 4PBT is considered closer to the clinical reality (Chitchumnong et al., 1989).

Requirements for both tests include standardized fabrication of the RBCs (International Organization for Standardization, 2019), and a rigid test frame to ensure that the entire load is transferred directly on the specimen (Ilie et al., 2017). Additionally the support and loading jigs should have freedom to roll so that friction does not occur between specimen and jigs (Quinn and Quinn, 2010a) and, 10% percent of the specimen length should reach beyond the support span in order to meet criteria for beam mechanics (Ilie et al., 2017).

## 2.2.2 Multiaxial bending

As multiaxial stresses dominate in an oral cavity, biaxial bending tests (BiBT) have been introduced due to the need to recreate the masticatory stresses to which a restoration is subjected to clinically (Kelly, 1995).

Several different test set-ups can be found across literature: the ball-on-three-balls, the piston-on-three-balls, or the ring-on-ring test. Each has its advantages and disadvantages: Set-ups consisting of free rolling balls reduce tangential stresses, while increasing the number of support balls also positively influencing the test results (Kirstein and Woolley, 1967). Using a loading pin is sometimes criticized as it could create additional defects leading to premature failure (Shetty et al., 1980b), while also reducing the effective volume. The piston-on-three balls test is, however, included in ISO 6872 (International Organization for Standardization, 2015) with the remark that a thin foil should be placed between the loading pin and the specimen to prevent any indents on its surface. The ring-on ring test was introduced with the intent to maximize the volume subjected to tensile stresses, however the high strain through the loading ring delivers erroneous results (Shetty et al., 1980b).

Even though BiBT has not been standardized for RBCs, it has been successfully applied in a number of studies on RBCs (Pick et al., 2010, Wille et al., 2016, Jin et al., 2004). The BiBT has generally been appraised as it omits the drawbacks of the uniaxial flexural tests. Additionally to recreating a situation that resembles the masticatory stresses (Shetty et al., 1983), the set-up omits the interference of the specimens' edges, which are most prone to defects. Sample sizes are considered more akin to a clinical situation, while the multiaxial configuration is considered more revealing of defects (Börger et al., 2002).

## 2.3 Weibull analysis

The Weibull statistic (Weibull, 1951) has been used for probabilistic assessment across domains. In brittle dental materials, the Weibull analysis has gained more ground in recent years and relating the flaw type or size to the strength of a material has become quite a routine (Quinn and Quinn, 2010b).

The Weibull theory allows the mathematical description of the flaw distribution inside a material based on the weakest link concept. Therefore, it is assumed that failure is caused by a single type of flaw, an inhomogeneity of the material structure. This leads to the relationship between the probability of failure and the mechanical load (Weibull, 1951).

In its two parameter form, the Weibull distribution is given as  $P_f = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m]$ , where  $P_f$  is the probability of failure,  $\sigma$  is the flexural strength,  $\sigma_0$  is the strength at a probability of failure of 63.2%, also known as the characteristic strength, and  $m$  is the Weibull modulus. To create a graph of the Weibull distribution the probability of failure  $P_f$  is estimated using the equation  $P_f = (i - 0.5)/n$ , where  $i$  stands for the number of the specimen after the data set was reordered in ascending order of the flexural strength, and  $n$  stands for the total sample number. With  $\ln\sigma$  on the horizontal axis and  $\ln[-\ln(1 - P_f)]$  plotted against it, data can be graphically represented. The Weibull modulus can be calculated from the slope of the linear regression line of the two variables and is a measurement for the reliability of a material as a function of the scatter of its defects (Kelly, 1995). Literature recommends reviewing a materials' strength while also taking into account its Weibull modulus as high mean FS are less valuable if a low Weibull modulus, i.

e. low reliability, can be established. A high Weibull modulus is therefore endeavored (Quinn and Quinn, 2010b).

Most importantly, the essence of the Weibull analysis lies in the size-strength relationship given as

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left( \frac{V_{E2}}{V_{E1}} \right)^{1/m} = \left( \frac{S_{E2}}{S_{E1}} \right)^{1/m}$$

with  $\sigma$  = flexural strength,  $V_E$  = effective volume, and  $S_E$  = effective surface. The effective volume stands for the equivalent volume of a specimen subjected to pure tensile stress. This relationship helps to correctly compare results obtained through different test methods or of different sample sizes while accounting for the effective volume or surface (Quinn and Quinn, 2010b).

In order to perform an accurate Weibull analysis, a representative data set should be acquired with quality demands being met in both sample preparation as well as in the performance of the flexural tests. The Weibull analysis relies on the presence of a “single link” (Weibull, 1951), a single type of flaw that causes failure. Fractography is therefore a tool that should always accompany the Weibull analysis in order to identify different flaw populations. When applying the Weibull analysis, the data should ideally fit to a single line. Bends or knicks in this line are indicators of different flaw populations and different Weibull moduli could be established for each flaw population (Quinn and Quinn, 2010b). Additionally, should surface located flaws dominate the flaw population, then the effective surface should be calculated for the strength-scaling. Sub-surface located flaws are better represented through the effective volume (Quinn, 2003). For an unbiased Weibull distribution the sample number should be as high as possible, with a minimum of 20 and sometimes 30 specimens mentioned in literature (Quinn and Morrell, 1991, Trustrum and Jayatilaka, 1979).

The Weibull analysis has been applied in several studies on ceramics and its applicability to predict the outcome of uniaxial tests is generally agreed upon (Quinn and Quinn, 2010b). On RBCs it has been proven as an effective way of “scaling down” the FS results obtained on longer specimens to predict those of shorter bars and vice-versa (Ilie, 2021a). The opinions regarding the predictability of multiaxial tests on ceramics using Weibull are nonetheless split (Shetty et al., 1983). Even though the Weibull analysis describes the distribution of flaws within a material, it does not take into account the orientation of these flaws, as sharp cracks behave differently under the biaxial set-up compared to uniaxial testing (Giovan and Sines, 1979). Different formulations such as the Principle of Independent Action (Chao and Shetty, 1991) and Batdorf’s formulation (Batdorf, 1977) have been proposed for a better predictability of multiaxial tests.

The first paper therefore tested whether the Weibull analysis could successfully predict the outcome of one bending test based on another test performed on RBCs, while also assessing the dependability of the Weibull analysis on the sample size.

## 2.4 Fractography

Exemplarily performed on glasses and ceramics (Morrell, 2008), and more recently also on RBCs, fractography is a tool that allows the trained eye to collect information about the fracture origin and crack development (Scherrer et al., 2017). Fractography should be primarily performed using a stereoptical microscope as it permits angulation of the lighting to enhance the fracture features, but more detailed assessment of i.e. fracture origins can be performed using scanning electron microscopy to identify the nature of the flaw (Quinn, 2007).

In RBCs the fracture initiating flaws could be pores, inclusions or filler agglomerates (Ilie, 2021b). Processing flaws can also cause surface defects that lead to premature failure of specimens (Kelly, 1995). During fracture, crack propagation occurs radially from the critical flaw, forming a smooth region called fracture mirror (Johnson and Holloway, 1966). In this area velocity increases from the flaw and reaches its maximum at the mirror border (Yoffe, 1951). A stippled region – the mist – surrounds the mirror, as the crack deviates from the main plane (Mecholsky et al., 1974). Fracture propagates even further looking for the way of least resistance therefore creating ridges on the fracture surface known as hackle (Kirchner and Conway Jr, 1987). This overall pattern applies to most fracture surfaces, but different factors can influence the surface appearance. The stress state under which the specimen failed plays an important role. Specimens tested under flexure are subjected to a stress gradient, as fracture occurs on the tensile side of the specimens the crack develops to the compression side therefore perturbing the appearance of this pattern. Additional defects met along the way of the crack can act as secondary flaws that either form secondary mirrors or elongate the already existing ones (Bansal, 1977). More pronounced features appear in stronger specimens as higher energy levels are released during failure (Bansal and Duckworth, 1977). Most importantly, the mirror size decreases with increasing strength, as described by the Orr theory (Orr, 1972).

The Orr theory empirically relates the stress at failure to the mirror size as

$$\sigma\sqrt{R} = A$$

where  $\sigma$  is the flexural strength,  $R$  is the mirror radius and  $A$  is the mirror constant. Calculating the mirror constant would therefore imply plotting  $\sigma$  against the inversed squared radius and performing a regression of the data through the intercept zero, while the mirror constant  $A$  would be the equal to the slope of the trendline. Due to literature reports of mirrors often taking elliptical shapes, rather than round ones, recommendations include measurements of more than one radius (Quinn, 2007). General consensus lies with a more reliable radius measured in the direction of constant stress (Mecholsky et al., 1976), which in the case of rectangular bars broken under flexure would run parallel to the tensile side. Should the fracture-initiating flaw be located on the surface of the specimen, possible residual stresses or additional defects on the surface could amplify the length of the radius and therefore falsify the results (Morrell, 2008). However, one method to check for possible residual stresses is described in literature: if the fit of the data to the regression of the inversed squared radius against FS is better when the intercept is set to a different point than zero, this could be a sign that residual stresses are indeed present (Quinn, 2007). In this case the residual stresses should be subtracted from the mean flexural strength. Should the mirror measurement be performed against the stress gradient, e.g. the radius would run perpendicularly to the tensile side, the decreasing tensile stress must be taken into consideration (Kirchner and Kirchner, 1979), however the residual stresses on the surface of the specimen would not influence this radius.

Even though Orr's empirical equation has been validated in numerous cases on glasses (Johnson and Holloway, 1966), one study on glasses took one step further into quantifying the relationship of strength to mirror size. Kirchner (Kirchner and Kirchner, 1979) integrated the stress gradient into the equation while also taking into account the flaw shape and location. Through this a ratio of 1:13 between the size of the flaw and the mirror was found, which was also proven through additional studies (Mecholsky et al., 1974). This ratio could be useful for correcting mirror radii measured against the stress gradient, should it also be proven for RBCs. However, one study compared Kirchner's method to Orr's empirical theory and proved that in specimens with small

mirrors both methods led to the same result, as mirror shapes were rather round than elliptical (Shetty et al., 1980a).

The mirror constant  $A$ , which can be found using the Orr equation, is thought to be a material property not influenced by the testing method and has some similarity to the fracture toughness (Bansal and Duckworth, 1977). As the fracture toughness assesses the material quality around the flaw, the mirror constant assesses a larger area of the fracture surface. More importantly, the mirror constant could also permit further fracture surface analysis of specimens of more complex geometries, such as clinically failed restorations, and hence calculate the stress at which the restoration had failed (Quinn et al., 2007).

From a more general perspective, fractography can be used with qualitative and quantitative purposes. Qualitative fractography can be used to determine the type or location of the fracture initiating flaw. Performed on in-lab failed specimens, fractography can deliver crucial information about the nature of the flaw, which if used properly, can help researchers improve materials (Quinn et al., 2007). This is a useful tool in the application of the Weibull analysis as predominantly surface located flaws are better represented by the effective surface, while volume distributed flaws better correspond to the effective volume (Quinn and Quinn, 2010b).

For a clinician, fractography plays a slightly different role. A trained eye can identify design issues behind a failed restoration. Cracks of the tooth can deliver hints about underlying issues or influence the design of the tooth preparation for a new restoration. However, the full potential of fractography is not used on a day-to-day basis in dental practices. Clinically failed specimens could be further analyzed under a microscope either directly, if the patient can provide with the broken piece, or using the replica technique (Scherrer et al., 2007) which involves performing an impression on the in situ part of the failed restoration followed by fractographical assessment of the epoxy poured replicas. This would be a great tool for measurement of fracture mirrors in fractured restorations. Should the cause be intrinsic material flaws, this would be of utter importance for further improvement of said material. Processing flaws or design flaws that cannot be identified clinically would also be determined through microscopic analysis of the fracture surface (Quinn et al., 2007).

All in all, fractography of RBCs is still in its early stages. The second study therefore laid the grounds of quantitative fractography in dental RBCs. Its main focus was validating the Orr theory for light-cured RBCs, as well as testing the operator dependability of this method. It was also an opportunity to calculate the mirror constants of the used RBCs in order to start a database of this property, which could, on the long run, be used for further assessment of clinically failed restorations.

## 3. Zusammenfassung

### 3.1 Paper I

Die Biegefestigkeit (FS) ist einer der am häufigsten benutzten Indikatoren für den klinischen Erfolg kunststoffbasierter Komposite (RBC) (Ferracane, 2011), deren Testmöglichkeiten in der Literatur unter einer Vielzahl von Methoden vorgefunden werden können (Kelly, 1995). Die große Bandbreite an Testmethoden führte dazu, dass direkte Vergleiche zwischen den Ergebnissen unterschiedlicher Methoden angestellt und somit auch falsche Schlussfolgerungen gezogen wurden. Die FS ist jedoch keine rein intrinsische Materialeigenschaft, da sie von der Geometrie der Testmethode stark abhängt (Quinn, 2003). Wie schon der Name darauf hinweist, entsteht durch das Biegen der Prüfkörper ein Gradient von Zug zu Kompression, wobei diese Anteile je nach Testgeometrie in unterschiedlichem Maß vorherrschen (Quinn and Quinn, 2010b). Aus diesem Grund wird von einem direkten Vergleich der Ergebnisse zweier Testmethoden abgeraten.

Die Weibull-Analyse wird bei spröden Materialien auch dazu verwendet, Festigkeitsergebnisse verschiedener Testmethoden zu vergleichen (Quinn and Quinn, 2010b). Durch den Größeneinflussfaktor der Weibull-Analyse wird entweder das effektive Volumen, oder die Oberfläche berücksichtigt, also das Volumen (bzw. die Oberfläche), welche/s reinem Zug ausgesetzt wird, und dadurch ein größengerechter Vergleich ermöglicht. Ob man sich auf das Volumen oder auf die Oberfläche bezieht, hängt von der Lage des zum Ausfall des Prüfkörpers führenden Defektes ab. Hierfür wird die Fraktographie herangezogen. Prädominant unterhalb der Oberfläche lokalisierte Defekte werden besser durch das effektive Volumen repräsentiert. Die effektive Oberfläche steht eher für an der Oberfläche platzierte Defekte. Ziel der Studie war es zu überprüfen, ob mit Hilfe der Weibull-Analyse und der Fraktographie die Ergebnisse der 3-Punkt- (3PBT), 4-Punkt- (4PBT) und der biaxialen (BiBT) Biegeversuche untereinander umrechenbar sind, wenn das Resultat eines anderen Tests bekannt ist.

Es wurden vier RBCs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für diese Studie ausgewählt. Die Monomermatrix zweier RBCs enthielt Tricyclodecanurethan (TCD-urethane) und Urethandimethacrylat (UDMA) (Charisma Topaz – CT und Venus Diamond – VD), wobei die zwei anderen entweder Bisphenol A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) und UDMA (Charisma Classic – CC) oder nur Bis-GMA (Venus – VE) basiert waren. Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) befand sich in der Zusammensetzung aller RBCs. Die Größe der Füllkörper, welche aus Ba-Al-B-F-Si-Gläser und SiO<sub>2</sub> zusammengesetzt waren, betrug zwischen 5nm und 20µm, wobei zwei RBCs (CC und CT) Präpolymerisate enthielten.

Die Durchführung der 3-Punkt (3PBT), 4-Punkt (4PBT) und der biaxialen Biegeversuche (BiBT) erfolgte gemäß den internationalen Standardnormen. Die Herstellung der Prüfkörper folgte den Anweisungen der ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2019). Die stäbchenähnlichen Prüfkörper der beiden uniaxialen Versuche wurden mit Hilfe einer Polyoxymethylenmatrize mit Innenmaßen von (2 x 2 x 25) mm<sup>3</sup> hergestellt und sequenziell beidseitig lichtpolymerisiert. Zur Herstellung der runden (Durchmesser 15 mm, Dicke 1 mm) Prüfkörper für den BiBT wurde eine Matrize aus Bronze verwendet. Die Lichtpolymerisierung erfolgte ebenso systematisch. Nach der Polymerisierung wurden die Prüfkörper für 24h in destilliertem Wasser bei 37°C gelagert und darauf mit einer universellen Testmaschine untersucht. Im 3PBT wurden die Prüfkörper auf zwei in einem Abstand von 20 mm zueinander

eingestellten Trägern platziert, wobei eine dritte Rolle mittig auf das Stäbchen ausgerichtet war. Im 4PBT wurden die Prüfkörper auf dem gleichen Trägersystem platziert, die Kraftausübung erfolgte jedoch durch zwei Rollen (Abstand 12 mm), die symmetrisch zur Mitte eingestellt waren. Zur Durchführung des BiBT gemäß ISO 6872 (International Organization for Standardization, 2015) wurden die Prüfkörper von drei konzentrisch eingestellten (Radius 5 mm) Stahlkugeln (Durchmesser 4 mm) getragen. Die Kraftausübung erfolgte durch einen Pin ( $r = 0.74$  mm). Die Ergebnisse aller Verfahren wurden von der universellen Testmaschine als Spannungs-Dehnungsdiagramm dargestellt, woher die FS sowie das Biegemodul (FM) errechnet werden konnten.

Die statistische Auswertung der Daten mittels einer einseitigen Varianzanalyse ergab, dass der 3PBT am stärksten Unterschiede der vier RBCs offenbarte. Der Tukey's post hoc Test zeigte die signifikanten ( $p < 0.001$ ) Unterschiede in der folgenden Unterteilung als Funktion der FS:  $CT > VD > CC > VE$ . BiBT und 4PBT diskriminierten nicht in gleichem Maße zwischen den RBCs.

Es wurde eine fraktographische Untersuchung an den Prüfkörpern der uniaxialen Tests durchgeführt. Mittels eines Stereomikroskops (Stemi 508, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) mit einer Kameraerweiterung (Axiocam color 305, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) wurden Fotos von den Bruchoberflächen aufgenommen, wobei die Belichtung für jeden Prüfkörper so eingestellt wurde, dass die Bruchmerkmale bestmöglich dargestellt wurden. Auf ihrer Grundlage wurden die Prüfkörper nach ihren Bruchmodi unterteilt. So stellte man fest, dass oberflächenlokalisierte Defekte, also Kanten- und Eckendefekte, für das Versagen von knapp über der Hälfte aller Prüfkörper verantwortlich waren. Im BiBT wurde die Anzahl der Bruchfragmente dokumentiert, woraus man im Nachhinein feststellen konnte, dass stärkere Prüfkörper in mehrere Fragmente zerfielen. Dies wies auf die erhöhte Energie hin, die diese Prüfkörper beim Versagen freisetzen konnten, analog zu den stärkeren Stäbchen, die eine prominentere Bruchfläche aufwiesen.

Mit Hilfe der Weibull-Analyse konnten das Weibull-Modul  $m$  sowie die 95 %-Konfidenzintervalle und der Bestimmungskoeffizient  $R^2$  berechnet werden. Dies wurde getrennt für die ersten 20, dann 30 und letztlich für alle 40 Prüfkörper jeder Gruppe durchgeführt. So ergab sich, dass die durch das Weibull-Modul ausgedrückte Zuverlässigkeit der vier RBCs im 3PBT unterschiedlich ausfiel, wobei die zwei anderen Testmethoden zwischen den RBCs schwächer differenzierten. Vergleicht man die Weibull-Modul der Gruppen mit unterschiedlicher Prüfkörperanzahl, so kann man feststellen, dass das Weibull-Modul innerhalb der 95 %-Konfidenzintervalle mit steigender Prüfkörperanzahl nicht variiert. Dessen ungeachtet ist ein Anstieg des Bestimmungskoeffizienten  $R^2$  mit steigender Prüfkörperanzahl bemerkenswert. Wenn bereits mit 20 Prüfkörpern ein gutes Ergebnis erzielt wurde, kann geschlossen werden, dass eine höhere Prüfkörperanzahl das Ergebnis sogar verfeinert. Der Größeneinflussfaktor der Weibull-Analyse beruht auf den jeweiligen effektiven Oberflächen der Prüfkörper. Die effektive Oberfläche, also die äquivalente Fläche eines Prüfkörpers unter reiner Zugspannung, wurde als Funktion von RBC und der Testmethode errechnet. Die größte effektive Oberfläche wurde im 4PBT errechnet (durchschnittlicher Wert aller RBCs:  $30,1 \text{ mm}^2$ ), gefolgt vom 3PBT (durchschnittlicher Wert aller RBCs:  $3,7 \text{ mm}^2$ ). Allein dieser Flächenunterschied ist ein Beweis dafür, dass Werte aus zwei Prüfmethode nicht pauschal vergleichbar sind, selbst wenn die Prüfkörper beider Methoden identisch waren. Die niedrigste effektive Fläche wurde im BiBT festgestellt (durchschnittlicher Wert aller RBCs:  $1,2 \text{ mm}^2$ ).

Diese Werte wurden verwendet, um die FS eines Tests in die eines anderen umzurechnen. Die Vorhersagbarkeit eines uniaxialen Tests auf der Grundlage des anderen uniaxialen Tests erwies

sich als erfolgreich, wobei Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten innerhalb der Standardabweichung festgestellt werden konnten. Die FS des 3PBT errechnet aus dem 4PBT betrug um 11 % mehr als der durchschnittlich gemessene Wert, wobei der berechnete Wert der FS im 4PBT um 20 % niedriger war als die gemessene FS im 4PBT. Ähnliche Ergebnisse finden sich auch in der Literatur (Rodrigues et al., 2008). Darüber hinaus zeigte eine Regression zwischen den gemessenen und berechneten Werten ein hohes Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,985$ ), was die Ergebnisse weiter bestätigt. Im Gegensatz zum 3PBT und 4PBT erwies sich BiBT als weniger zuverlässig umrechenbar, denn anhand der Ergebnisse konnten nur ungenauere Werte ermittelt werden.

Im Gegensatz zur Umrechnung der 3PBT- und 4PBT-Werte erwies sich die Umrechnung der BiBT-Festigkeitswerte aus den gemessenen 3PBT- und 4PBT-Werten sowie die Umrechnung der 3PBT- und 4PBT-Werte aus den BiBT-Werten als deutlich ungenauer.

Die Abweichung der Ergebnisse lag in beiden Richtungen über der Standardabweichung, wobei infolge einer Regression  $R^2$  Werte zwischen 0,841 und 0,899 erreichte.

In der Literatur findet man ebenso Werte, die zeigen, dass anhand der Weibull-Analyse die FS entweder stark über- (Chao and Shetty, 1991, Shetty et al., 1983) oder unterbewertet (Giovan and Sines, 1979) wird. Ein oft genannter Grund dafür ist die Tatsache, dass Weibull nur die Verteilung der Defekte, jedoch nicht auch deren Art berücksichtigt (Giovan and Sines, 1979). Laut Griffith wird ein Defekt als ein „hypothetischer spitzer Riss, welcher Spannung an dessen Spitze aufbaut“ definiert (Quinn, 2007). Die Richtung eines solchen Defektes ist somit ausschlaggebend und im Gegensatz zu den uniaxialen Versuchen spielt dieser Aspekt eine wichtigere Rolle unter multiaxialer Spannung (Giovan and Sines, 1979). Es wird in der Literatur öfter empfohlen, für eine Konversion der FS entweder die Formulierung nach Batdorf (Batdorf, 1977) oder das Principle of Independent Action (Harrer et al., 2007) heranzuziehen.

Die Umrechnung der FS zeigte nicht nur die Abhängigkeit vom Verfahren, sondern auch vom RBC. Man könnte vermuten, dass die RBCs, die eine höhere Zuverlässigkeit aufwiesen, auch besser für die Konversion geeignet waren. Schaut man sich jedoch CC (m gleich 11,3) und CT (m gleich 24,1) genauer an, so kann man feststellen, dass wider Erwarten im CC der berechnete Wert näher am gemessenen Wert lag (Abweichung von 7 %), im Gegensatz zum CT, wo trotz des doppelt so hohen Weibull-Moduls die Abweichung bei 8 % lag. Ein hohes Weibull-Modul verspricht demzufolge nicht eine genauere Umrechnung der FS-Werte.

Schlussendlich lässt sich sagen, dass die Weibull-Analyse für einen größengerechten Vergleich von FS-Werten unabdingbar ist. Während die Weibull-Analyse bei den uniaxialen Versuchen zuverlässige Werte vorhersagen ließ, ist diese Methode im und anhand des BiBT noch verfeinerungsbedürftig. Ebenso konnte man feststellen, dass ein hohes Weibull-Modul nicht ausschlaggebend für eine bessere Vorhersagbarkeit der FS-Werte ist. Des Weiteren sollte man für eine unvoreingenommene Weibull-Analyse eine höhere ( $n$  gleich 40 oder höher) Prüfkörperanzahl anstreben.



## 3.2 Paper II

Die zweite Publikation hatte die Faktographie der RBCs im Fokus. Obwohl die Fraktographie zunehmend auch im dentalen Bereich angewendet wird (Quinn et al., 2007), werden RBCs als fraktographisch diffizil betrachtet, weshalb die Fraktographie bis dato nicht als eine Untersuchungsmethode erster Wahl in RBCs galt (Quinn and Quinn, 2010a). Zweck dieser Studie war demzufolge, anhand der Orr-Theorie die Anwendbarkeit quantitativer Fraktographie an RBCs zu beweisen.

Die Daten der 3PBT und 4PBT aller vier RBCs (VE, VD, CC, CT) aus der ersten Studie wurden hierfür übernommen und weiter analysiert.

Die Orr-Theorie besagt, dass das Produkt der Festigkeit und der Wurzel des Bruchspiegelradius in allen Prüfkörpern eines Materials konstant ist. Diese Konstante wird in der Literatur „Bruchspiegelkonstante“ genannt und oft als Materialeigenschaft betrachtet (Quinn, 2007). Deshalb lag der erste Schritt in der fraktographischen Analyse aller Prüfkörper. Im Lichtmikroskop wurden die Bruchflächen senkrecht zur Linse eingestellt, wobei die Lichtquelle individuell angepasst wurde, um die wichtigsten Strukturen der Bruchflächen hervorzuheben. Anhand der dadurch entstandenen Bilder wurden die Bruchspiegel gemessen. Der Bruchspiegel wird als die relativ glatte und konzentrische Fläche definiert, die den Bruchsprung umgibt. Da die Rauigkeit auf Nanoebene mit zunehmendem Abstand vom Bruchsprung zunimmt, wurde die Grenze des Bruchspiegels als „erstes Zeichen mikroskopischer Rauigkeit“ definiert. Für jeden Prüfkörper wurden zwei Radien bestimmt: Radius 1 (R1), welcher vom Bruchsprung in die Richtung konstanter Spannung und damit auch parallel zur Zugseite verläuft; und Radius 2 (R2), welcher gegen den Stressgradient und damit senkrecht zur Zugseite verläuft. Diese Messung wurde von zwei Operatoren jeweils zwei Mal durchgeführt. Falls Unterschiede von über 30 % festgestellt werden konnten, wurden diese besprochen und es wurde dann von beiden Operatoren eine dritte, individuelle Messung vorgenommen, um einen Konsensus zu erreichen. Infolge der grafischen Darstellung von  $1/\sqrt{R}$  gegen FS wurde eine Regression der Ergebnisse durch den Nullpunkt durchgeführt und anhand der Steigung dieser Gerade die Bruchspiegelkonstante bestimmt. Dies wurde für beide Variablen von R sowie für das arithmetische Mittel beider Radien (Rm) vorgenommen.

Infolge der Untersuchung der Bruchflächen konnte man in den meisten Fällen das typische Bruchmuster feststellen. Elf Prüfkörper wiesen diese Muster nur so schwach auf, dass keine Bruchspiegel bestimmt werden konnten und deshalb aus der Studie ausgeschlossen wurden. In allen RBCs konnte festgestellt werden, dass der Bruchsprung im Zugbereich lokalisiert war und davon ausgehend sich der Bruchspiegel verbreitete. Dieser war von einer Zone geringer Rauigkeit umgeben, die sich mit zunehmender Amplitude in Lanzettbrüche umwandelte. Die Ausprägung dieser Strukturen nahm mit steigender Festigkeit zu. Ebenso konnte man kleinere Bruchspiegel in den stärkeren Prüfkörpern erkennen. In eher schwächeren Prüfkörpern befanden sich größere Bruchspiegel, die teilweise bis zur neutralen Achse verliefen und dadurch eine inkomplette, eher offene Form aufwiesen.

Statistische Untersuchungen wurden durchgeführt, um Unterschiede zwischen den RBCs, den Testmethoden sowie zwischen den Operatoren zu identifizieren.

Ein T-Test zeigte signifikante ( $p < 0,01$ ) Unterschiede zwischen den Operatoren sowohl nach der ersten Messung, als auch zwischen der ersten und zweiten Messung des jeweiligen Operators. Im Gegensatz dazu konnte man feststellen, dass die kombinierten Ergebnisse beider Messungen inklusive Konsensus ähnlich zwischen den beiden Operatoren waren, da sich die 95 %-

Konfidenzintervalle der Bruchspiegelkonstante  $A$  überlappten. Damit lässt sich sagen, dass diese Methode nicht vom Betrachter abhängig ist, solange mehrere Messungen durchgeführt werden. Jedoch ist es ratsam, dass diese Messungen von mehreren Operatoren vorgenommen werden. Die gleiche Stellungnahme findet man auch in der einschlägigen Fachliteratur (Quinn et al., 2004, Lewis III, 1981).

Die im 3PBT gemessenen Radien erreichten im Durchschnitt niedrigere Werte als im 4PBT, entsprechend der höheren Festigkeit, die im 3PBT zu bemerken war. Der Tukeys post hoc Test zeigte, dass der 3PBT stärker zwischen den Radien aller RBCs diskriminierte, wobei im 4PBT keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Die Entscheidung, zwei Radien zu messen, ergab sich infolge von Literaturberichten, die elliptische Bruchspiegel beschrieben (Quinn, 2007). Dabei bestimmte man  $R_1$  in Richtung konstanter Spannung und  $R_2$  in Richtung des Spannungsgradienten. Da sich die Spannung direkt auf die Radien auswirkt, stellt sich die Frage, welcher Radius der zuverlässigere ist. Zum einen wird  $R_2$  dem abnehmenden Zug und zunehmenden Druck ausgesetzt, zum anderen herrscht konstante Spannung über den gesamten Verlauf von  $R_1$ , was durchaus in der Literatur empfohlen wird, wenn man den Radius für die Bestimmung der Bruchspiegelkonstante misst (Kirchner and Kirchner, 1979). Allerdings ist  $R_1$  in mehr als der Hälfte aller Prüfkörper an deren Oberfläche, sodass mögliche Defekte oder Residualspannungen zu einer Verlängerung dieses Radius führen könnten. Ähnliche Untersuchungen bei Keramiken zeigten oft ein umgekehrtes Verhältnis zwischen den beiden Radien, was ein Hinweis auf mögliche Residualspannungen sein kann. Dennoch wird in der Literatur eine Methode zur mathematischen Bestimmung von Residualspannungen beschrieben (Quinn, 2007). Würde man bei der graphischen Darstellung von  $1/\sqrt{R}$  zu FS erkennen, dass die Daten eine bessere Passung zur Geraden haben, wenn man die Regression durch einen anderen Punkt als den Nullpunkt durchführt, wäre dies ein Hinweis auf bestehende Residualspannungen. Diese Hypothese wurde getestet und die beste Passung ergab sich doch beim Verlauf der Regressionsgerade durch Null, was die Zuverlässigkeit von  $R_1$  verstärkt.

Zwei zusätzliche Aspekte werden in der Fraktographie der Gläser besprochen. Kirchner (Kirchner and Conway JR., 1987) begründet, dass die Form des Bruchspiegels zusätzlich zum Spannungsgradient von der Form des auslösenden Defektes abhängt. Im Gegensatz dazu steht das empirische Grenzkriterium (Johnson and Holloway, 1966). Dieses beruht auf der zunehmenden Geschwindigkeit der Bruchpropagierung in der Nähe der Bruchspiegelgrenze, die für die Entstehung der Grenze ausschlaggebend ist. Trotz dieser Unterschiede konnte man feststellen, dass beide Theorien sich bezüglich eines Aspektes einig sind (Shetty et al., 1980a): Kleine Bruchspiegel, die in stärkeren Prüfkörpern vorkommen, sind annähernd rund. Das weist darauf hin, dass in der gegenwärtigen Studie sogar die Werte für  $R_2$  zuverlässig sein könnten. Andererseits hat man bei Gläsern festgestellt, dass das Verhältnis zwischen der Größe des Defektes und des Bruchspiegels über eine Vielzahl von Studien konstant ist (Mecholsky et al., 1974). Könnte man dieses Verhältnis auch für RBCs bestätigen, so könnte man den Radius korrigieren, um mögliche Residualspannungen zu eliminieren. Es sei jedoch anzumerken, dass die Untersuchungen an RBCs sich manchmal als schwierig erwiesen, da der Bruchsprung oft nicht erkennbar war und deshalb der Radius in Abhängigkeit vom Durchschnitt des Bruchspiegels bestimmt werden musste. Daher ließe sich die Bestimmung der Größe dieses Ursprungs über Lichtmikroskopie schwierig beweisen.

Die Bruchspiegelkonstante wurde für alle RBCs in beiden Testmethoden samt 95 %-Konfidenzintervallen erfolgreich bestimmt, wobei der Determinationskoeffizient  $R^2$  einen sehr

hohen Wert von mindestens 0,98 erreichte. Dies bestätigte die Anwendbarkeit der Orr-Theorie. Die Bruchspiegelkonstante erreichte distinktive Werte in allen vier RBCs. Die Konfidenzintervalle der Bruchspiegel überlappten sich in den beiden Testmethoden in drei von vier RBCs. Die Ausnahme davon war CT, wo unterschiedliche Werte im 3PBT und 4PBT berechnet werden konnten. Die Ergebnisse der Bruchspiegel variierten von 2,23 bis 3,39 MPa $\sqrt{m}$  und erreichten somit ähnliche Werte wie Keramiken.

Oft wird in der Literatur ein Verhältnis zwischen der Bruchspiegelkonstante  $A$  und der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  bestimmt. Da diese zwei Eigenschaften über die Formeln nach Griffith und Orr zueinander korreliert werden können, ergibt sich das Verhältnis von  $A/K_{Ic}$  als Maß für die durchschnittliche Form des Bruchsprungs (Bansal, 1977). Um dieses Verhältnis zu bestimmen, wurden die Werte für  $K_{Ic}$  aus einer anderen Studie übernommen (Ilie, 2021b). Hiermit spannte  $A/K_{Ic}$  zwischen 2,1 und 2,6 für VE, VD, und CC, ähnlich wie in Keramiken. CT war erneut eine Ausnahme mit einem Wert von 1,6.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass fraktographische Untersuchungen von RBCs zwar immer noch in ihren Anfangsstadien sind, dass aber die Relevanz dieser Ergebnisse darin besteht, dass die Bruchspiegelkonstante zur Bestimmung der Festigkeit auch in komplexeren Geometrien anwendbar wäre, beispielsweise infolge eines Bruches einer Restauration. Dies würde zum einen Designfehler in der Präparation eines Zahnes oder in der Herstellung der Restauration identifizieren lassen, zum anderen materialabhängige Ursachen erkennen lassen, um sie nachher zu optimieren.

## 4. Summary

### 4.1 Paper I

With flexural strength (FS) as one of the most used performance indicators for RBCs (Ferracane, 2011), this mechanical property has been tested under several different set-ups (Kelly, 1995) and hence, direct comparisons between the results of different test methods have been made, without accounting for the different stress states. FS is, however, strongly influenced by the test geometry (Quinn, 2003). As the name suggests, flexure implies a gradient of tensile to compressive stress, and the proportion of each compound differs based on the geometry of the set-up. This is why the direct comparison between testing methods is not advised.

The size-strength relationship defined by the Weibull analysis has been used for brittle materials to compare results of different sizes and geometries as it takes into account the effective volume, meaning the strength of a specimen subjected to pure tensile stress (Quinn and Quinn, 2010b). Fractography has been often used complimentary to the Weibull analysis to identify the location of the fracture initiating flaws. Surface located flaws, be them either on the edge or at the corner of a specimen, are better represented through the effective surface. Sub-surface defects are better represented by the effective volume (Quinn, 2007).

For the purpose of this study, four RBCs with different compositions were chosen. Two RBCs contained a tricyclodecane urethane (TCD-urethane) and urethane dimethacrylate (UDMA) based monomer matrix (Charisma Topaz - CT, Venus Diamond - VD), while the other two contained either bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA) and UDMA (Charisma Classic - CC) or just Bis-GMA (Venus - VE). Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) was present in all RBCs. The chemical composition of the fillers was similar across all RBCs with two (CC, CT) also containing pre-polymerized fillers.

The 3PBT, 4PBT and BiBT were performed using the recommendations of international standards. Manufacturing of the specimens occurred following the instructions of ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2019). For both uniaxial tests specimens of (2 x 2 x 25) mm<sup>3</sup> were fabricated and systematically cured from both sides. The BiBT was performed according to ISO 6872 (International Organization for Standardization, 2015). Specimen preparation for the BiBT implied a concentric brass mold of an inner diameter of 15 mm and 1mm thickness. Prior to testing all specimens were stored in distilled water at 37°C for 24h. Testing occurred on a universal testing machine (Z2.5, Zwick/Roell, Ulm, Germany) at a crosshead speed of 0.5 mm/min. A set-up consisting of two support rollers set 20 mm apart was used in both uniaxial tests. In the 3PBT loading occurred from a single point placed at the center of the specimen. Two loading points set 12 mm apart placed symmetrically to the center of the beam were used in the 4PBT. The support system for the BiBT consisted of three concentrically placed steel balls (diameter 4 mm), while specimens were loaded centrally through a pin ( $r = 0.74$  mm). The software of the machine recorded the results as a stress-strain diagram from which FS was calculated. FM was derived as the slope of the diagram during elastic deformation.

A one-way ANOVA with a Tukey's post hoc test showed that the 3PBT discriminated the most between the FS of the RBCs: CT > VD > CC > VE, while in the BiBT and 4PBT some RBCs behaved statistically similar ( $p < 0.001$ ). For FM statistically similar results were obtained between the two uniaxial tests within each material. Additionally, both tests discriminated between the RBCs, in contrast to the BiBT.

Fractographic analysis was performed on specimens that had failed in both uniaxial tests to determine the fracture mode. Using a stereomicroscope (Stemi 508, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) with a camera extension (Axiocam color 305, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) photographs of the fracture surfaces were taken after lighting was adjusted accordingly to evidence the fracture features in the best possible way. Based on these, the location of the fracture initiating flaw was classified as either sub-surface or surface – edge or corner. Surface flaws occurred in a little over half of the specimens (52,5% in the 3PBT and 58,1% in the 4PBT). In the BiBT the number of pieces the specimens had broken into was documented. Stronger specimens broke into more pieces than weaker ones, as more energy was released during failure. Similarly, the uniaxial test specimens showed more predominant fracture features than weaker samples, as higher energy levels were stored and then released during failure.

The Weibull analysis was performed using the general recommendations for the dental community (Quinn and Quinn, 2010b). To assess the applicability of the Weibull analysis on various numbers of specimen and therefore to determine whether significant differences can be found between the results based on 20, 30 and 40 specimens, the Weibull analysis was therefore also performed on each of these subgroups. The analysis was therefore performed as a function of test method and RBC. Results showed that in most cases the Weibull modulus  $m$  did not differ within its 95% confidence interval with increasing number of specimens. Exceptions were found in the 4PBT in VE, CC, and CT, as well as in CT in the BiBT. However, looking into the coefficient of determination of the Weibull modulus in each group, it rises with increasing sample number. This proves that even if acceptable results can be acquired with lower sample numbers, results based on higher sample numbers are more reliable. The general recommendation on this topic is also “the higher, the better” as 30 is often considered the lowest acceptable number for a proper Weibull analysis (Quinn and Quinn, 2010b, Trustrum and Jayatilaka, 1979).

To assess the predictability of one bending test based on the other, the effective surfaces were calculated for each RBC in each testing method using the respective formulas (Quinn, 2003) (Shetty et al., 1983) and the obtained Weibull moduli. The 4PBT showed the highest effective surface (mean 30.1 mm<sup>2</sup>) followed by the much smaller effective surface obtained in the 3PBT (mean 3.7 mm<sup>2</sup>). Lastly the BiBT presented with the smallest effective surface (1.2 mm<sup>2</sup>). The difference between these results already proves the importance of the accountability of the effective surface in the comparison of two tests, especially as the two uniaxial tests were performed on specimens of the same size and shape.

These results were then used to predict the outcome of the flexural strength of one test based on the results of one of the other ones. Looking into the results of the uniaxial tests the outcome was quite satisfactory. The results lay within experimental error, with 11% higher FS for the 3PBT based on the 4PBT and 20% lower FS for the 4PBT based on the 3PBT, which comes in agreement to similar studies on the topic (Rodrigues et al., 2008). The coefficient of determination  $R^2$  was high (0.985 and higher) when correlating the calculated values to the measured ones across all specimens, strengthening the accuracy of these findings.

Regarding the predictability of FS based on or for the BiBT, opinions across literature vary with a number of different studies concluding that results are either strongly over- (Shetty et al., 1983, Chao and Shetty, 1991) or underestimated (Giovan and Sines, 1979). The results obtained in the present study also reflect this point of view, as less accurate predictions could be made, with results outreaching the standard error of the measured values. The fit of the Weibull distribution

to multiaxial stresses is questioned across literature, as it does not account for the nature of the flaws in addition to their distribution. The nature of these flaws is regarded as more important under multiaxial stress states than in uniaxial (Giovan and Sines, 1979). As described by the Griffith flaw theory, the origin of fracture is “a hypothetical sharp crack that intensifies stress at its tip” where at least one is placed unfavorably and therefore causes failure (Quinn et al., 2007). Under this premise, other models such as the Principle of Independent Action (Harrer et al., 2007) or Batdorf’s formulation (Batdorf, 1977) could be more efficient in predicting FS results for or based on the BiBT.

As the Weibull modulus is considered a measure for the reliability of a material, one might suppose that RBCs with higher Weibull moduli, and therefore higher reliability, confer better conditions for an accurate prediction of the FS. Looking into two RBCs with higher reliability in the 3PBT, CC ( $m = 11.3$ ) and CT ( $m = 24.1$ ), these both led to better predictions of the FS in the 4PBT. It was however CC, which in spite of having a Weibull modulus half as high compared to CT, achieved better predictions, with differences from the mean laying at 7% in CC and 8% in CT. This shows that a high Weibull modulus does not promise a better prediction of FS.

This study proved the applicability of the Weibull model for predictions of FS in uniaxial tests as well as some limitations in the biaxial test. However, even though higher Weibull moduli are to wish for, these do not guarantee a better prediction of the FS. Nevertheless, the Weibull analysis is of utmost importance for comparisons between FS obtained in different tests, as the effective surface varies even across specimens of the same size and shape. Finally, the importance of a higher sample number, preferably  $n = 40$ , for an unbiased Weibull representation must be stressed.

## 4.2 Paper II

The second paper focused on the fractography of RBCs and the applicability of the Orr theory on them. In the dental field, fractography has only been taking up in importance in the last few decades, but this mainly occurred on ceramics (Quinn et al., 2007). With RBCs often considered fractographically difficult (Quinn and Quinn, 2010a), fractography is still in its pioneering stages. The purpose of this study was to assess whether the Orr theory, which applies on other brittle materials, can also be validated on RBCs.

For the purpose of this study the specimens of the 3PBT and 4PBT of all four RBCs (VE, VD, CC, CT) from the first paper were reused and further examined.

The Orr theory implies that the inversed squared root of the mirror radius multiplied by the flexural strength is constant across a material. Therefore, photographs of the fracture surfaces were taken using a stereomicroscope (Stemi 508, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) with a camera extension (AxioCam color 305, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Based on these pictures the mirror radii were measured by two operators.

Recommendations for measurement of fracture mirrors were followed (Quinn, 2007). The mirror boundary was defined as the place where the first signs of roughness can be seen. For each specimen two mirror radii were measured: radius 1 (R1) ran along the tensile side of the specimen, in the direction of constant stress, radius 2 (R2) ran in the direction of crack propagation, against the stress gradient, therefore perpendicularly to R1. Measurements were performed by two operators, each measuring twice, in order to establish the operator dependability of this method. If differences between the results of the two operators exceeded 30% a third reading was completed individually by each operator, but differences were discussed in advance. To calculate the mirror constant A, the inversed squared radius was plotted against the flexural strength. A regression run through the intercept 0 was performed and A was calculated as the slope of the regression. This procedure was performed for all variables of R including the mean (Rm) of R1 and R2.

The typical brittle fracture pattern of mirror, mist and Hackle was identified in all specimens except for 11 cases where the mirror borders could not be identified and were therefore excluded from the study. The prominence of the fracture features was found proportional to the strength of the specimens. Very strong specimens presented with small mirrors, and inversely weak specimens showed large mirrors that reached the neutral axis and therefore incomplete mirrors with flared-up shapes were sometimes detected.

Statistical analysis was performed to establish differences between materials and RBCs, as well as to assess the operator dependability of this method.

A student's t-test showed significant ( $p < 0.01$ ) differences between the first and second reading of each operator, as well as significant differences between the first reading of operator one and two. In contrast, combining all readings of each operator and comparing the confidence intervals of the mirror constant A, these intervals overlapped in all groups between operators. This proved that even though differences had been observed, the results are not operator dependable if more than one reading is performed. However, the reliability of the results does seem to increase if more than one operator performs the measurements. Similar studies have also recommended that multiple operators undertake these measurements (Quinn et al., 2004, Lewis III, 1981).

The measured radii in the 3PBT reached higher values than in the 4PBT, corresponding to the higher FS reached in the 3PBT than the 4PBT. Additionally, Tukey's post hoc test showed

significant differences between the mirror radii (all variables of R) of each RBC in the 3PBT, whereas the 4PBT did not discriminate between materials.

Due to literature reports of mirrors taking round to elliptical shapes (Morrell, 2008) two measurements of the mirror radius were undertaken – R1, in the direction of constant stress and R2 in the direction of crack propagation. In all groups, R1 took up higher values than R2. However, due to specimens being tested under flexure, the question of which of the two is the more reliable radius was raised. R2 is subjected to the gradient of tensile to compressive stress, which can sometimes lead to flared up mirror shapes if R2 reaches or exceeds the neutral axis. R1, on the other hand, runs in the direction of constant stress, which literature generally recommends for the calculation of the mirror constant A (Mecholsky et al., 1974). However, with almost half of the specimens failing due to surface located flaws, and therefore R1 running on the surface of the specimens, additional surface defects could elongate R1, as could possible residual stresses. In literature on ceramics and glasses, reports often showed higher values for R2 than for R1, meaning that R1 could have been distorted in the present study. Nevertheless, plotting  $1/\sqrt{R}$  against FS and setting the intercept to a different point than zero could help identify residual stresses if the fit of the data to the trendline was better in the second case (Quinn, 2007). This was tested in the present study and residual stresses could not be proven through this method. Should there be any residual stresses these would therefore be very small. This strengthens the reliability of R1.

There are however two additional points of view on this matter in literature on fractography of glasses. The static stress intensity criterion (Kirchner and Conway JR., 1987) implies that the flaw shape in combination with the stress gradient define the later mirror boundary shape and therefore also the mirror radii. In contrast, the empirical boundary criterion (Johnson and Holloway, 1966) identifies the change in velocity as the cause for the mirror boundary formation and is more agreed upon (Shetty et al., 1980a). Even though the two theories describe different motives, both agree that in very strong specimens mirrors have rounder shapes, meaning that even R2 can be considered accurate. An additional aspect is the flaw to mirror size ratio that has been found constant in some studies on glasses (Mecholsky et al., 1974). Should this ratio also apply to RBCs than the measured mirror radius could be corrected to eliminate residual stresses. However, considering that in some cases the mirror radius was obtained by measuring the mirror diameter and then halving it, due to the flaw being undetectable under an optical microscope, measurement of the flaw itself might prove to be difficult in RBCs.

To identify the mirror constant,  $1/\sqrt{R}$  was plotted against the FS and the mirror constant A was determined from the slope of the equation when the intercept was set at zero. The fit of the data was very good ( $R^2 > 0.98$ ) in all groups, proving the applicability of the Orr equation to RBCs. Comparing the 95% confidence intervals, A reached distinctive values across all RBCs and in three of the four RBCs the confidence intervals overlapped between testing methods for each RBC. The only exception was CT. The results obtained for the mirror constant A spanned between 2.23 and 3.39  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  closing off similarly to ceramics (Choi and Gyekenyesi, 1998).

The ratio between the mirror constant A and the fracture toughness  $K_{Ic}$  has been described in literature as a measure for the mean flaw shape present across specimens (Bansal, 1977). Combining the data of the present study to the  $K_{Ic}$  obtained in a different study (Ilie, 2021b) the results for this ratio lay between 2.1 and 2.6 for VE, VD and CC, similarly to the results of ceramics, however for CT this ratio lay at 1.6, in agreement to results found for ceramics.



Although measurement of the mirror constant is in its first stages for RBCs, common opinion across literature is that the mirror constant could be used to identify the stress at failure of specimens of more complex geometries, such as clinically failed restorations (Scherrer et al., 2007). This kind of information could be used to increase performance of brittle dental materials.

## 5. Paper I

<https://doi.org/10.1016/j.imbbm.2022.105231>

## 6. Paper II

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.105982>

## 7. Literaturverzeichnis

- ASTM-INTERNATIONAL 2014. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM international.
- BANSAL, G. K. 1977. On fracture mirror formation in glass and polycrystalline ceramics. *Philosophical Magazine*, 35, 935-944.
- BANSAL, G. K. & DUCKWORTH, W. H. 1977. Fracture stress as related to flaw and fracture mirror sizes. *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 304-310.
- BATDORF, S. 1977. Some approximate treatments of fracture statistics for polyaxial tension. *International Journal of Fracture*, 13, 5-11.
- BÖRGER, A., SUPANCIC, P. & DANZER, R. 2002. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1425-1436.
- CHAO, L.-Y. & SHETTY, D. K. 1991. Reliability Analysis of Structural Ceramics Subjected to Biaxial Flexure. *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 333-344.
- CHITCHUMNONG, P., BROOKS, S. C. & STAFFORD, G. D. 1989. Comparison of three- and four-point flexural strength testing of denture-base polymers. *Dent Mater*, 5, 2-5.
- CHOI, S. R. & GYEKENYESI, J. P. 1998. Crack branching and fracture mirror data of glasses and advanced ceramics.
- ELTAHLAH, D., LYNCH, C. D., CHADWICK, B. L., BLUM, I. R. & WILSON, N. H. 2018. An update on the reasons for placement and replacement of direct restorations. *Journal of dentistry*, 72, 1-7.
- FERRACANE, J. L. 2011. Resin composite--state of the art. *Dent Mater*, 27, 29-38.
- FERRACANE, J. L. 2013. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? *Dent Mater*, 29, 51-8.
- GIOVAN, M. & SINES, G. 1979. Biaxial and uniaxial data for statistical comparisons of a ceramic's strength. *Journal of the American Ceramic Society*, 62, 510-515.
- HARRER, W., DANZER, R., SUPANCIC, P. & LUBE, T. The ball on three balls test: strength testing of specimens of different sizes and geometries. Proc. 10th Eur. Ceram. Soc. Conf.,(ed. JG Heinrich and C. Aneziris), 2007. 1271-1275.
- ILIE, N. 2021a. ISO 4049 versus NIST 4877: Influence of stress configuration on the outcome of a three-point bending test in resin-based dental materials and interrelation between standards. *J Dent*, 110, 103682.
- ILIE, N. 2021b. Microstructural dependence of mechanical properties and their relationship in modern resin-based composite materials. *Journal of Dentistry*, 114, 103829.
- ILIE, N., HILTON, T. J., HEINTZE, S. D., HICKEL, R., WATTS, D. C., SILIKAS, N., STANSBURY, J. W., CADENARO, M. & FERRACANE, J. L. 2017. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dent Mater*, 33, 880-894.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 2012. 527-2. Plastics—Determination of Tensile Properties—Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics. *Organization of Standardization: Geneva, Switzerland*.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 2015. Dentistry - Ceramic Materials (ISO 6872:2015). International Organization for Standardization.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 2019. Dentistry - Polymer-based Restorative Materials (ISO 4049:2019). International Organization for Standardization.
- JIN, J., TAKAHASHI, H. & IWASAKI, N. 2004. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J*, 23, 490-6.

- JOHNSON, J. & HOLLOWAY, D. 1966. On the shape and size of the fracture zones on glass fracture surfaces. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 14, 731-743.
- KELLY, J. R. 1995. Perspectives on strength. *Dent Mater*, 11, 103-10.
- KIRCHNER, H. P. & CONWAY JR, J. 1987. Criteria for Crack Branching in Cylindrical Rods: II, Flexure. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 419-425.
- KIRCHNER, H. P. & CONWAY JR., J. C. 1987. Comparison of the Stress-Intensity and Johnson-and-Holloway Criteria for Crack Branching in Rectangular Bars. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 565-569.
- KIRCHNER, H. P. & KIRCHNER, J. W. 1979. Fracture mechanics of fracture mirrors. *Journal of the American Ceramic Society*, 62, 198-202.
- KIRSTEIN, A. & WOOLLEY, R. 1967. Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports. *J. Res. Natl. Bur. Stand. C*, 71, 1-10.
- LEWIS III, D. 1981. Fracture Strength and Mirror Size in a Commercial Glass- Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 82-86.
- LUBE, T., MANNER, M. & DANZER, R. 1997. The Miniaturisation of the 4-Point-Bend Test. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 20, 1605-1616.
- MECHOLSKY, J., RICE, R. & FREIMAN, S. 1974. Prediction of fracture energy and flaw size in glasses from measurements of mirror size. *Journal of the American Ceramic Society*, 57, 440-443.
- MECHOLSKY, J. J., FREIMAN, S. W. & RICE, R. W. 1976. Fracture surface analysis of ceramics. *Journal of Materials Science*, 11, 1310-1319.
- MORRELL, R. 2008. Fractography of brittle materials.
- ORR, L. 1972. Practical analysis of fractures in glass windows. *Materials Research and Standards*, 12, 21-&.
- PALIN, W. M., FLEMING, G. J., BURKE, F. J., MARQUIS, P. M. & RANDALL, R. C. 2003. The reliability in flexural strength testing of a novel dental composite. *J Dent*, 31, 549-57.
- PARK, S., QUINN, J. B., ROMBERG, E. & AROLA, D. 2008. On the brittleness of enamel and selected dental materials. *Dent Mater*, 24, 1477-85.
- PICK, B., MEIRA, J. B., DRIEMEIER, L. & BRAGA, R. R. 2010. A critical view on biaxial and short-beam uniaxial flexural strength tests applied to resin composites using Weibull, fractographic and finite element analyses. *Dent Mater*, 26, 83-90.
- QUINN, G. D. 1992. *Room-temperature flexure fixture for advanced ceramics*, US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of ....
- QUINN, G. D. 2003. Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 508-510.
- QUINN, G. D. 2007. *Fractography of ceramics and glasses*, National Institute of Standards and Technology Washington, DC.
- QUINN, G. D., EICHLER, J., EISELE, U. & RÖDEL, J. 2004. Fracture mirrors in nanoscale 3Y-TZP. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 513-516.
- QUINN, G. D. & MORRELL, R. 1991. Design data for engineering ceramics: a review of the flexure test. *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2037-2066.
- QUINN, J. B. & QUINN, G. D. 2010a. Material properties and fractography of an indirect dental resin composite. *Dent Mater*, 26, 589-99.
- QUINN, J. B. & QUINN, G. D. 2010b. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater*, 26, 135-47.
- QUINN, J. B., SCHERRER, S. S. & QUINN, G. D. 2007. The increasing role of fractography in the dental community. *CERAMIC TRANSACTIONS*, 199, 253.

- RODRIGUES, S. A., JR., FERRACANE, J. L. & DELLA BONA, A. 2008. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater*, 24, 426-31.
- SCHERRER, S. S., LOHBAUER, U., DELLA BONA, A., VICHI, A., THOLEY, M. J., KELLY, J. R., VAN NOORT, R. & CESAR, P. F. 2017. ADM guidance—Ceramics: Guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials. *Dental Materials*, 33, 599-620.
- SCHERRER, S. S., QUINN, J. B., QUINN, G. D. & WISKOTT, H. A. 2007. Fractographic ceramic failure analysis using the replica technique. *Dental Materials*, 23, 1397-1404.
- SHETTY, D., BANSAL, G., ROSENFELD, A. & DUCKWORTH, W. 1980a. Criterion for fracture-mirror boundary formation in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.:(United States)*, 63.
- SHETTY, D. K., ROSENFELD, A. R., DUCKWORTH, W. H. & HELD, P. 1983. A biaxial-flexure test for evaluating ceramic strengths. *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 36-42.
- SHETTY, D. K., ROSENFELD, A. R., MCGUIRE, P., BANSAL, G. K. & DUCKWORTH, W. H. 1980b. Biaxial flexure tests for ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.:(United States)*, 59.
- TRUSTRUM, K. & JAYATILAKA, A. D. S. 1979. On estimating the Weibull modulus for a brittle material. *Journal of Materials Science*, 14, 1080-1084.
- WEIBULL, W. 1951. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of applied mechanics*, 18, 293-297.
- WILLE, S., HÖLKEN, I., HAIDARSCHIN, G., ADELUNG, R. & KERN, M. 2016. Biaxial flexural strength of new Bis-GMA/TEGDMA based composites with different fillers for dental applications. *Dent Mater*, 32, 1073-8.
- YOFFE, E. H. 1951. LXXV. The moving griffith crack. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42, 739-750.

## Danksagung

Ich möchte mich mit dieser Gelegenheit an all diejenigen bedanken die mich während der Erstellung der Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Doktormutter, Frau Prof. Dr. Ilie, für die Betreuung dieser Arbeit. Ihre fachliche Expertise und konstruktive Kritik waren von undenkbarer Hilfe für die Realisation der beiden Publikationen. Für den kontinuierlichen Einsatz und Motivation während des Promotionsvorhabens bin ich ihr sehr dankbar.

Des Weiteren möchte ich mich an Marco Fischer bedanken. Ohne dessen Beitrag bei der Messung wäre das zweite Paper nicht in diesem Format entstanden.

Ein ganz herzlicher Dank geht an meine Eltern, die mich bedingungslos unterstützt haben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.