

3. MATERIAL UND METHODE

3. Material und Methode

3.1 Untersuchte zahnärztliche Füllungswerkstoffe

Bei dem Versuch wurden 3 Komposite untersucht. Es handelt sich um zwei Hybridkomposite Arabesk®/VOCO und Z100®/3M und ein Mikrofüllerkomposit Durafill®/Heraeus-Kulzer (Abbildung 1 und Tabelle 1). Alle drei Kompositprodukte sind Photopolymerisate. Nach Angaben der Hersteller eignen sich die Hybridkomposite Arabesk® und Z100® auch für Füllungen im Seitenzahngebiet unter Verwendung der direkten (chairside Anfertigung) oder indirekten Technik (Inlayanfertigung im Labor). Durafill® ist für die direkte Füllungstherapie der Frontzähne vorgesehen. Letzteres befindet sich seit über 20 Jahren auf dem Markt und wurde deshalb in dieser Studie als Referenzmaterial genommen.

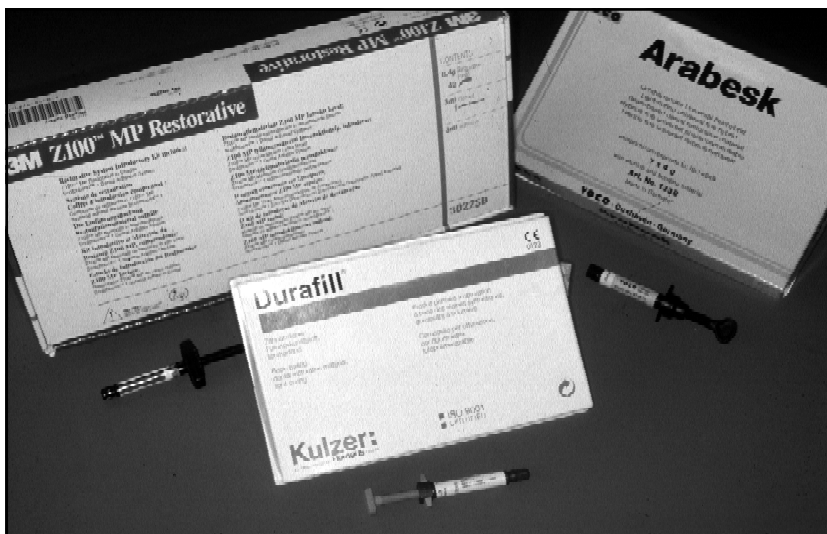


Abbildung 1: Lichthärtende Komposite Arabesk®, Durafill® und Z100®, die in dieser Studie verwendet werden.

Nach Angaben der Hersteller enthalten die Komposite dieser Studie folgende Bestandteile:

3.1.1 Arabesk[®]/Voco

Das Hybridkomposit Arabesk[®] enthält anorganische Füllkörper aus Bariumglas und pyrogenem Siliziumdioxid. Diese haben eine mittlere Partikelgröße von 0,6 µm und machen 77 Massen-% aus. Die Röntgenopazität wird über Barium-Silikat erlangt (entspricht Äquivalenzwert von 175% Aluminium). Die Silanisierung der Füllkörper erfolgt mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan. Als Photoinitiator wirkt Campherchinon und ein Amin-Katalysator. Als Inhibitor ist BHT (tertiäres Butylhydroxytoluol) enthalten. Die Matrix des Komposites besteht aus aromatischen und aliphatischen Dimethacrylaten (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA). Die vom Hersteller angegebene Polymerisations-schrumpfung beträgt 2,49 Vol.%.

3.1.2 Z100[®]/3M

Das Hybridkomposit Komposit Z100[®] hat einen Füllkörpergehalt von 84,5 Massen-%. Die Füllkörper bestehen aus oval geformtem Zirkoniumoxid und Siliziumdioxid. Die Partikel haben einen geometrischen Durchschnitt von ungefähr 0,2 µm. Als organische Matrix beinhaltet Z100[®] hauptsächlich die Dimethacrylate Bis-GMA (Bisphenol-A-Glycididimethacrylat) und als verdünnendes Monomer TEGMA (Triethylenglycoldimethacrylat). Der Monomeranteil beträgt ca. 15 Massen-% des Komposites. Außerdem sind Pigmente für die Farbgebung vorhanden. Der Hersteller verweist auch auf geringe Mengen anderer Inhaltsstoffe, ohne detaillierte Angaben zu machen. Für die Röntgenopazität sorgt Zirkoniumoxid (entspricht Äquivalenzwert von 152% Aluminium). Die anorganischen Füllkörper sind silanisiert (3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan). Die Schrumpfung beträgt 2,8 Vol.%. Der Hersteller gibt keine Auskunft über enthaltene Inhibitoren.

3. MATERIAL UND METHODE

3.1.3 Durafill[®]/Heraeus-Kulzer

Das inhomogene Mikrofüller-Komposit Durafill[®] hat einen anorganischen Füllkörpergehalt von 60 Massen- %. Die Füllkörper sind Splitterpolymerisate aus SiO₂-Verbindungen. Dabei handelt es sich zum Teil um Vorpolymerisate. Der Monomeranteil besteht aus aromatischen und aliphatischen Dimethacrylaten (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA) und macht bis zu 40% des Massengewichts aus. Etwa ein Drittel der anorganischen Füllkörper sind silanisiert. Durafill[®] ist nicht röntgenopak. Zur Farbgebung des Füllungsmaterials dienen anorganische Pigmente. Als Initiator wurde Campherchinon zugefügt. Der Hersteller gibt keine Information über Schrumpfungsgrad und Inhibitoren.

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Komposite und Herstellerangaben

	Arabesk®	Durafill®	Z100®
Kompositart	Hybrid	inhomogener Mikrofüller	Hybrid
Zusammensetzung Art der organischen Füllkörper (Monomer)	-aromatische DMA (Bis-GMA) -aliphatische DMA (TEGDMA,UDMA)	-aromatische DMA (Bis-GMA) -aliphatische DMA (TEGDMA,UDMA)	-aromatische DMA (Bis-GMA) -aliphatische DMA (TEGDMA)
Art der anorgani- schen Füllkörper	Ba-Glas SiO ₂ 77,0 Massen-% Größe 0,05-2 µm	Splitterpolymerisat SiO ₂ -Verbindungen 60,0 Massen-% Größe 0,02-0,07 µm	Zirkoniumoxid SiO ₂ 84,5 Massen-% Größe 0,01-3,5 µm
Dichte der Füllungswerkstoffes g/cm ⁻³	2,04	1,5	2,08
Biegefestigkeit ISO 4049:2000 MPa	140 (126)	65 (73)	160 (136)
E-Modul ISO 4049:2000 GPa	6 (6,5)	3 (2,9)	13 (11,7)
Druckfestigkeit ISO 29917:1994 MPa	390	490	450
Vickershärte DIN 50133 HV _{0,2}	77 (50)	33 (24)	140 (110)
Wasseraufnahme ISO 4049:2000 µg/mm ⁻³	13	20	23
<p>Die Werte der E-Moduln beruhen auf Herstellerangaben ¹⁶ (obere Zeile) und auf Messungen der Abteilung für Zahnärztliche Werkstoffkunde der FU Berlin ³²(in Klammern). Die Vickershärte der in dieser Arbeit untersuchten Proben ist von der BAM Berlin gemessen worden. Die darunter in Klammern angegebene Werte stammen aus einer umfangreichen Untersuchung der Ludwig-Maximilians-Universität München über die Härte von Kompositen (nicht veröffentlicht).</p> <p>Abkürzungen: DMA (Dimethacrylate), Bis-GMA (Bisphenol-A-Glycidi-DMA), TEGDMA (Triethylenglycol-DMA), UDMA (Urethan-DMA)</p>			

3. MATERIAL UND METHODE

Zum Vergleich sind E-Modul, Druckfestigkeit und Vickershärte von Schmelz und Dentin in Tabelle 2 aufgeführt^{62, 45}. Nach McCabe ist die Druckfestigkeit von Dentin höher als die vom Schmelz⁶². Körber gibt für den Schmelz eine höhere Druckfestigkeit an⁴⁵. Bezüglich dieser Werte variiert die Literatur erheblich.

Tabelle 2: E-Modul, Druckfestigkeit und Vickershärte von Schmelz und Dentin

	Schmelz	Dentin
E-Modul	50	15
GPa	50-85	15-20
Druckfestigkeit	250	280
MPa	300-450	200-350
Vickershärte	350	60
	250-550	60-70
Angaben nach McCabe (obere Reihe) ⁶² und Körber (untere Reihe) ⁴⁵		

3.2 Versuchsaufbau

3.2.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

Für das radioaktive Arbeiten wurde die Versuchsanordnung in einem Radionuklidlabor der Abteilung SF 6 (Strukturforschung 6) des Hahn-Meitner-Instituts, Berlin aufgebaut.

Wie schon von Williams⁹⁵ beschrieben, besteht die zylinderförmige Versuchskammer (Abbildung 2) aus Plexiglas (Innendurchmesser ca. 6 cm, Höhe ca. 20 cm). Im oberen Teil der Kammer (Abbildung 3) befindet sich der Probenhalter, der über einen Edelstahlstab in der Wand der Versuchskammer befestigt ist. Der Probenhalter hat genau die Maße der zylindrischen Proben (1 mm tief, Durchmesser 7 mm). Im Deckel der Versuchskammer ist die Spitze der Pulverstrahldüse des Air-flow S1/EMS verankert. Die Spitze der Düse hat einen Abstand von 5 mm zur Oberkante des Probenhalters und durch die Schrägstellung des Halters beträgt der Winkel zwischen Düsenspitze und Probenhalter 45°. Der Pulverstrahl trifft außerhalb des Mittelpunktes auf die Probe auf. Dadurch wird es möglich, sie nach Drehung im Probenhalter an mehreren Stellen zu bearbeiten.

Um beim Bearbeiten mit dem Pulverwasserstrahl das Herausfallen oder Verdrehen der Probe aus dem Halter durch die variierenden Druckverhältnisse in der Kammer zu vermeiden, wurde die Probe mit einem dünnen Draht im Probenhalter gesichert. Die Fixierung des Drahtes am Probenhalter, wie bei Williams⁹⁵ beschrieben, erwies sich als zu starr. Nach mehrmaligem Entfernen der Probe aus der Halterung brach der Draht ab. Um die Schwachstelle zwischen der Lot-Drahtverbindung zu umgehen, wurde ein kleines Loch durch den Stiel des Probenhalters gebohrt. Ein dünner Draht konnte schlaufenförmig daran befestigt und bei Bedarf mühelos ausgetauscht werden (Abbildung 3).

Auf der gegenüberliegenden Seite des Probenhalters befindet sich eine Blende (Abbildung 3), deren Stellung mit Hilfe eines pneumatischen Antriebes reguliert wird. Die Blende kann über den Probenhalter vorgeschoben und wieder zurückgezogen werden. Mit einem elektrischen Zyklengenerator ist das Einstellen eines beliebigen Zeitintervalls für das Freilegen des Probenhalters möglich, sodass der Pulverwasserstrahl die Probe für eine exakt festgesetzte Zeit abradiert. Während des Versuches bleibt die Blende anfangs über der Probe, sodass der Pulverwasserstrahl die ersten 3 Sekunden auf die Blende trifft. Dadurch wird der anfangs unregelmäßige Pulverwasserstrahl nicht für die Abrasion der Proben verwendet und eine mögliche Fehlerquelle ausgeschaltet.

Im Aktivlabor liefert ein Druckluftanschluss die nötigen Werte zwischen 4,5 und 7,0 bar für das Pulverwasserstrahlgerät und den Zyklengenerator (gesteuert über ein 3-2-Wege-Ventil). Der Luftdruck wird mittels eines Manometers überwacht. Der Kaltwasseranschluss mit dem nötigen Druck zwischen 1,0 und 5,0 bar für das Abrasionsgerät ist dort ebenfalls vorhanden.

Zur guten Abdichtung der Druckluft zwischen Deckel und Kammer ist eine Gummidichtung am Deckel vorhanden. Zusätzlich wurden zwei Klemmen angefertigt, mit denen Deckel und oberer Teil der Versuchskammer miteinander verbunden werden konnten, um das Entweichen radioaktiver Substanz und dadurch Kontamination der Umgebung zu verhindern.

Bei dieser Versuchsdurchführung soll der Abrieb direkt gemessen werden und nicht, wie bei Williams⁹⁵, die Differenz zwischen Radioaktivität der Probe vor und nach der Abrasion. Dafür muss die Suspension aus Wasser, Pulver und aktiviertem Abrieb gesammelt werden. Im oberen Teil der Kammer befindet sich auf Höhe des Probenhalters ein Spülsystem mit zwei Düsen (Abbildung 3 und Abbildung 8). Sie liegen einander gegenüber.

3. MATERIAL UND METHODE

Die eine ist direkt auf den Probenhalter gerichtet; die andere zeigt tangential auf die Kammerinnenwand und spült sie ab. Das Spülsystem kann über einen 3-Wege-Hahn manuell betätigt werden. Die Versuchskammer verjüngt sich nach unten zu einem Verbindungsrohr, durch das die bei dem Versuch erzeugte Suspension aus Wasser, Pulver und Kompositabrieb in den unteren Teil der Versuchskammer gelangt. Der von Williams beschriebene untere Teil der Versuchskammer ⁹⁵, wurde bei dieser Untersuchung durch einen Auffangbehälter mit Deckel (14,3 cm Innendurchmesser und 9,5 cm Höhe) ersetzt (Skizze auf Seite 32, Legende 12 und 13). Er dient nur zum Auffangen der radioaktiven Suspension (Abbildung 5 und Abbildung 7). Der austauschbare Auffangbehälter bietet genug Volumen und kann mit seiner besonderen Geometrie gut auf den Detektor zur Messung der γ -Quanten gesetzt werden. Der Sammelbehälter hat am Boden eine zylindrische Einstülpung, sodass bei der Radioaktivitätsmessung der Detektor in diesen hineinragt und von der zu messenden radioaktiven Suspension umgeben ist (Marinelli-Geometrie). Eine hydraulische Pumpe durchmischt während der Messung die Suspension (Abbildung 6).

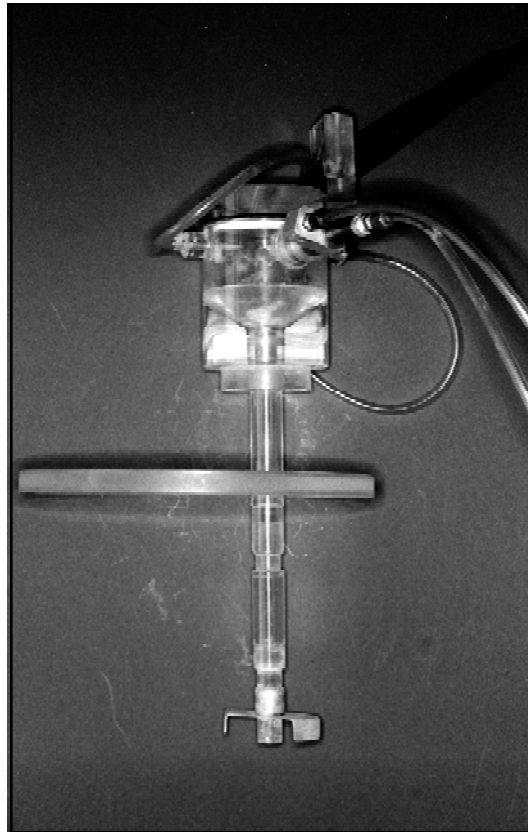


Abbildung 2: Seitenansicht der Versuchskammer (oberer Teil)

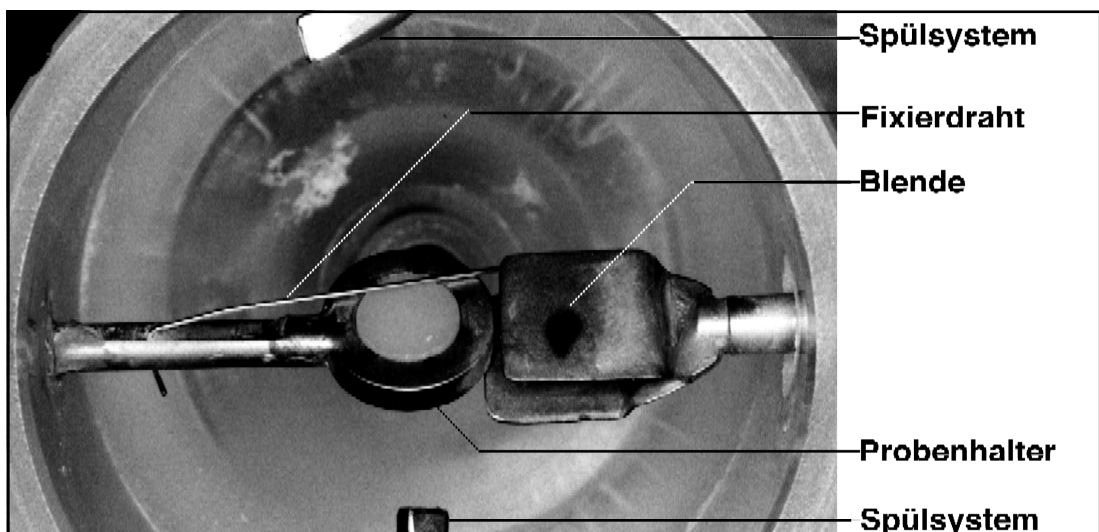


Abbildung 3: Blick auf die Versuchskammer von oben

3. MATERIAL UND METHODE

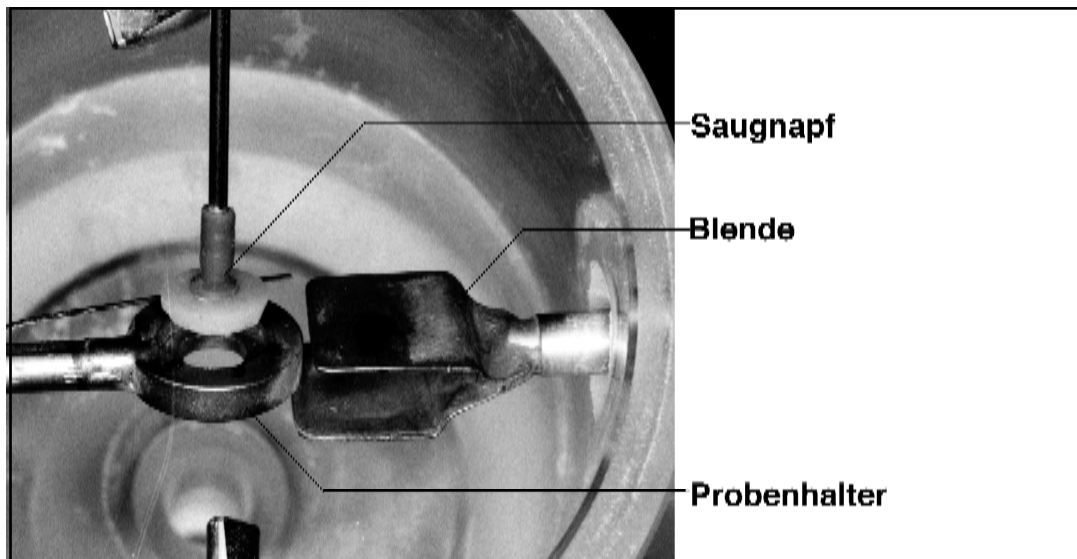


Abbildung 4: Blick auf Probenhalter mit Probe und Saugnapf als „Transportsystem“

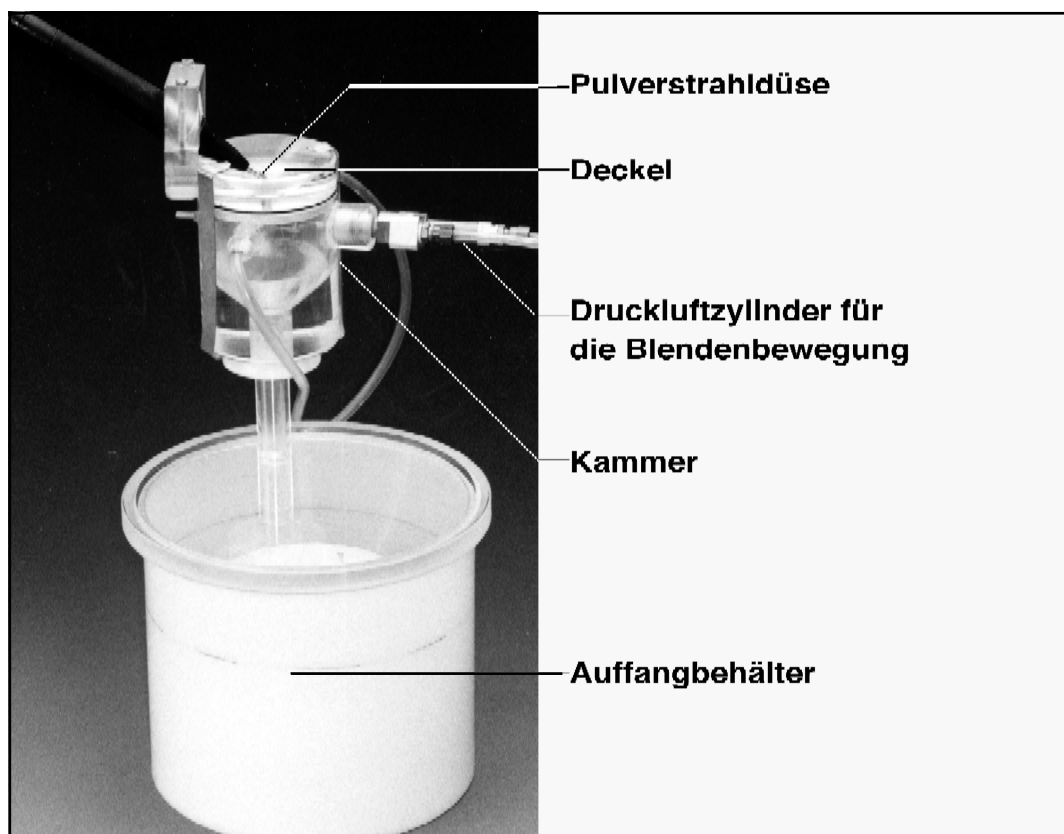


Abbildung 5: Seitenansicht der Versuchsanordnung mit unterem Teil (Auffangbehälter)

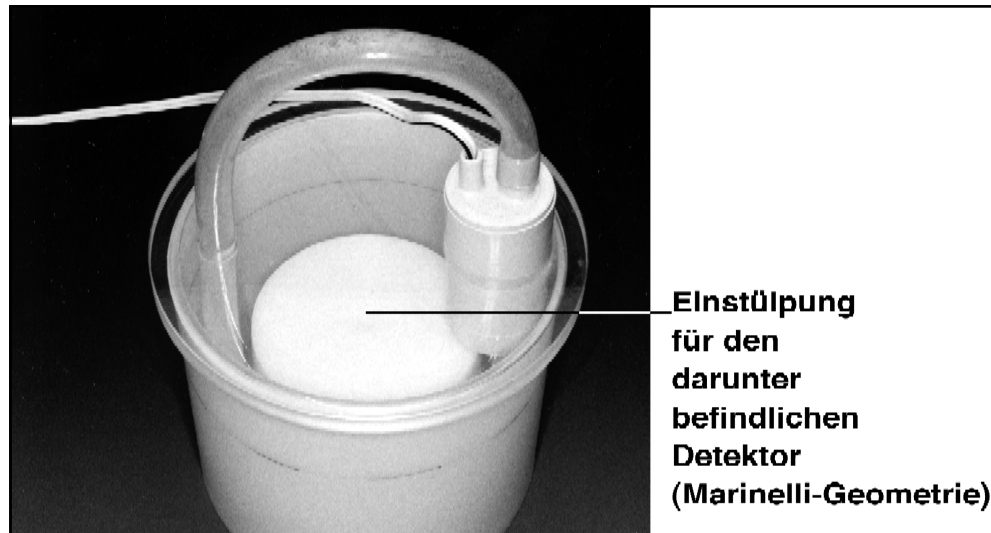


Abbildung 6: Hydraulische Pumpe für die Durchmischung der aufgefangenen Suspension

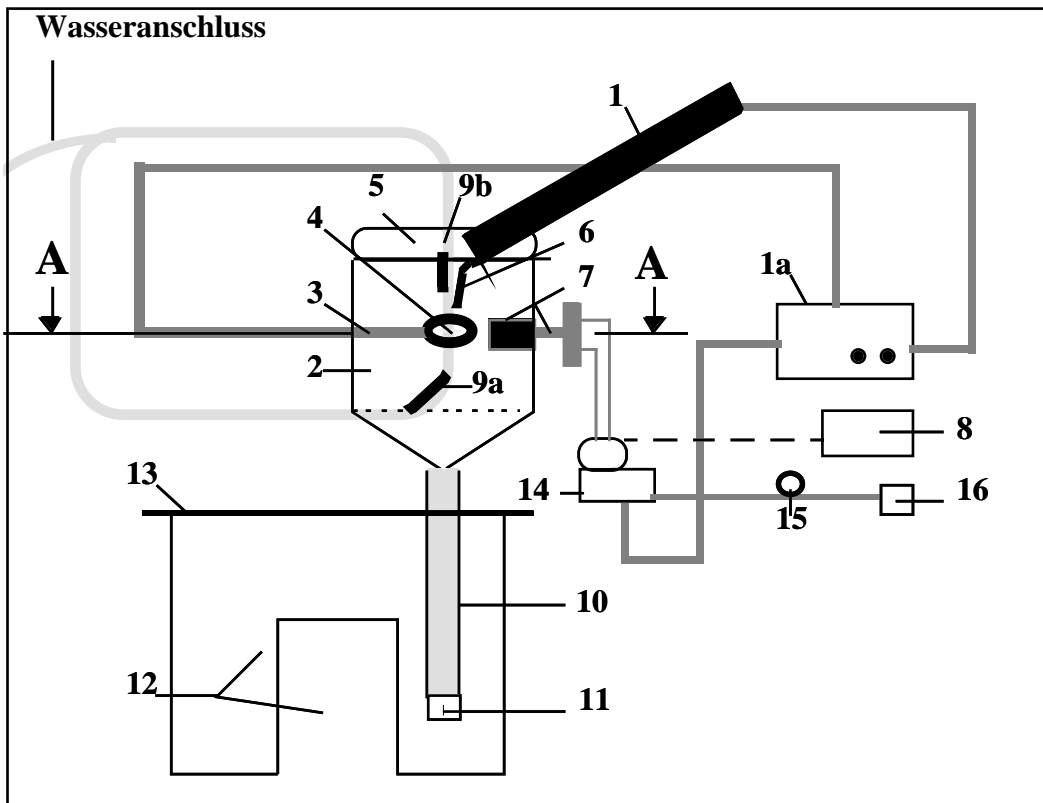


Abbildung 7: Seitenansicht des Versuchaufbaus, Legende Seite 33

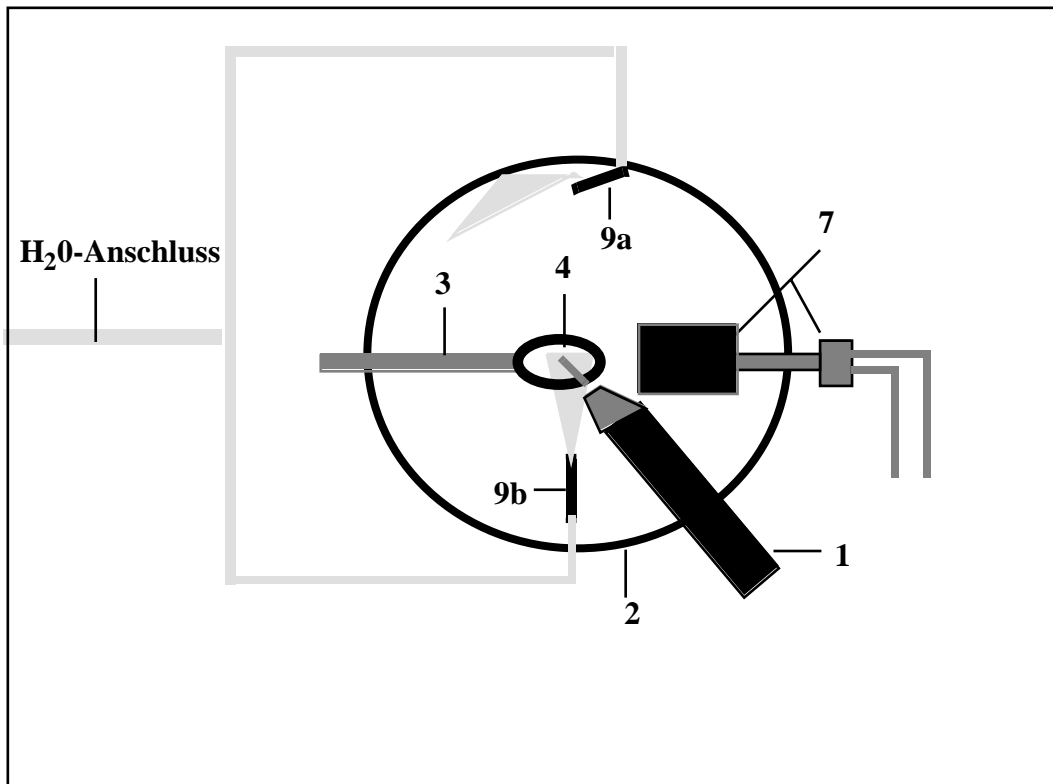


Abbildung 8: Aufsicht auf den oberen Kammerteil, Legende Seite 33

Legende zu den Abbildungen 7 und 8

- 1 = Handstück des Air-flow S1/EMS
- 1a = Pulverwasserstrahlgerät
- 2 = obere Versuchskammer
- 3 = Probenhalter
- 4 = Probe
- 5 = Deckel der oberen Versuchskammer
- 6 = Reinigungsdüse des Pulverwasserstrahlgerätes
- 7 = Blende mit Bewegungszyylinder
- 8 = Zyklengeber
- 9a+b = Spüldüsen
- 10 = Verbindungsrohr zwischen oberem und unterem Kammerteil
- 11 = Austrittsdüse für die Suspension zum unteren Kammerteil
- 12 = unterer Kammerteil mit Einstülpung (Marinelli-Geometrie) zum Auffangen der radioaktiven Suspension
- 13 = Abdichtdeckel für die Versuchskammer
- 14 = 3-2-Wege-Ventil
- 15 = Manometer
- 16 = Luftdruckanschluss
- A = Schnittebene der Abbildung 8

3. MATERIAL UND METHODE

3.2.2 Beschreibung des Pulverwasserstrahlgerätes

Das im Versuch verwendete Pulverwasserstrahlgerät (Air-flow S1/EMS) ist klinisch in erster Linie zum Entfernen von harten und weichen Belägen sowie Verfärbungen des Zahnschmelzes und seiner Politur indiziert. In der Kieferorthopädie dient es der Reinigung von Bändern und Brackets, sowie der Oberflächenvorbereitung des Zahnes vor deren Befestigung. In der Zahnerhaltung und Prothetik empfiehlt der Hersteller das Reinigen der Zahnoberfläche mit dem Pulverwasserstrahl vor Anwendung der Schmelz-Ätz-Technik bei Kompositen, Keramikinlays und Veneers. Die Behandlung am Patienten wird bei einem Reinigungsdüsenabstand von 3 bis 5 mm mit leicht kreisenden Bewegungen des Handstückes zur Zahnoberfläche durchgeführt. Der Winkel des Pulverwasserstrahls zur Zahnoberfläche soll 30° bis 60° in okklusaler Richtung betragen.

Das Gerät besteht aus einer Zentraleinheit (Abbildung 9) und einem durch einen Schlauch mit ihr verbundenem Handstück (Abbildung 10). Alle Zuleitungen für Wasser, Luft und Strom sowie das Fußpedal sind an der zentralen Einheit angeschlossen. Die Wasser- und Luftmenge lassen sich mit 2 Drehknöpfen regulieren. Über die Einstellung der Luftmenge wird die Pulvermasse reguliert. Damit ist das Mischungsverhältnis des Wassers mit dem Luft/Pulver-Gemisch variabel. Das Wasser wird vor dem Verlassen der Einheit mit einem Durchlauferhitzer auf eine Temperatur zwischen 27 °C und 33 °C erhitzt. Der dynamische Druck in der Reinigungsdüse beträgt je nach Einstellung des Luftreglers zwischen 4,6 und 4,8 bar.

Wasser, Luft und Pulver vermischen sich nach dem Verlassen der Einheit in dem Schlauch, der zum Handstück führt. Sie treten als präziser Strahl mit einer Pulverpartikelgeschwindigkeit bis zu 220 m/s aus der Düse.

Für den Fall einer Verstopfung des zum Handstück führenden Schlauches ist für den Versuch ein Ersatzschlauch vorhanden. Notfalls lassen sich die verstopfenden Verkrustungen eines Schlauches durch das Einfüllen einer 30%igen Essigsäurelösung mit einer Kanüle beseitigen *. Bei unsachgemäßem Beenden des Betriebes können die Schläuche verstopfen. Nach jedem Arbeitsgang soll deshalb das Gerät ausgeschaltet werden, damit der im Gerät noch vorhandene Druck den Schlauch von Wasser und Pulverrest befreit.

*Empfehlung von Prof. Dr. Jost-Brinkmann, Berlin



Abbildung 9: Zentraleinheit des PWS-Gerätes

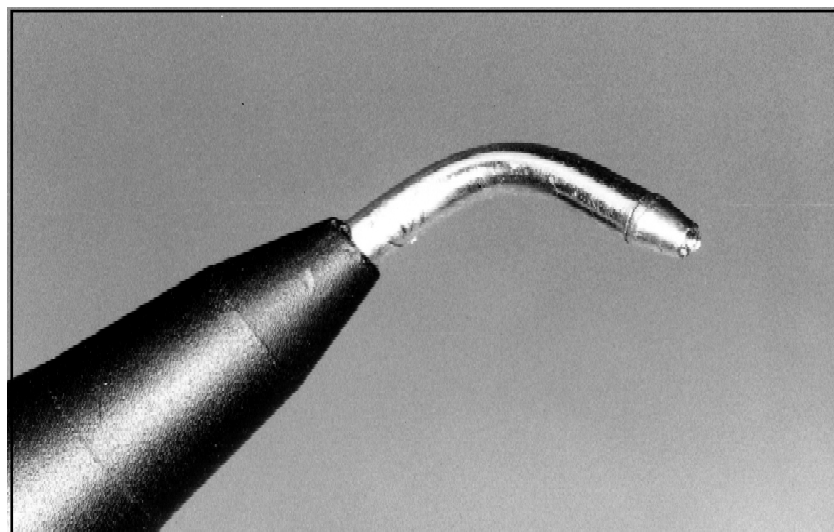


Abbildung 10: Mit der Zentraleinheit verbundenes Handstück

3. MATERIAL UND METHODE

Der Pulverbehälter befindet sich in der Zentraleinheit des Gerätes. Das Einfüllen des Pulvers erfolgt von oben bis zu einer empfohlenen Maximalmarkierung. Das Pulver setzt sich zusammen aus 98% Natriumbikarbonat (Backpulver), 1% natürlichem Zitronenextrakt zur Geschmacksverbesserung und 1% undecklarierter hydrophober Substanzen, die die Salzkristalle ummanteln, um ein Verklumpen zu verhindern. Die Körner des Pulvers haben eine abgerundete Form mit einer zwischen Dentin und Schmelz liegenden Härte. Die Korngröße ist im Wesentlichen unter 150 μm (Tabelle 3).

Tabelle 3: Verteilung der Korngröße im Pulver des Air-flow S1/EMS

Angaben der Herstellerfirma

Korngröße (μm)	Verteilung (Massen-%)
>150	0,2 - 1,3
100 - 150	14 - 16
90 - 100	10 - 12
80 - 90	12 - 13
71 - 80	14 - 15
63 - 71	8 - 9
45 - 63	16 - 18
32 - 45	10 - 12
< 32	6 - 8

Bei dem Abrasionsvorgang durch Pulverwasserstrahl wird in diesem Experiment eine größtmögliche Reproduzierbarkeit angestrebt. Sie hängt von vielen Parametern ab. Dazu folgende Überlegungen: Bei dem Abrasionsvorgang ist es von Bedeutung, dass die Anzahl der Pulverteilchen, die das Handstück pro Zeiteinheit (N) verlässt, konstant bleibt. Die entweichende Pulverteilchenzahl hängt von der Teilchenzahl/Volumen (N_{vol}), der mittleren Teilchengeschwindigkeit (V_{mittel}) und dem Querschnitt des Strahls ($\varnothing_{\text{Strahl}}$) ab (Gleichung 1).

Gleichung 1

$$N[s^{-1}] = N_{\text{vol}} [\text{cm}^{-3}] \cdot V_{\text{mittel}} [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot \varnothing_{\text{Strahl}} [\text{cm}^2]$$

Die Teilchenvolumenzahl hängt von der Kornzusammensetzung und der Produktionsreihe (Chargennummer 4259) des Pulvers ab. Da die Korngröße des Pulvers herstellungsbedingt unterschiedlich ausfallen kann, könnte es auch zur Veränderung der Anzahl Körner pro Volumeneinheit kommen. Um diese Schwankung möglichst gering zu halten, muss bedacht werden, dass bei der Lagerung der Pulverpackungen eine Sedimentation der verschiedenen Körnergrößen eintreten kann. Um eine möglichst homogene Zusammensetzung des Pulvers zu erreichen, ist es daher ratsam, die Packungen vor Gebrauch aufzuschütteln.

Bei dem Versuch wird das Pulver aus derselben Produktionsreihe verwendet, um eine Unterschiedlichkeit der Pulverzusammensetzung verschiedener Chargen zu vermeiden.

Das Pulverwasserstrahlgerät ist für den Betrieb in der zahnärztlichen Praxis ausgelegt. Es hat daher keine Messvorrichtung zur Kontrolle der Partikelgeschwindigkeit bzw. der Geschwindigkeit des Flusses. Diese kann nur indirekt durch Konstanthalten des Wasser- und Luftdruckes gesteuert werden. Der Fließdruck des Gerätes wurde zuvor mit einem speziellen Manometer der Herstellungsfirma überprüft. Er betrug bei einem Eingangsdruck (statischen Druck) von 5 bis 7,0 bar ca. 4,6 bar. Um die oben beschriebenen quantitativ nicht nachweisbaren kurzzeitigen Schwankungen des Pulverstromes statistisch zu mitteln, wird die Probe an 6 verschiedenen Stellen abradiert.

Der Durchmesser des Pulverstrahles hängt von der Geometrie des Düsenaustritts ab. Es kann angenommen werden, dass sich die Düsenaustrittsform durch das weichere Abrasiv nur unerheblich verändert.

Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse am Pulverwasserstrahlgerät spielt auch die "day to day stability" eine Rolle. Darunter wird die tagtägliche Stabilität des Gerätes verstanden, die nicht nur vom Gerät selber abhängt, sondern auch von der Handhabung des Anwenders und den Einflüssen der Umgebung (zum Beispiel Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit). Um diese Langzeitbeständigkeit des Gerätes zu überprüfen, müsste eine Standardsubstanz bestrahlt werden. Eine solche könnte vom Untersuchenden selbst

3. MATERIAL UND METHODE

in ausreichender Menge hergestellt werden oder von dem Produzenten des PWS-Gerätes zur Verfügung gestellt werden.

Die gesamte Betriebszeit des PWS-Gerätes betrug bei den Vor- und Hauptversuchen 2 Stunden. Vor Beginn des Versuches wurde das Gerät von der Firma gewartet.

3.3 Vorversuche

3.3.1 Abriebszeit und Muldengeometrie

Aufgrund der Muldenbildung ist eine lineare Abrasionsrate, das heißt eine Zunahme des Materialabtrages proportional zur Abrasionsszeit nicht zu erwarten, denn beim Entstehen einer Muldenform ändert sich die Kinetik der Pulverpartikel unter Berücksichtigung des Strahlauffreffwinkels. Man kann vermuten, dass sich die abrasiven Teilchen beim Vertiefen der Mulde zunehmend gegenseitig beeinflussen. Dadurch wird ihre mittlere kinetische Energie beim Auftreffen der Substanz kleiner, und es kommt zum Verlangsamen der Muldenbildung ²⁵, beziehungsweise des Abriebs. Es ist daher anzunehmen, dass die Abriebsmenge pro Zeit von der Größe der sich ausbildenden Mulde abhängig ist. Um definierte Verhältnisse anzustreben, wurde daher durch Variation der Abrasionszeit für die unterschiedlichen Substanzen eine annähernd gleiche Muldengröße erzeugt.

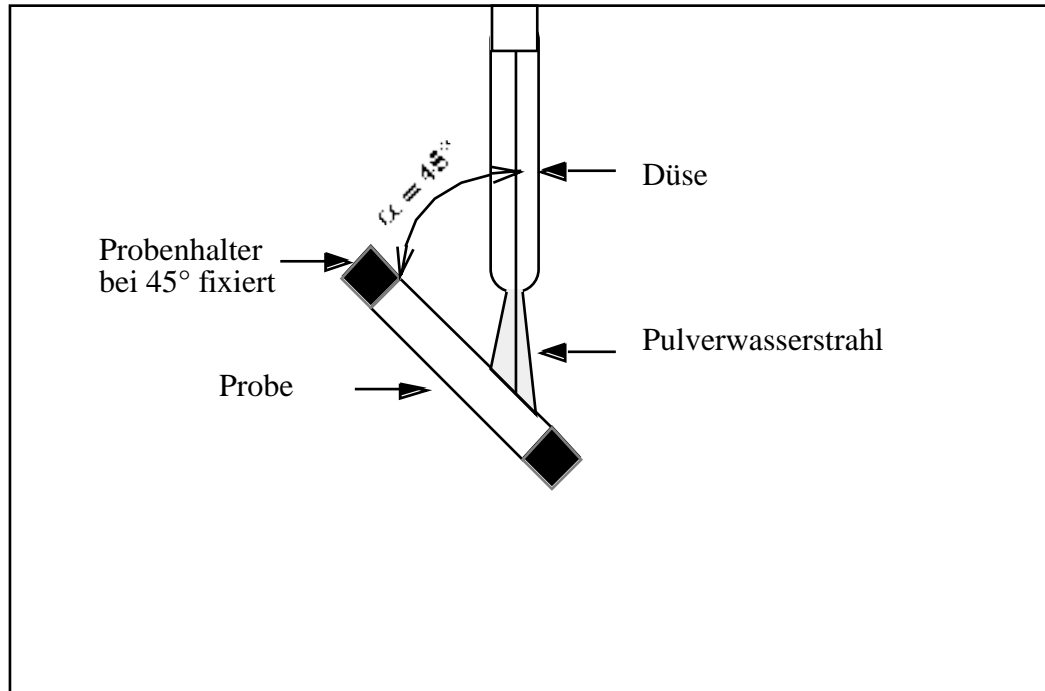


Abbildung 11: Geometrie des Abriebvorganges

Je größer der Strahlaufreffwinkel (α), desto kleiner ist die Abhängigkeit der Abrasion von der Partikelhärte bzw. dem Verhältnis von Werkstoff- und Partikelhärte (DIN 50 332¹⁹).

Bei dem Versuch wurde als Strahlaufreffwinkel 45° gewählt. Dieser liegt innerhalb der empfohlenen Herstellerangaben von 30° und 60° für die Anwendung des PWS-Gerätes.

Da die Auswahl der Abrasionszeit nicht nach Kriterien einer linearen Abrasionsrate erfolgen konnte, wurde die Pulverbestrahlungszeit durch die Muldengröße festgelegt. Ziel war es, bei allen Kompositen eine ähnliche Muldengeometrie zu erzeugen. Für diesen Vorversuch wurden aus jedem Kompositprodukt 4 Probenplatten hergestellt. Diese wurden unterschiedlich lange mit Pulverwasserstrahl an jeweils 6 Stellen abradert. Das Vergleichen der entstandenen Mulden erfolgte mit 12-facher Vergrößerung unter einem REM (Rasterelektronenmikroskop CamScan MaXim, Röntec). Es wurde dabei auch überprüft, ob die Mulden sich überlappen oder die Probenbegrenzung überragen. Das Ergebnis der REM-Betrachtung ist in der Tabelle 4 zu sehen.

3. MATERIAL UND METHODE

Tabelle 4: Auswertung der Mulden bei 3, 5, 10 und 15 Sekunden zum Festlegen der Abrasionszeit

Pulverabrasionszeit	Durafill [®]	Arabesk [®]	Z100 [®]
3 Sekunden	*	*	*
5 Sekunden	**	*	*
10 Sekunden	***	**	*
15 Sekunden	***	***	**

* = Mulde ist nur schwach oder gar nicht sichtbar
** = Mulde ist ausreichend
*** = Mulden überlappen oder überragen die Probenbegrenzung

Aufgrund der Tabelle 4 wurde im Hauptversuch das Komposit Durafill[®] 5 Sekunden, Arabesk[®] 10 Sekunden und Z100[®] 15 Sekunden lang mit dem Pulverwasserstrahlgerät abradiert.

3.3.2 Vickershärteprüfung

Um zu ermitteln, ob ein Härteunterschied nach der Lichtpolymerisation zwischen Ober- und Unterseite einer Kunststoffprobe vorlag, wurde deren Vickershärte (HV) an für diesen Zweck hergestellten Proben durch die BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung) gemessen (Tabelle 5). Die statistische Prüfung (t-Test) ergab bei keiner der untersuchten Substanzen einen signifikanten Unterschied der Härte von Ober- und Unterseite. Die Proben wurden beim Hauptversuch auf der zuletzt polymerisierten Probenunterseite belastet.

Tabelle 5: Vickershärten der untersuchten Materialien

HV 0,2	Einzelmesswerte (kp/mm ²)					Mittelwert	Standardabweichung	Komposit
	1	2	3	4	5			
Oberseite	79,5	76,6	78,3	78,2	72,8	77,1	3,4%	Arabesk®
Unterseite	80,1	64,3	67,4	78,0	75,8	73,1	9,0%	
Oberseite	34,1	31,2	31,5	30,7	35,1	32,5	6,0%	Durafill®
Unterseite	31,6	26,8	37,9	27,1	27,5	30,2	16,0%	
Oberseite	139,4	130,6	136,1	144,7	137,7	137,7	4,0%	Z100®
Unterseite	134,5	157,1	143,0	127,6	139	142,2	8,0%	

Die Vickershärte wurde bei einer Prüflast von 200 p (1,98 N) ermittelt.

3.3.3 Tracersuche durch Neutronenaktivierungsanalyse

Bei der Tracersuche wurde das Verfahren der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) verwendet. Die NAA ist ein Verfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Sie wurde erstmals 1936 von George de Hevesy in Kopenhagen benutzt ⁷. Die zu untersuchende Substanz wird dabei einem intensiven Neutronenfeld ausgesetzt. Hierbei werden einzelne stabile Isotope über Neutroneneinfangreaktionen in Radioisotope umgewandelt. Durch die Messung der beim Zerfall der Radioisotope ausgesandten Strahlung kann dann rückwirkend auf die in der Probe enthaltenen Elemente geschlossen werden. Dasselbe Verfahren wird auch benutzt, um geeignete radioaktive Tracer in den zu untersuchenden zahnärztlichen Füllungswerkstoffen ausfindig zu machen.

Tracersuche bei den Versuchskompositen (Arabesk®, Durafill®, Z100®)

Es gibt zwei Möglichkeiten, die zu untersuchenden Füllungsmaterialien mit einem radioaktiven Tracer zu versetzen:

Einmal könnte dem Komposit bei seiner Herstellung ein Radionuklid zugefügt werden. Der Nachteil dieser Methode ist die frühe Anwendung von radioaktiven Arbeitstechniken, eventuell schon beim Hersteller.

3. MATERIAL UND METHODE

Die andere Möglichkeit wäre, in der zu untersuchenden Probe geeignete Elemente zu verwenden. Wenn solche Elemente vorhanden sind, kann der Radiotracer auch durch Bestrahlung mit Neutronen in den Proben erzeugt werden. Hier muss jedoch unter Umständen mit einer Veränderung der Materialeigenschaften unter Einwirkung von Neutronen oder γ -Strahlen gerechnet werden.

Es stand uns der BER II (Berliner-Experimentier-Reaktor II) als intensive Neutronenquelle zur Verfügung. Daher wurde der Weg gewählt, den radioaktiven Tracer in dem zu untersuchenden Material zu erzeugen. Der Reaktor ist 1973 mit einer Leistung von 5 Megawatt in Betrieb genommen worden. Er wurde zwischen 1985 und 1989 auf eine Leistung von 10 Megawatt ausgebaut. Der Reaktor dient ausschließlich zum Erzeugen von Neutronenstrahlung für die Forschung. Er ist, wie die meisten der Forschungsreaktoren, ein sogenannter 'Schwimmbadreaktor'. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie für Experimente im Kern und in Kernnähe leicht zugänglich sind. Für die Bestrahlung von Proben sind verschiedene Vorrichtungen vorgesehen. Sie ermöglichen die Variation der Bestrahlungsparameter (Neutronenflussdichte, Bestrahlungszeit, Transportzeiten) in weiten Bereichen. Das den Reaktorkern zur Kühlung durchströmende Wasser hat eine Temperatur von ca. 50°C. Dieses Wasser kann man auch zum Ableiten von Wärme aus den bestrahlten Proben verwenden. Hierdurch eignet sich dieser Reaktortyp für Untersuchungen chemischer Verbindungen, ohne diese thermisch zu zersetzen⁵⁵.

Es ist möglich, Proben sowohl im Reaktorkern als auch außerhalb desselben zu aktivieren. Für eine Langzeitbestrahlung mit hohem Neutronenfluss ist die Aktivierung innerhalb des Reflektors (z. B. in der DBVR, drehbare Bestrahlungsvorrichtung im Reflektor) vorgesehen. Hier müssen die Proben in Ampullen aus hochreinem Quarz eingeschmolzen werden. Die durch Wasser gekühlten Probenbehälter werden nach ca. der Hälfte der Aktivierungszeit um ihre Längsachse gedreht, um einen örtlichen Unterschied des Neutronenflusses auszugleichen.

Für eine Kurzzeitbestrahlung ist außerhalb des Reflektors die Trockenbestrahlungsvorrichtung TBR vorgesehen. Dazu werden die Proben in Kunststoffhülsen verpackt. Da sie nicht durch Wasser gekühlt werden, ist nur eine kurze Aktivierungszeit bis zu 15 Minuten möglich. Ebenfalls zum Ausgleich von Flussunterschieden werden die Probenbehälter während der gesamten Bestrahlungszeit um ihre Längsachse gedreht.

Das Radionuklid, das als Tracer ausgewählt wird, muss bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Die Gleichungen 2 und 3 beschreiben den zeitlichen Verlauf seiner Aktivität während und nach der Bestrahlung. (Abbildung 12 ist der Graph dieser Funktion). Nach einer Bestrahlung von 4 Halbwertszeiten sind bereits 93,8% der Sättigungsaktivität (A_∞) erreicht. (Zum Zeitpunkt 0 trifft die bis dahin inaktive Probe in die Bestrahlungsposition ein). Wie man sieht, bestimmt die Halbwertszeit des entstehenden Radionuklides den Anstieg der Aktivität. Die maximale erzeugbare Aktivität (A_∞) (Gleichung 6) ist linear abhängig von der Zahl der inaktiven Ausgangsnuklide (N_k) in der Probe, von der Neutronenflussdichte (ϕ) und einem Maß für die Wahrscheinlichkeit der Reaktionen von Neutronen mit dem Ausgangskern (dem Wirkungsquerschnitt (σ_{Ak})).

Gleichung 2

$$A_{t_B/t_w} = A_\infty (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_B/T_{1/2}}) \cdot (e^{-\ln 2 \cdot t_w/T_{1/2}})$$

Gleichung 3

$$A_\infty = N_k \cdot \sigma_{Ak} \cdot \phi$$

Gleichung 4

$$N_k = \frac{m_{(\text{Tracer})}}{M_{(\text{Tracer})}} \cdot N_A$$

Gleichung 5

$$m_{(\text{Tracer})} = C_{(\text{Tracer})} \cdot m_{(\text{Probe})}$$

3. MATERIAL UND METHODE

Aus Gleichung 3, 4 und 5 folgt:

Gleichung 6

$$A_{\infty} = \frac{C_{(\text{Tracer})} \cdot m_{(\text{Probe})}}{M_{(\text{Tracer})}} \cdot N_A \cdot \sigma_{\text{Ak}} \cdot \phi$$

t_B = Bestrahlungszeit (s)

t_w = Wartezeit nach Ende der Bestrahlung (s)

A_{∞} = Sättigungsaktivität (Bq)

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit des erzeugten Radionuklides (s)

N_k = Zahl der Kerne im Neutronenfeld ($1/\text{cm}^3$)

σ_{Ak} = Wirkungsquerschnitt (cm^2)

ϕ = Neutronenflussdichte ($1/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

$M_{(\text{Tracer})}$ = Molmasse des Tracers (g/mol)

$m_{(\text{Tracer})}$ = Masse des Tracers in der Probe (g)

$C_{(\text{Tracer})}$ = Gehalt des Tracers (g/g)

$m_{(\text{Probe})}$ = Masse der bestrahlten Probe (g)

N_A = Avogadro Konstante ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Wird die Probe am Ende der Bestrahlung aus dem Neutronenfeld entfernt, so werden keine neuen Radionuklide mehr erzeugt. Von diesem Zeitpunkt an nimmt die Aktivität des Radionuklides stetig ab (Abbildung 12), wieder einer Exponentialfunktion derselben Halbwertszeit ($T_{1/2}$) folgend. Die Zeit für das Experiment ist daher beschränkt. Nach 4 Halbwertszeiten ist die Aktivität bereits auf 6,25% des Wertes bei Bestrahlungsende gefallen (Abbildung12).

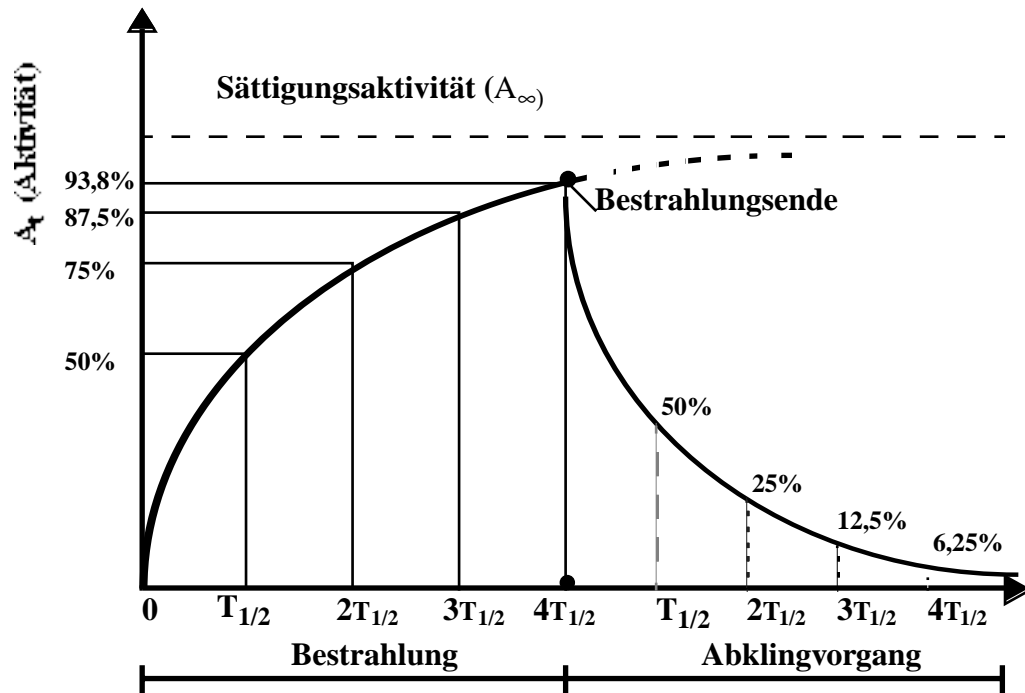


Abbildung 12: Exponentieller Verlauf der Aktivität während der Bestrahlung über 4 Halbwertszeiten

Für die Auswahl des Tracers gilt daher:

- es müssen die Ausgangskerne (N_k) in hinreichend großer Zahl vorhanden sein
- der Wirkungsquerschnitt (σ_{Ak}) sollte möglichst groß sein
- für die Größe der Halbwertszeit ($T_{1/2}$) muss ein Kompromiss gesucht werden:

$T_{1/2}$ (klein) → kurze Bestrahlung erforderlich
 → nur wenig Zeit für das eigentliche Experiment
 → nach Abschluss der Versuche geringe Probleme mit

3. MATERIAL UND METHODE

Behandlung der radioaktiven Abfälle

- $T_{1/2}$ (groß) → lange Bestrahlungszeiten erforderlich
- großer Experimentzeitraum
- vorschriftsmäßige Entsorgung der radioaktiven Abfälle
- nötig

Der Tracer wird durch die bei seinem Zerfall ausgesandte Strahlung nachgewiesen. Bei seiner Auswahl ist also auch zu beachten, dass diese Strahlung möglichst empfindlich und spezifisch gemessen werden kann. Nach Möglichkeit verwendet man daher γ -strahlende Radionuklide. Deren Strahlung kann mit den heute zur Verfügung stehenden Detektoren mit hoher Energieauflösung und hinreichend empfindlich nachgewiesen werden.

Wird bei einem Bruchteil der Zerfälle (I_γ) von Tracernukliden ein γ -Quant emittiert und lässt sich dies in einem Detektorsystem mit der Wahrscheinlichkeit (ϵ) (sogenannte Zählausbeute) nachweisen, so folgt für die Zählrate:

Gleichung 7

$$Z_{t_B/t_w} = A_{t_B/t_w} \cdot I_\gamma \cdot \epsilon$$

und mit Gleichung 2 und 6:

Gleichung 8

$$Z_{t_B/t_w} = \frac{C_{(\text{Tracer})} \cdot m_{(\text{Probe})}}{m_{(\text{Tracer})}} \cdot N_A \cdot \sigma_{Ak} \cdot \phi (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_B/T_{1/2}}) \cdot e^{-\ln 2 \cdot t_w/T_{1/2}} \cdot I_\gamma \cdot \varepsilon$$

oder für $m_{(\text{Probe})}$:

Gleichung 9

$$m_{(\text{Probe})} = Z_{t_B/t_w} \cdot \frac{M_{(\text{Tracer})} \cdot e^{\ln 2 \cdot t_w/T_{1/2}}}{C_{(\text{Tracer})} N_A \cdot \sigma_{Ak} \cdot \phi \cdot I_\gamma \cdot \varepsilon (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_B/T_{1/2}})}$$

Unter der Voraussetzung der Korrektur auf gleiche Bestrahlungs- und Wartezeiten (t_B und t_w) könnten also aus dem Verhältnis der gemessenen Zählraten $Z_{(\text{Abrieb})} / Z_{(\text{Probe})}$ die gesuchten abradierten Probenmassen (m_{Abrieb}) bestimmt werden:

Gleichung 10

$$m_{(\text{Abrieb})} = m_{(\text{Probe})} \cdot \frac{Z_{(\text{Abrieb})}}{Z_{(\text{Probe})}}$$

3. MATERIAL UND METHODE

Experiment:

Um geeignete Tracer zu ermitteln, wurden kleine Proben (15-30 mg) aus allen Farbtönen der verschiedenen Komposite hergestellt und anschließend einzeln in Quarzampullen eingeschmolzen (Abbildung 13).

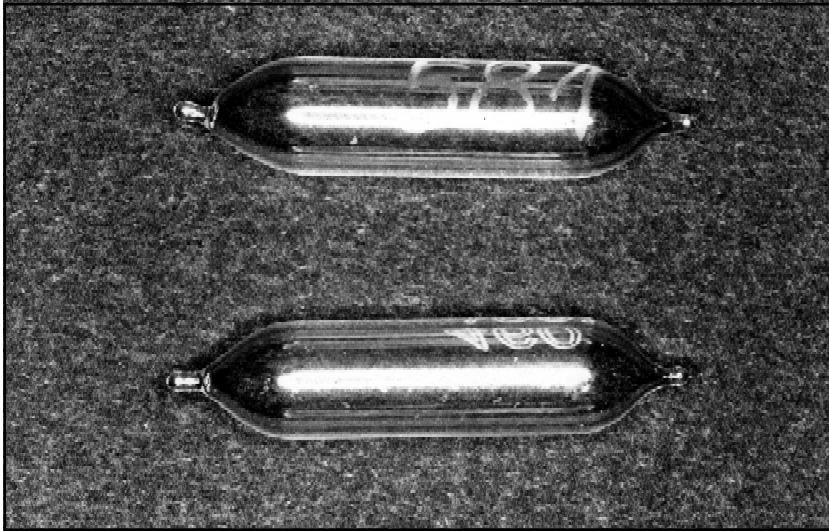


Abbildung 13: Zugeschmolzene Quarzampulle

Die Quarzampullen werden in einem Aluminiumbecher auf 2 Etagen eingebracht (Abbildung 14). Auf jede Etage passen 12 Quarzampullen, welche zusätzlich oben und unten mit einem Drahtnetz in Position gehalten und ausgepolstert werden. Oberhalb des oberen Drahtnetzes wird ein Gewicht eingebracht um den Auftrieb der lufthaltigen Quarzampullen zu kompensieren und das Absenken des Behälters im Wasser des Reaktorbeckens zu ermöglichen. Der Deckel des Aluminiumbechers wird fest verschlossen.

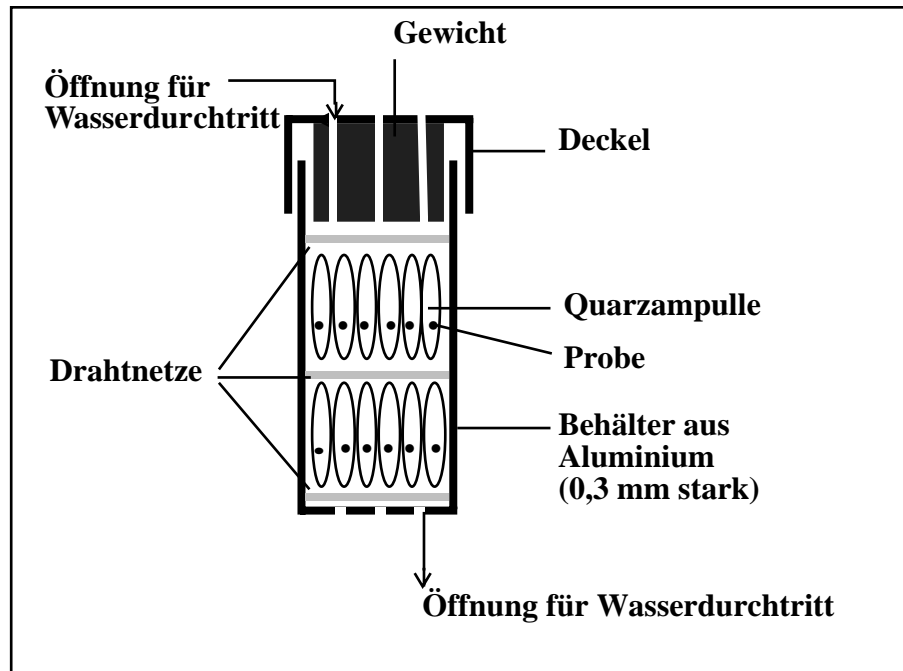


Abbildung 14: Verpackung der Proben im Aluminiumbecher

Die Proben wurden in der drehbaren Bestrahlungsvorrichtung (DBVR) im Reflektor des Berliner-Experimentier-Reaktors II (BER II) im Hahn-Meitner-Institut bestrahlt. Die Komposite Arabesk[®] und Durafill[®] wurden für 15 Minuten und Z100[®] für 10 Minuten mit einer thermischen Neutronenflussdichte von $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einer γ -Dosisleistung von ca. 10^6 Gy/h (Gray pro Stunde) aktiviert²⁶. Nach dem Bestrahlungsende werden die Behälter wieder geöffnet und die Quarzampullen mit den Proben in nichtaktivierte Behälter überführt. Die Wartezeit (Abklingzeit) bis zur ersten Messung betrug bei unseren Proben 30 Minuten. Die Messung der Zählrate der Radionuklide wird unter Abschnitt 3.3.5 beschrieben.

In den Kompositen Arabesk[®] und Z100[®] wurde ein Radionuklid gefunden, das sich als Tracer eignete (bei Arabesk[®] war das in Frage kommende Radionuklid ¹³⁹Barium und bei Z100[®] das Radionuklid ²⁴Natrium). Die Halbwertszeit von ¹³⁹Barium beträgt 83,06 Minuten und die von ²⁴Natrium 14,96 Stunden. Sie würde in beiden Fällen ausreichen, um den Versuch durchzuführen.

Beim Durafill[®] jedoch ergab die Neutronenaktivierungsanalyse für den Versuch keinen geeigneten Radiotracer (siehe unter Abschnitt 3.3.4, Seite 52).

3. MATERIAL UND METHODE

Da aus der Bestimmung der Muldengrößen mit dem Rasterelektronenmikroskop bereits bekannt war, dass der im Versuch erzeugte Abrieb sehr gering sein würde, musste in einem zweiten Schritt die homogene Verteilung des Tracers untersucht werden. Die homogene Verteilung des Tracers ist die Voraussetzung für eine genaue Quantifizierung des Abriebs.

3.3.4 Homogenität des Tracers

Für die Homogenitätsbestimmung des Tracers wurden kleinstmögliche Kompositproben hergestellt, um die zu quantifizierende Abriebmasse zu simulieren. Diese Kompositkrümel wurden nach 24 stündiger Trocknung bei 50 °C mit einer Ultramikrowaage (Ablesebarkeit 0,1 µg) gewogen. Es wurden nur Proben mit einer Masse unter 400 µg für die Homogenitätsbestimmung des Tracers ausgewählt. Da die Proben sehr klein waren, bestand die Gefahr, dass sie beim Vorgang des Wiegens durch ihre elektrostatische Aufladung verloren gingen. Nach Einfüllen der Proben in den für die Radioaktivierung vorgesehenen Quarzampullen wurden sie mit einer Lupe nachkontrolliert. Nach der Neutronenaktivierung wurde die Zählrate mit Hilfe eines Detektors ermittelt und zur Probenmasse ins Verhältnis gesetzt. Die Tabelle 6 zeigt die Auswertung bezogen auf eine beliebige ausgewählte Probe (gesetzt 100%).

Tabelle 6: Vergleichbarkeit der spezifische Zählrate der Radionuklide bezogen auf die erste Probe

Probe	Arabesk®		Z100®		Durafill®
	Masse(mg)	¹³⁹ Barium	Masse(mg)	²⁴ Natrium	
1. Probe	0,21	100 (%)	0,18	100 (%)	Es lag kein geeigneter Tracer vor
2. Probe	0,21	92,47	0,30	99,97	
3. Probe	0,15	140,00	0,27	102,13	
4. Probe	0,31	88,37	0,14	99,89	
5. Probe	0,22	94,66	0,18	103,25	
6. Probe	0,27	81,22	0,36	103,72	
7. Probe	0,28	86,06	0,26	101,59	
8. Probe	0,11	90,24	0,09	101,58	
9. Probe	0,09	92,96	0,09	108,64	
10. Probe	0,18	111,94			
11. Probe	0,31	108,27			
12. Probe	0,33	87,84			
Mittelwert	0,22	97,8(± 15,9)	0,21	102,3(± 2,5)	
Standardabweichung		16,2%		2,7%	

Bei dem Komposit Z100® beträgt die einfache Standardabweichung bei der Bestimmung des Na-Gehaltes in den verschiedenen Tabletten 2,7%. Die Standardabweichung aus der Zählstatistik beträgt dabei 1,4%. Bei einer Standardabweichung von unter 10% kann die Verteilung des in Aussicht genommenen Tracers ²⁴Na im Komposit Z100® als hinreichend homogen angesehen werden. Der Na-Gehalt wurde aktivierungsanalytisch bestimmt und betrug 0,24%.

Für Arabesk® beträgt bei der Bestimmung der Homogenität des Bariums die einfache Standardabweichung 16,2%. Die aus der Zählstatistik beträgt 2,5%. Folglich kann bei

3. MATERIAL UND METHODE

Arabesk[®] die Verteilung des in Aussicht genommenen Tracers ¹³⁹Barium nicht als homogen angesehen werden.

Bei Durafill[®] gab es nach den auf Seite 45 erwähnten Kriterien keinen geeigneten Tracer. Die Komposite Durafill[®] und Arabesk[®] konnten daher in ihrer ursprünglichen Form nicht für den Hauptversuch verwendet werden.

Es musste daher den Kompositen ein Element homogen zugemischt werden, das sich als Tracer eignete. Das zugemischte Element durfte dabei die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes nicht verändern.

Die Hersteller fügten den Kompositen ca. 1% Natrium in Form von Natriumfluorid hinzu. Mit einem Planetenmischer unter Vakuum wurde dies homogen verteilt. Die homogene Verteilung des Natriums in den beiden Kompositen Arabesk[®] und Durafill[®] wurde wieder durch Neutronenaktivierungsanalyse überprüft.

Tabelle 7: Homogenität des zugeführten Tracers

Probe	Arabesk [®]		Durafill [®]	
	Masse (mg)	Na-gehalt (%)	Masse (mg)	Na-gehalt (%)
1	0,27	1,18	0,08	1,51
2	0,14	1,25	0,22	1,35
3	0,09	1,30	0,16	1,57
4	0,15	1,30	0,11	1,44
5	0,30	1,27	0,18	1,45
6	0,35	1,41	0,19	1,43
7	0,28	1,21	0,09	1,28
8	0,44	1,22	0,24	1,38
9	0,18	1,22	0,25	1,43
10	0,25	1,19	0,17	1,58
Mittelwert	0,25	1,25 (±0,07)	0,17	1,44 (±0,09)
Standardabweichung		5,4%		6,5%

Die Verteilung von ²⁴Na in Arabesk[®] und Durafill[®] war homogen. Damit ist das Radioisotop ²⁴Na für alle drei Füllungskunststoffe ein geeigneter Radiotracer.

3.3.5 Messvorrichtungen

Die Messung der Zählrate der Radionuklide erfolgte in den Voruntersuchungen mit einem Halbleiter-Detektor aus Germanium. Solche Detektoren sind große Halbleiterdioden mit einem Volumen von mehreren Kubikzentimetern. Bei der Wechselwirkung von Photonen aus der Probe mit dem Detektormaterial werden (durch Photo-, Compton- und Paarbildungseffekt) Ladungsträger erzeugt. Die transportierte Ladungsmenge ist eine eindeutige Funktion der Energie und ermöglicht so die Identifizierung der γ -Quanten ⁷. Ein System wie in Abbildung 16 dargestellt, ermöglicht die quantitative Messung der Zählraten von γ -Quanten unterschiedlicher Energie E. Halbleiterdetektoren liefern im Vergleich zu anderen Detektoren schärfere Photopeaks mit wesentlich kleineren Halbwertsbreiten, die sich deutlicher vom Untergrund abheben. Der Nachweis energiereicher Photonenstrahlung ($100 \text{ keV} < E < 1 \text{ MeV}$) erfolgt bei unserer Messung über den Photoeffekt. Die Messung liefert die Photopeak-Zählrate, das heißt Ereignisse im Photopeak pro Zeiteinheit (1/s). Die Ermittlung der Aktivität (Bequerel = 1 Zerfall pro Sekunde einer Probe) ist möglich durch Vergleich mit Standards bekannter Aktivität. Der verwendete Germaniumdetektor ist ein Reinstgermaniumdetektor (Canberra, Frankfurt a. M.) mit Koaxialgeometrie und hoher Energieauflösung.

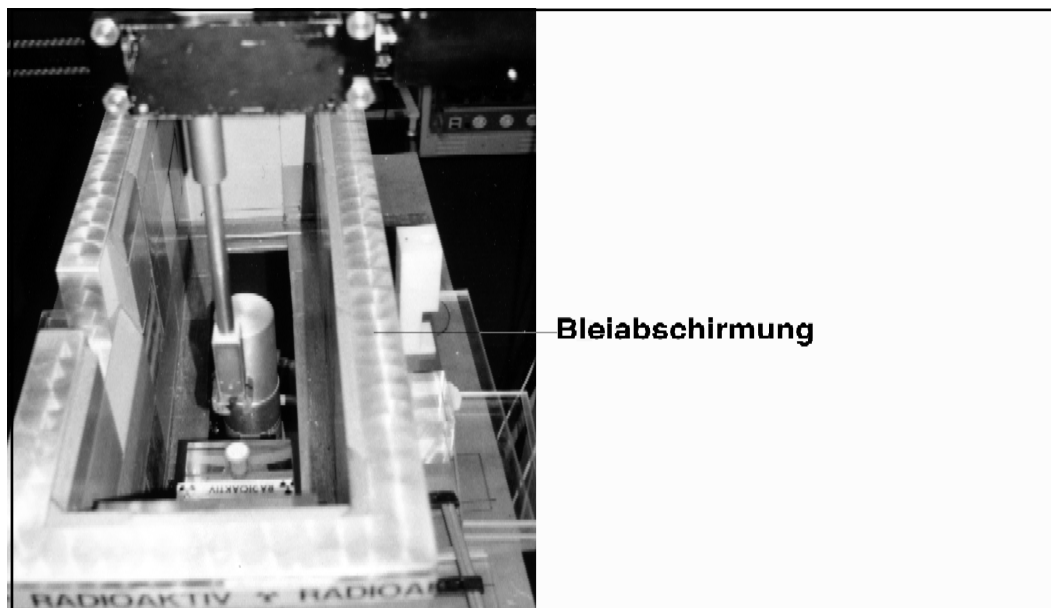


Abbildung 15: Germaniumdetektor

3. MATERIAL UND METHODE

Die relative Zählausbeute von solchen Germaniumdetektoren wird üblicherweise durch den Vergleich mit einem zylindrischen NaJ(Tl) Szintillationskristall festgelegter Abmessung von 7,62 cm mal 7,62 cm angegeben ⁴⁴. Die hier verwendeten Detektoren haben eine relative Zählausbeute von 30%.

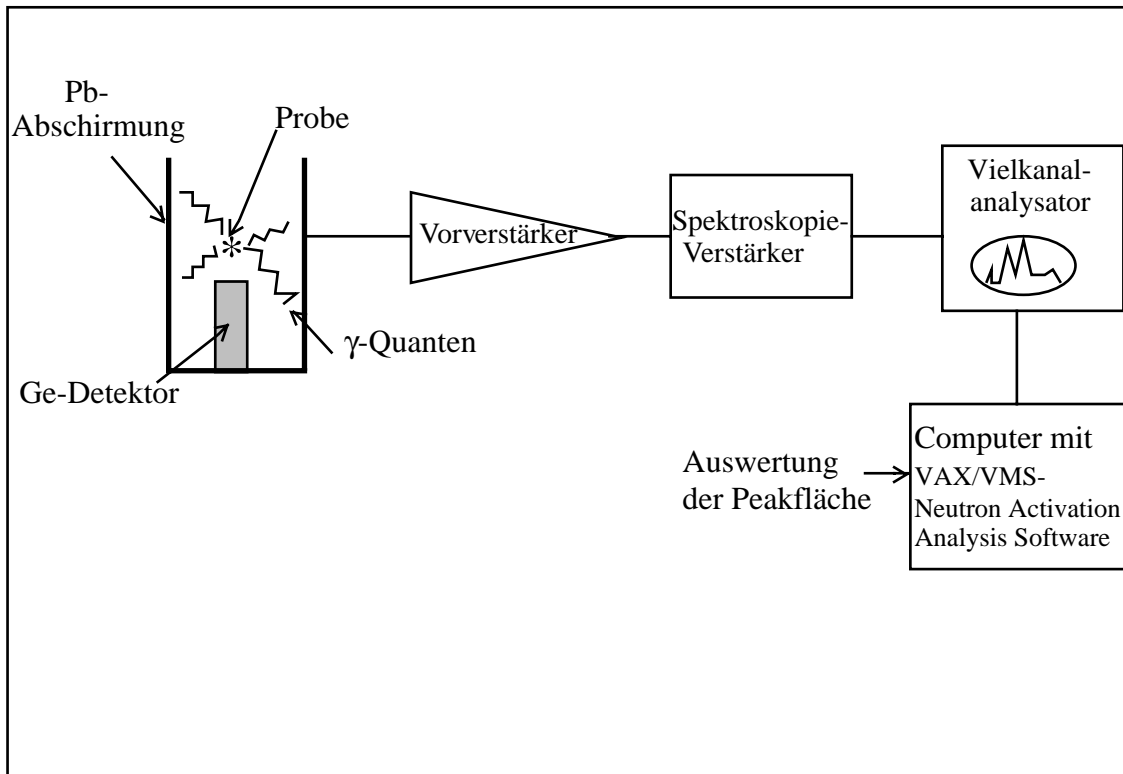


Abbildung 16: Prinzip des γ -Spektrometers mit einem Ge-Detektor

Die Proben werden für eine bestimmte Zeit und in einem geeigneten Abstand zur Stirnfläche des Detektors eingebracht. Mit einem Computerprogramm für die Neutronen-Aktivierungsanalyse (VAX/VMS-Neutron Activation Analysis Software Package, Nuclear Data) wird die Photopeak-Zählrate der Proben bestimmt. Die hohe Energieauflösung ist besonders wichtig, wenn die durch die Energien der γ -Quanten erzeugten Photopeaks in dem Spektrum der untersuchten Materialien dicht beieinander liegen.

Nachteilig steht der hohen Energieauflösung von Halbleiterdetektoren im Vergleich zu NaJ(Tl)-Detektoren die geringe Nachweisempfindlichkeit gegenüber. Beim Zerfall des Radioisotops ²⁴Na werden hauptsächlich 2 γ -Quanten mit den Energien von 1368,55 und 2754,10 keV emittiert. Die Auflösung wird definiert als das Verhältnis der Halbwertsbreite des Peaks zu seiner Energie und wird in Prozent angegeben. Sie beträgt beim Ge-Detektor bei 1368 keV ca. 0,13%. Für die Auswertung der Versuche wurde die Zählrate

des bei dem Zerfall freiwerdenden γ -Quants mit der niedrigeren Energie (1368,55 keV) verwendet. Die Zählausbeute ϵ des verwendeten Systems bei dieser Analyse beträgt ca. 1%. Nur 1/100 der in der Probe stattfindenden Zerfälle wird also im Photopeak registriert. Im Energiebereich um 1368 keV wurden keine weiteren Photopeaks bei den 3 Kompositen gesehen (Abbildung 19). Es lag daher nahe, für den Hauptversuch einen Detektor mit geringerer Auflösung aber höhere Zählausbeute zu verwenden. Ein NaJ-Detektor (Abbildung 18) verwendet die Lumineszenzstrahlung über Thallium-Verunreinigungen und hat eine erheblich größere Zählausbeute als ein Ge-Detektor⁸⁸. Je nach Dicke des Kristalls haben die NaJ-Detektor eine Zählausbeute von 15 bis 30% für γ -Strahlen⁵⁵.

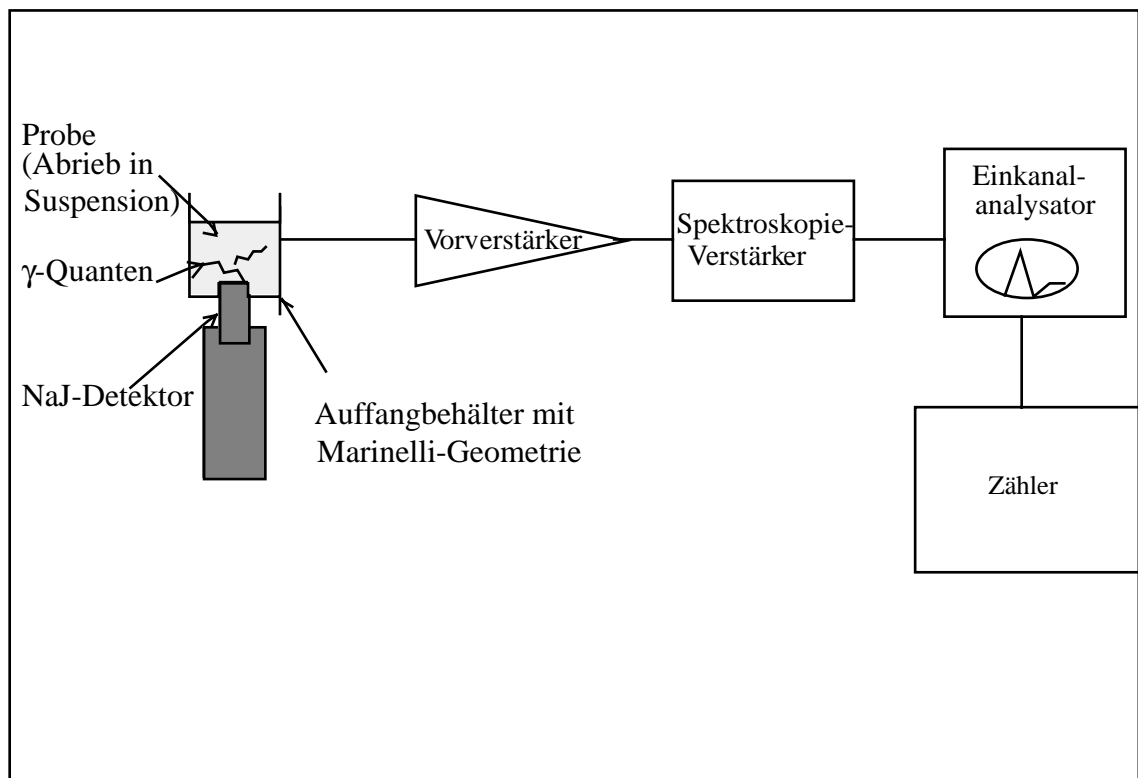


Abbildung 17: Prinzip des γ -Spektrometers mit einem NaJ-Detektor

3. MATERIAL UND METHODE



Abbildung 18: NaJ-Detektor in einer Bleiabschirmung und aufgesetztem Marinelli-Behälter

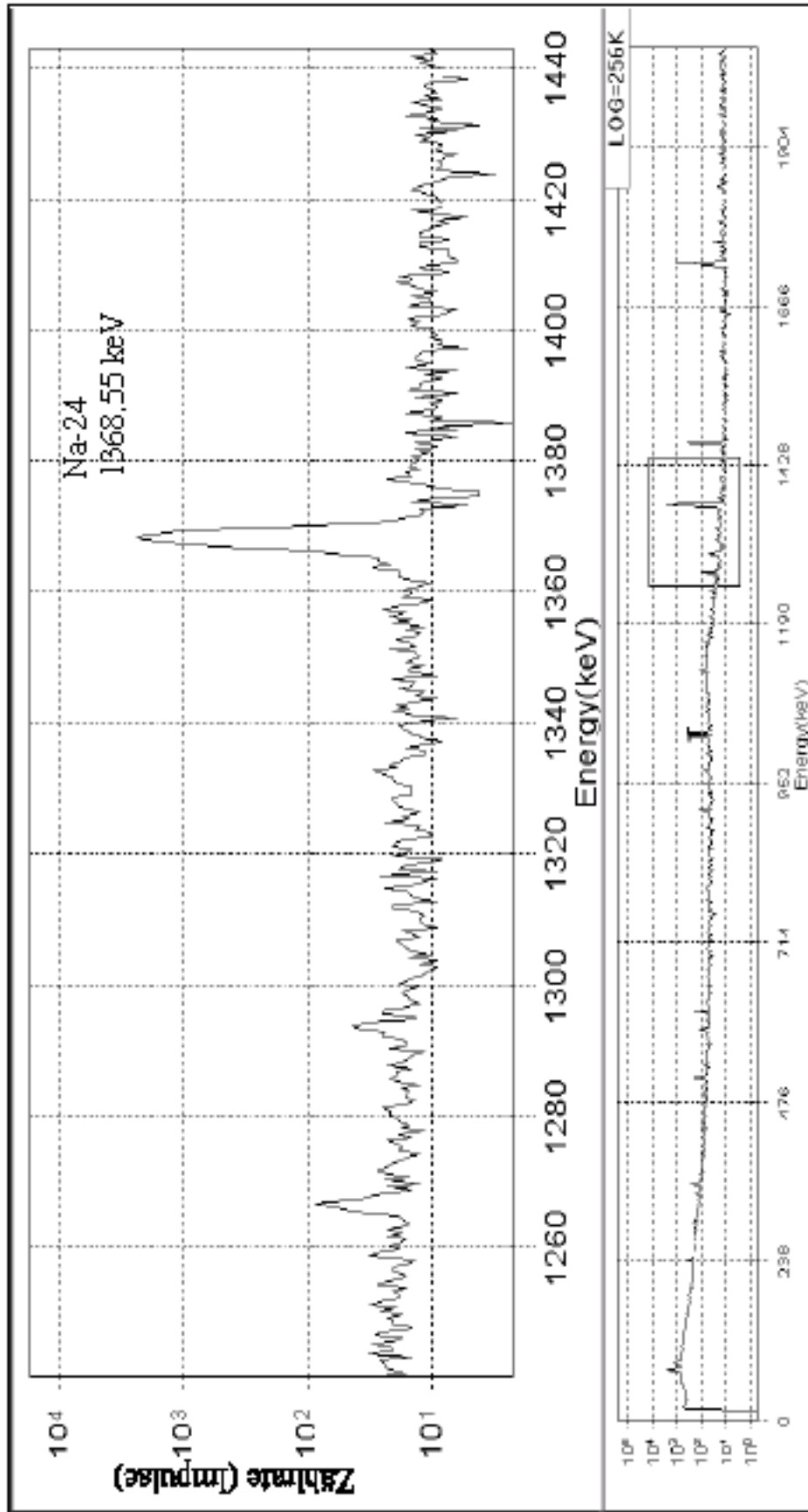


Abbildung 19: Spektrum aufgenommen mit Germaniumdetektor von Durafill mit ²⁴Na Photopeak bei 1368,5 keV

3.4 Hauptversuche

3.4.1 Herstellen und Lagern der Proben

Allgemeines

Die Anzahl der Proben war unterschiedlich bei den drei verschiedenen Kompositmaterialien Arabesk[®]/VOCO, Durafill[®]/Heraeus-Kulzer und Z100[®]/3M bedingt durch die höchstzulässige Gesamtaktivität nach der Bestrahlung. Die scheibenförmigen Proben wurden in derselben Teflonmulde (1 mm Dicke und 7 mm Durchmesser) hergestellt wie bei der Versuchsdurchführung von Williams⁹⁵. Über einen integrierten Stempel kann die Probe ausgestoßen werden. Das Material Teflon bietet den Vorteil, dass es nicht an den untersuchten Kompositen haftet.

Beim Verarbeiten und Aushärten der Kunststoffproben wurden die Hände mit puderfreien Handschuhen geschützt, um eine Kontamination der Proben mit auf der Haut vorhandenem Natrium (Schweiß) zu vermeiden. Da Natrium als Tracerelement dient, würde eine Kontamination das Versuchsergebnis verfälschen.

Anfertigen der Arabesk[®], Durafill[®] und Z100[®] Proben

Die Komposite besitzen im nicht ausgehärteten Zustand eine zähe Konsistenz und werden in Applizierspritzen geliefert. Da die Farbgebung des Materials kein Einfluß auf die Tracerkonzentration hatte, erfolgte die Farbauswahl (Arabesk[®]/Farbe A3, Durafill[®]/Farbe L, Z100[®]/Farbe B3) hinsichtlich der deutlichen Farbunterscheidung. Mit Hilfe eines metallfreien Keramikmessers wurde das Probenmaterial in die Teflonmulde eingepresst (Abbildung 20). Anschließend erfolgte die Aushärtung mit einem Halogenlichtgerät (Euromax, DeTrey/Dentsply). Dessen Lichtleiter hatte, wie die Proben, einen Durchmesser von 7 mm. Die Leistung des Polymerisationsgerätes wurde mit einem Radiometer (Curing Radiometer Model 100, Demetron Research Corporation) ermittelt (Abbildung 21) und betrug zum Zeitpunkt der Probenherstellung 420 mW/cm^2 . Die Proben wurden 40 Sekunden lang nach Empfehlung der Hersteller ausgehärtet. Dann wurden sie aus der Mulde gelöst, von einer möglichen Pressfahne mit dem Keramikmesser befreit und auf Luftblasen untersucht. Da die Unterseite der Probenplatte durch ihre Auflage auf dem Teflonboden glatter war, wurde sie als Bearbeitungsfläche für den

3. MATERIAL UND METHODE

Hauptversuch gewählt. Auch sie wurde ebenfalls nach Entfernen aus dem Stempel 40 Sekunden ausgehärtet und mit einem wasserfesten Stift an der Kante markiert.

Die Proben wurden für eine Woche in destilliertem Wasser gelagert (ISO 4049:2000). Vor der Aktivierung wurden sie bei ungefähr 50°C für 12 Stunden getrocknet und dann gewogen.

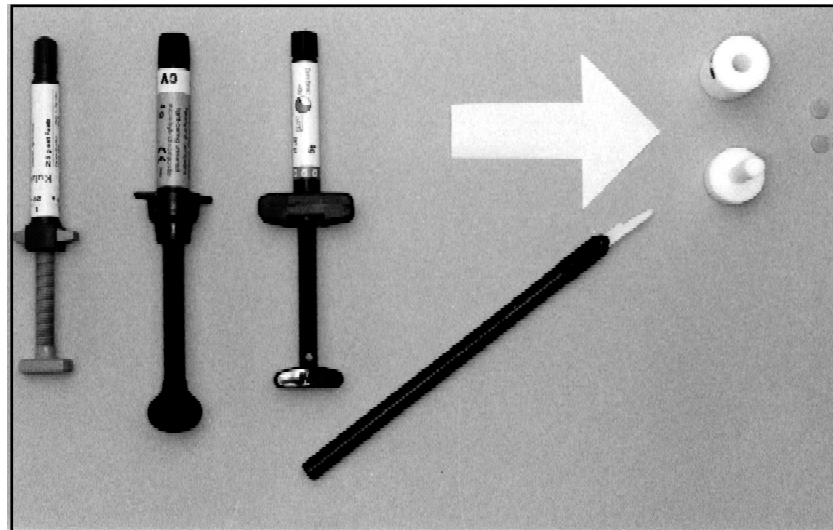


Abbildung 20: Produkte in Applizierspritzen, Keramikmesser, Teflonmulde mit Stempel und Proben



Abbildung 21: In der Studie verwendetes Polymerisationsgerät und Radiometer

3. MATERIAL UND METHODE

3.4.2 Wiegen der Proben

Die Proben wurden nach dem Bearbeiten mit dem Pulverwasserstrahl wieder getrocknet und nochmals mit der Ultramikrowaage (Sartorius 4504 MP8) gewogen. Die Waage verfügt über eine motorgetriebene Aus- und Einschwenkvorrichtung. Die Messgenauigkeit liegt bei $0,1 \mu\text{g}$ (10^{-7}g). Die Proben wurden zweimal gewogen und der Nullpunkt zwischen jedem Ablesevorgang kontrolliert. Das Wiegen der Proben erfolgte, um eine zusätzliche Methode der quantitativen Abrasionsauswertung einzusetzen und deren Genauigkeit mit der des Tracerverfahrens zu vergleichen. Das Ergebnis ist in Tabelle 14 aufgeführt.

3.4.3 Aktivieren der Proben

Die Proben wurden in Quarzampullen eingeschmolzen (Abbildung 13). Sie wurden in der DBVR (Drehbare Bestrahlungsvorrichtung im Reflektor) mit einer Neutronenflussdichte von $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer γ -Dosisleistung von ca. 10^6 Gy/h aktiviert²⁶. Die Produkte Durafill[®] und Arabesk[®] wurden jeweils für 15 Minuten und Z100[®] für 10 Minuten bestrahlt. Das entspricht bei Durafill[®] und Arabesk[®] einer γ -Strahlungsdosis von jeweils $2,5 \cdot 10^5 \text{ Gy}$ und bei Z100[®] von $1,7 \cdot 10^5 \text{ Gy}$.

Die unterschiedlichen Bestrahlungszeiten waren erforderlich, um für alle Probensubstanzen eine ähnliche Gesamtaktivität zu erzielen. Bei der verwendeten Bestrahlungsposition beträgt die örtliche Änderung der Neutronenflussdichte (der Neutronenflussgradient) ca. $5\%/cm$. Beim Einbringen der Probe kommen deren Absorptionseigenschaften dazu. Das Vermindern des Neutronenflusses durch die Absorption der Neutronen in der Probensubstanz - die Flussdepression - ist von der Probengeometrie und von dem Absorptionsquerschnitt für die Reaktion mit den Neutronen abhängig. Berechnungen zufolge war der Neutronenfluss im Innern der Probe um ca. 1% geringer. Die geringen Unterschiede in den Bestrahlungsparametern wurden rechnerisch ausgeglichen. Dazu wurde die bestrahlte Tablette vor der Abrasion in immer der gleichen Messgeometrie gemessen und ihre Masse bestimmt. Die Messwerte des Abriebs wurden dann mit dem Verhältnis der spezifischen ^{24}Na -Zählrate dieser Messung korrigiert. Durch diese Verfahrensweise wird gleichzeitig der unterschiedliche Na-Gehalt berücksichtigt.

Nach der Abklingzeit von 30 Minuten wurden die Quarzampullen mit Hilfe einer Zange zerbrochen, sodass die radioaktiven Proben zur Verfügung standen.

3.4.4 Durchführung der Hauptversuche

Das Handhaben der radioaktiven Probe erfolgte mit einer Pinzette. Sie wurde in den Probenhalter der Versuchskammer positioniert, sodass die vorher an der Probe angebrachte Filzstiftmarkierung mit einer der um 60° versetzten Markierungen des Probenhalters übereinstimmte. Dann wurde die Versuchskammer mit dem Deckel und mit Fixierungsklemmen wasserdicht abgeschlossen. Da jede Probe 6 Mal abradiert wurde, musste die Probe nach jedem Abriebvorgang um 60° weiter gedreht werden. Das Drehen der Probe erfolgte schonend mit einem Saugnapf ($\varnothing = 3 \text{ mm}$), der an einer Vakuumpumpe (Firma Medvak, Pfeiffer) angeschlossen war (Abbildung 4). Nachdem die Tablette an sechs verschiedenen Positionen abradiert war, wurde die Versuchskammer mit Wasser durch die Sprühdüsen von Kompositabrieb und Abrasionspulver befreit. Zusätzlich wurde mit einer Spülflasche der Saugnapf mit Wasser abgespült, um ihn von eventuell vorhandenem Kompositabrieb zu befreien. Die Vollständigkeit der Überführung in den Auffangbehälter wurde durch Messen der Radioaktivität der Spülkammer mittels eines empfindlichen Kontaminationsmonitors geprüft. Der Auffangbehälter wurde bis zu einer festgelegten Höhe mit Wasser gefüllt (entsprechend einem Flüssigkeitsvolumen von 800 cm^3). Die geometrische Verteilung der Aktivität war somit bei jeder Messung die gleiche. Dann wurde der Auffangbehälter (untere Kammer) von der oberen Kammer getrennt und die hydraulische Pumpe aufgesetzt (Abbildung 6). Um Sedimentation zu verhindern, wurde beim Messen der Aktivität die Suspension mit Hilfe dieser Pumpe durchmischt. Nach Beendigung der Aktivitätsmessung wurde der Inhalt des Auffangbechers und das zum Reinigen verwendete Wasser in verschließbare Gefäße überführt und entsprechend den Vorschriften der zuständigen Landessammelstelle entsorgt (§ 82 der Strahlenschutzverordnung). Nach dem Reinigen ließ sich an dem Auffangbehälter und der oberen Versuchskammer keine Radioaktivität nachweisen. Dieses wurde mit dem oben erwähnten Kontaminationsmonitor nachgeprüft. Nach Beendigung des Abriebvorganges an einer Tablette wurde die Pulverfüllhöhe des PWS-Gerätes kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert.

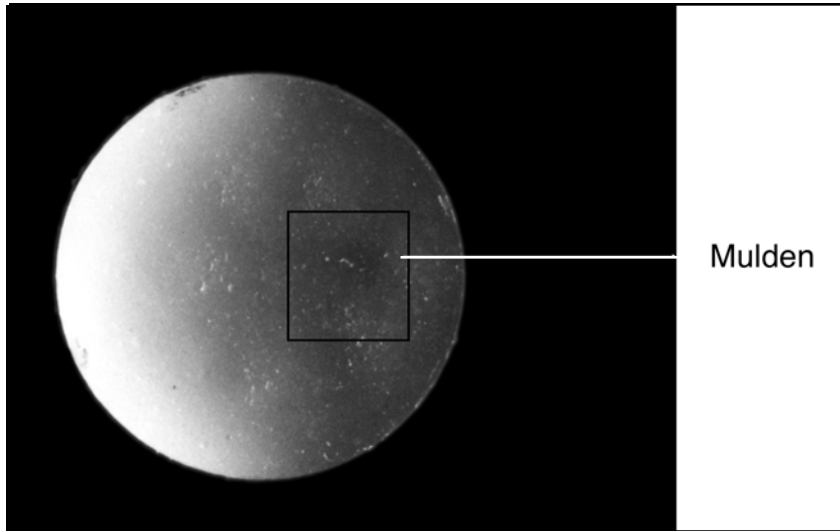


Abbildung 22: Pulverbestrahlte Probe

3.4.5 Nachuntersuchung

Es fiel auf, dass im Gegensatz zu Z100[®] die Proben der Komposite Arabesk[®] und Durafill[®] (Abbildung 23) nach der Aktivierung dunkler verfärbt waren, dies war bei Z100[®] nicht der Fall.

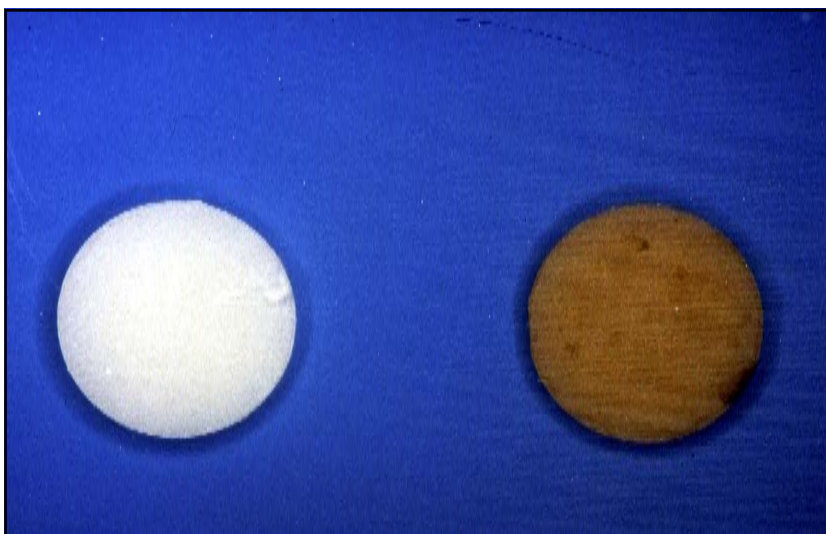


Abbildung 23: Färbung der Durafill[®] Probe vor (links) und nach (rechts) der Aktivierung

Von Marth werden Kunststoffschädigungen von 20-30% ab einer Strahlendosis von 10^5 - 10^6 Gy angegeben ⁶¹. Um sicher zu sein, dass sich das Abriebverhalten der Komposite durch die Aktivierung nicht verändert hatte, wurde eine Nachuntersuchung durchgeführt. Dazu wurden je 2 Proben von Arabesk[®] und Durafill[®] für 5 bzw. 15 Minuten mit einer Neutronenflussdichte von ca. $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer γ -Dosisleistung von ca. $8 \cdot 10^5$ Gy/h in der TBR (Trockenbestrahlungsvorrichtung) aktiviert ²⁶. Anschließend wurden die Proben wiederum mit dem Pulverwasserstrahl bearbeitet. Bei der Auswertung wurden die Zählraten der länger bestrahlten Proben auf 5 Minuten Bestrahlungszeit und auf 1 Sekunde Abriebszeit normiert. Die Ergebnisse sind unter 4.4 aufgeführt.