

Aus der Abteilung
für Restaurative Zahnmedizin
Bereich Zahnärztliche Prothetik
(Leiter Prof. Dr. W. B. Freesmeyer)
der Klinik und Poliklinik für
Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
des Fachbereiches Humanmedizin
der Freien Universität Berlin

**Untersuchungen zum Haftverbund dreier vollkeramischer
Systeme**

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde am Fachbereich
Humanmedizin der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnärztin Kirsten Schwebke
aus Stralsund

Referent: Prof. Dr. W.B. Freesmeyer

Korreferent: Prof. Dr. R.J. Radlanski

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches
Humanmedizin der Freien Universität Berlin
Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde

Promoviert am: 17. Mai 2002

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einleitung</u>	<u>6</u>
<u>2. Schrifttum</u>	<u>8</u>
2.1. Historischer Überblick	8
2.1.1. Geschichte der Keramik	8
2.1.2. Die Entwicklung der zahnärztlichen Keramik	9
2.2. Werkstoffkundliche Grundlagen von Dentalkeramiken	11
2.2.2. Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften	11
2.2.2. Physikalische Eigenschaften	13
2.2.3. Metallkeramik	16
2.2.4. Vollkeramik	17
2.3. Besonderheiten der In-Ceram Zirkonia und des Zirkondioxid-TZP	25
2.3.1. In-Ceram Zirkonia	25
2.3.2. Zirkondioxid-TZP	28
<u>3. Problemstellung</u>	<u>34</u>
<u>4. Material und Methode</u>	<u>36</u>
4.1. Die untersuchten Vollkeramiksysteme	36
4.1.1. Herstellung der Prüfkörper aus Zirconia-TZP und VITA In-Ceram Zirconia	36
4.1.2. Bearbeitung und Oberflächenkonditionierung der Verblendfläche	36
4.1.3. Die verwendeten Keramikmassen	37
4.1.4. Lagerungsbedingungen	37
4.2. Modifikation der Prüfkörperoberflächen im Ionenimplantationsverfahren	39
4.2.1. Das Physikalische Prinzip der Ionenimplantation	39
4.2.2. Siliziumionenimplantation der Keramiken ZrO_2 -TZP und In-Ceram Zirconia	41
4.3. Prüfmethode	43
4.3.1. Die Prüfung der Verbundfestigkeit	43

4.3.2. Der modifizierte Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER	43
4.3.3. REM-Untersuchungen und Halbquantitative EDAX-Analysen	44
4.4. Erstellung der Probekörper	45
4.4.1. Herstellung der Probekörper für den Schertest	45
4.4.2. Erstellung der Probekörper für die REM-Schnittbilder und EDAX-Analysen	46
4.5. Der Schertest	47
4.6. Die Versuchsauswertung mit Hilfe Statistischer Verfahren	48
<u>5. Ergebnisse</u>	<u>50</u>
5.1. Ergebnisse des Schertests nach Schmitz-Schulmeyer	50
5.1.1. Zirconia-TZP / VITA VERBLENDKERAMIK D	50
5.1.2. Zirconia-TZP / VITA TITANKERAMIK	53
5.1.3. In-Ceram Zirconia / VITADUR α	56
5.2. Ergebnisse des statistischen U-Tests nach Mann und Whitney	58
5.2.1. Zirconia-TZP / VITA VERBLENDKERAMIK D	59
5.2.2. Zirconia-TZP / VITA TITANKERAMIK	60
5.2.3. In-Ceram Zirconia / VITADUR α	62
5.3. Ergebnisse der EDAX- und REM Untersuchungen	64
5.3.1. Zirconia-TZP / VITA VERBLENDKERAMIK D	66
5.3.2. Zirconia-TZP / VITA TITANKERAMIK	68
5.3.3. In-Ceram Zirconia / VITADUR α	70
<u>6. Diskussion</u>	<u>72</u>
6.1. Diskussion von Material und Methode	73
6.2. Diskussion der Ergebnisse Zirconia-TZP / VITA VERBLENDKERAMIK D	77
6.3. Diskussion der Ergebnisse Zirconia-TZP / VITA TITANKERAMIK	82
6.4. Diskussion der Ergebnisse In-Ceram Zirconia / VITADUR α	85

<u>7. Zusammenfassung</u>	<u>88</u>
<u>8. Summary</u>	<u>93</u>
<u>9. Literaturverzeichnis</u>	<u>98</u>
<u>10. Tabellenanhang</u>	<u>121</u>
<u>11. Danksagungen</u>	<u>146</u>
<u>12. Curriculum vitae</u>	<u>147</u>

7. Zusammenfassung

Gegenstand dieser in vitro Studie war die Prüfung der Verbundfestigkeiten zwischen den Hartkerngerüstmaterialien Zirkondioxid-TZP sowie In-Ceram Zirkonia und entsprechend geeigneter Verblendmaterialien unter Berücksichtigung der künstlichen Alterung im Thermocyclingverfahren.

Die Untersuchungen erstreckten sich weiterhin auf eine Verbesserung des Haftverbundes durch das oberflächenkonditionierende Verfahren der Siliziumionenimplantation, wie es WEHNERT 1996 [142] für den Titankeramikverbund untersucht hat. Durch die Ionenimplantation sollten insbesondere Haftfestigkeitsverluste verringert werden, die nach Temperaturwechselbadbelastung durch künstliche Alterung der Proben hervorgerufen werden können.

Ferner war Gegenstand der Studie, ob das in der Halbleitertechnik nach der Ionenimplantation übliche Ausheilen des Ionenimplantationsschadens im Festkörpergefüge (Wärmebehandlung durch Tempern) zusätzlich zur Ionenimplantation einen positiven Einfluss auf die Verstärkung der Verbundhaftung hat.

Auf im CAD / CAM Verfahren gefrästes Zirkondioxid-TZP wurden zwei verschiedene Keramikmassen (VITA VERBLENDKERAMIK D und VITA TITANKERAMIK) aufgebrannt. Die Probenoberflächen wurden dabei vorher mit Siliziumionen konditioniert. Zum Vergleich dienten Prüfkörperserien mit unkonditionierter Oberfläche.

Die In-Ceram Zirkoniumprüfkörper wurden mit dem Kopierschleifverfahren in gleicher Weise vorbereitet, wobei hierfür jedoch, statt der VITA VERBLENDKERAMIK D, die Verblendkeramik VITADUR α verwendet worden ist.

Die Verbundfestigkeit der Keramikverblendung wurde im SCHMITZ-SCHULMEYER Schertest geprüft, wobei vorher ein Teil der Prüfkörperserien 24 Stunden

trockengelagert wurde und ein anderer Teil 20 000 zyklischen Temperaturlastwechseln ausgesetzt worden ist.

Schließlich sind mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops und der EDAX-Analyse die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Verbundzonen Hartkerngerüst / Verblendung ermittelt worden.

Infolge der künstlichen Alterung trat bei den unmodifizierten Serien der VERBLENDKERAMIK D ein deutlicher Haftfestigkeitsverlust von 21,5 % auf.

25 % der Messwerte lagen nach künstlicher Alterung im für die klinische Anwendung sehr kritischen Bereich um 15 MPa.

Ohne Oberflächenmodifikation ist das System VERBLENDKERAMIK D / ZrO_2 -TZP deshalb bei der klinischen Anwendung als langfristige Versorgung im Mundmilieu kritisch zu betrachten.

Die Verbundfestigkeit nach Thermocycling der ionenmodifizierten Serie der VERBLENDKERAMIK D verbesserte sich statistisch signifikant um 16,2 % gegenüber der nichtimplantierten Charge.

Die Ionenimplantation trug bei der Verblendkeramik D zur Verbesserung der Haftfestigkeit nach künstlicher Alterung bei.

Ionenmodifiziertes ZrO_2 -TZP verblendet mit der VERBLENDKERAMIK D ist aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchung für die Anwendung im klinischen Bereich zu empfehlen.

Die Haftverbundwerte der VITA TITANKERAMIK lagen bei 23,7 MPa für die trockengelagerte Messreihe und bei 25,4 MPa nach Thermocycling. Es trat kein Haftfestigkeitsverlust auf.

Wahrscheinlich ließen sich diese Ergebnisse auf den hohen Glasanteil in der Keramik zurückführen und möglicherweise resultierten daraus Kohäsivbrüche in der Verblendung. Ein derartiger Einfluss auf die Messwerte ließ sich nicht vollständig ausschließen.

Bei akzeptablen Medianwerten der unmodifizierten Serie unter beiden Lagerungsbedingungen bewegten sich jedoch 25 % der Messwerte beider Serien unterhalb von 20 MPa. Die Verblendung von unkonditioniertem ZrO_2 -TZP mit der VITA TITANKERAMIK sollte deshalb kritisch erwogen werden.

Der Verbundfestigkeitswert der VITA TITANKERAMIK betrug nach Ionenimplantation und unter Trockenlagerung 17,9 MPa. Nach Thermowechselbadbelastung war eine statistisch signifikante Verbesserung um 23,2 % auf 23,3 MPa zu verzeichnen.

Trotz der Verbesserung der Verbundwerte nach Thermocycling, ist eine Oberflächenmodifikation bei dieser Keramik Kombination aufgrund der klinisch kritischen initialen Haftfestigkeit bei Trockenlagerung nicht zu empfehlen.

Durch die Kombination des ZrO_2 -TZP mit zwei verschiedenen Verblendkeramiken waren abweichende Ergebnisse zu erwarten.

Ein hoher Haftfestigkeitsverlust von 19,2 % war nach Thermocycling bei der nichtmodifizierten Serie der mit der VITADUR α verblendeten In-Ceram Zirkonia festzustellen.

Bei der ionenimplantierten Vergleichscharge war der Verbundfestigkeitsverlust nach künstlicher Alterung mit 1,5 % deutlich geringer.

Als beachtenswert zeigte sich, dass die Hälfte der Messwerte der nicht-modifizierten Serie nach künstlicher Alterung unterhalb der klinisch kritischen Grenze von 20 MPa lagen. 25 % dieser Werte unterschritten sogar 15 MPa.

Bei der modifizierten Serie lagen dagegen alle Messwerte oberhalb von 15 MPa.

Das In-Ceram Zirkonia / VITADUR α -System kennzeichnete sich infolge der Ionenimplantation im Vergleich zur unkonditionierten Serie durch eine leichte Erhöhung der Haftfestigkeit nach künstlicher Alterung.

Dieses Vollkeramiksystems sollte für eine sichere klinische Anwendung der untersuchten keramischen Verblendung, aufgrund der genannten Ergebnisse bei einer Indikation im Seitenzahnbereich, kritisch betrachtet werden.

Die thermische Wärmebehandlung (Tempern) der ionenmodifizierten Prüfkörper wirkte sich bei allen drei Keramikkombinationen und den in dieser Studie angewandten Parametern nicht haftfestigkeitssteigernd aus.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aller drei Verbundsysteme deuteten mit ihrem homogenen Übergang an der Kontaktzone auf ein gutes Benetzungsverhalten aller drei Verblendkeramiken hin.

Mit Hilfe der EDAX-Analyse wurden innerhalb der Kontaktzone (Meßpunkt 2) bei den ionenmodifizierten Prüfkörpern der beiden ZrO_2 -TZP-Keramikombinationen erheblich höhere Mengen an Zirkon im Vergleich zu den unmodifizierten Proben gefunden.

Die Reaktivität der eigentlich chemisch inerten Zirkonia-TZP Oberfläche war durch den Ionenbeschuß möglicherweise so erhöht, dass implantationsbedingt freigewordenes Zirkon aufgrund seiner starken negativen Reaktionswärme in die Verbundzone auswanderte. Eine Erhöhung der Verbundfestigkeit wäre dadurch denkbar.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sich sowohl Temperaturlastwechsel wie auch Feuchtigkeitseinflüsse auf die verschiedenen Keramiken auswirken. Die unterschiedlichen Ergebnisse nach diesen Belastungen können nur Tendenzen der einzelnen Keramiken wiedergeben.

Den oben genannten Einflüssen sollte jedoch Beachtung geschenkt werden, da sie sich in der klinischen Praxis negativ auswirken können.

Entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit und ähnlich den Untersuchungen von WEHNERT zum Titan-Keramik-Verbund ist es gelungen, Haftfestigkeitsverluste der VERBLENDKERAMIK D auf dem ZrO_2 -TZP und der Kombination In-Ceram Zirkonia / Vitadur α nach künstlicher Alterung durch das oberflächenmodifizierende Verfahren der Siliziumionenimplantation zu vermeiden.

Das Temperverfahren zeigte mit den angewandten Parametern keine weiteren Vorteile in bezug auf die Verbundhaftung.

Ziel weiterer Untersuchungen könnte die exaktere Abstimmung der WAK-Werte der Verblendkeramiken mit den Hochleistungskeramiken sein, um dadurch bedingte Einflüsse auf die Verbundhaftung zu minimieren.

Es sollte zur Steigerung der Sicherheit in der klinischen Anwendung eine Methode gefunden werden, die Messwertstreuungen durch geeignete Maßnahmen zu verringern.

Der Einfluss des thermischen Ausheilverfahrens (Tempern) auf die Messwerte unter verschiedenen Bedingungen (unterschiedliche Temperaturen, mit / ohne Vakuum, mit / ohne Beschichtung der Prüfkörper durch die Verblendkeramik) wäre in nachfolgenden Untersuchungen ebenfalls denkbar.

Die Ergebnisse der REM- und EDAX-Analyse lassen noch Fragestellungen hinsichtlich der Struktur der Verbundzone offen, die mit spezifischeren Analysemethoden geklärt werden könnten.

Langzeitstudien in vivo könnten helfen, das Verhalten der verschiedenen Keramiken und deren Kombinationen in der Mundhöhle noch besser zu erfassen.

8. Summary

Subject of the present in vitro study was to investigate bonding strength between the all-ceramic coping materials Zirconia-TZP and In-Ceram Zirconia in combination with suitable coverings. Specific attention was paid to the artificial ageing caused by frequent changes of temperature.

This investigation also examined whether improvement of bond-strength can be achieved by using the surface condition technology of silicon ion implantation as proposed by WEHNERT [142] for titanium-porcelain veneering in 1996. Silicon ion implantation is supposed to reduce potential loss of bond-strength, caused by artificial ageing after the thermocycling process.

Furthermore, subject of this study was the consideration, if the common annealing of the implantation damage of the solid structure (temperature treatment), in semiconductor fabrication usually used after ion beam process, has a positive influence on the increasing bond strength in addition to the ion implantation.

Zirconia-TZP specimens which had been fabricated by CAD/CAM milling were veneered using two different dental porcelains (VITA VERBLENDKERAMIK D and VITA TITANKERAMIK). The surface of the specimen was conditioned beforehand by implanting silicon ions. For reason of comparison unconditioned samples had been used.

Samples of In-Ceram Zirconia were prepared in the same manner by the copy-milled-procedure, but veneered by VITADUR α instead of VERBLENDKERAMIK D. The shear bonding strength was tested by using the SCHMITZ-SCHULMEYER method, after 24 hours of dry storage conditions, respectively after 20 000 terms of thermocycling.

Finally the morphology and the chemical composition of the interface of the advanced ceramic and the veneering porcelain were examined in a Scanning Electron Microscope and EDAX energy dispersion analyser.

Due to thermocycling the shear bonding strength of the samples of the VERBLENDKERAMIK D without pre-treated surface was reduced by 21.5 %.

25 % of the results of these specimens amounted to a range of 15 MPa, which in clinical application would be critical.

The results show without surface treatment by ion implantation, the all-ceramic system ZrO_2 -TZP / VERBLENDKERAMIK D could be unfavourable for long term in vivo prosthetic restorations.

The bonding strength of VERBLENDKERAMIK D specimens, which were pre-treated with ion implantation, improved statistically significant after thermocycling by 16.2 % compared with the unimplanted charge.

The bonding between Zirconia-TZP and veneering ceramic VERBLENDKERAMIK D improved by ion implantation after artificial ageing.

Because of the results of this examination, Zirconia-TZP conditioned by ion implantation and veneered with VERBLENDKERAMIK D is recommendable for clinical application.

The bonding strength of VITA TITANKERAMIK of the unconditioned specimens amounted up to 23.7 MPa after dry storage and 25.4 MPa after thermocycling. The system showed no loss of bonding strength at all. The results may have been influenced by the high amount of glass layer in the porcelain phase, which could have caused cohesion fractures of the veneering part. Thus, a negative influence on the results could not be excluded.

At considerable medians of the unmodified specimens under both storage conditions it is noticeable that 25 % of each charge amounted to less than 20 MPa.

Therefore, the veneering of unconditioned ZrO_2 -TZP with VITA TITANKERAMIK should be considered critically.

The shear bonding value of VITA TITANKERAMIK after ion implantation and dry storage amounted to 17.9 MPa.

It even shows a statistically significant increase of 23.2 % to the landmark of 23.3 MPa after thermocycling.

Despite the improvement of bonding after thermocycling, a surface modification at this ceramic combination is not recommendable because of the critical clinically initial adhesion strength after dry storage.

Because of combination of ZrO₂-TZP with two different veneerings deviating results were to be expected.

A considerable loss of bonding strength of 19.2 % was noticed after thermocycling of the non-modified by VITADUR α veneered charges of In-Ceram Zirconia.

The loss of bonding strength after artificial ageing decreased by 1.5 % just slightly compared with the ion implanted charge.

In fact, that half of the landmarks of the unmodified specimens after artificial ageing have been more underneath the clinically critical limit of 20 MPa, should be paid special attention. 25 % of the landmarks did not even reach 15 MPa. The modified charge instead showed all landmarks above 15 MPa.

The shear bonding strength of the In-Ceram Zirconia / VITADUR α -system is characterized by a slight after ion beam procedure and thermocycling.

However, because of the results mentioned above, indication for the all-ceramic system of the examined porcelain veneerings should be considered critically on molar region together with regard to secure clinical treatment.

Temperature treatment (annealing) of ion modified samples before veneering with dental porcelain had no effect on decreasing of adhesion strength on the parameters used in this examination.

The results of all three-adhesion systems in SEM in combination with their equal transition at the adhesion boundary demonstrated, that all three veneerings might appear well wettable.

Using an energy dispersion analyser an excessive quantity of zircon was found inside the adhesion zone (landmark 2) of the ion implanted samples of Zirconia-TZP in comparison with unconditioned specimen.

The reactivity of the natural chemical resistant Zirconia-TZP surface may be improved by ion beam in this way, that with ion implantation unbounded zircon emigrates to bond zone because of its high level of negative reaction heat. Therefore, an increase of bond strength is considerable.

The present study shows that both temperature changes and wetting influences have had an effect on the different ceramics.

The different results after the capacity tests could only demonstrate tendencies of each single ceramic.

Attention should be paid to the above-mentioned influences, because of the negative effect they could have on clinical treatments.

Corresponding to the intention of this study and resembling to the examination of WEHNERT's titanium-porcelain-veneering-bonding, the success can be found in avoiding of bonding strength losses of VERBLENDKERAMIK D on ZrO_2 -TZP and in the of combination of In-Ceram Zirconia / Vitadur α with surface modified treatment of silicon ion implantation after thermocycling.

The temper procedure with the used parameters demonstrated no further advantage referring to bonding strength.

Object of future examinations could be a better fit in TEC of veneerings and advanced ceramics in order to minimize the TEC conditioned influences on adhesion strength.

Furthermore a method to improve the safety of clinical treatments should be found, to reduce landmark dispersions of results.

To examine the influence of annealing on the landmarks under different parameters (different temperatures, with and without vacuum, with or without veneering of samples) would be imaginable as a topic for further examinations.

The results of SEM and EDAX- Analyses leaves questions concerning the structure of adhesion boundary, which could be answered by more specific and analytic methods.

Long-term in-vivo studies could help even more detailed to understand the behaviour properties of different ceramics and their combinations in the oral cavity.

11. Danksagungen

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. W. B. Freesmeyer für die freundliche Überlassung des Themas und die wirksame Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Besonders Herrn Dr. L. Wehnert danke für seinen unermüdlichen Beistand während der praktischen Durchführung der Untersuchungen sowie für seine konstruktiven Anmerkungen bei der Diskussion der theoretischen Fragen.

Der Firma VITA Zahnfabrik, insbesondere Herrn Dr. Thiel, danke ich für die freundliche Bereitstellung der In-Ceram Zirconia Prüfkörper und der Verblendkeramikmassen.

Bei den Firmen Bird und Future Tec GmbH bedanke ich mich für die produktive Hilfe bei der praktischen Organisation der Experimente.

Herrn Professor Dr. Radlanski gebührt mein Dank für die Bereitstellung der Universalprüfmaschine, des Thermocyclinggerätes, des Rasterelektronenmikroskopes und des EDAX-Analysegerätes.

Frau Böhling danke ich für die geduldige Hilfestellung bei den Scherversuchen.

Frau Kähler und Frau Scheidereiter sowie Herrn Dr. Renz gilt mein Dank für ihre großzügige Unterstützung bei der Durchführung der REM-und Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Für ihren selbstlosen Beistand bei der erfolgreichen Bewältigung von Computerproblemen und der Erstellung der Reinschrift danke ich herzlich H. Thurm, J. Kästner, M. Klotz, F. A. Radloff, P. Menke und meinen lieben Eltern.

12. Curriculum vitae

Persönliche Daten:

Kirsten Schwebke

geboren am 04. Februar 1973 in Stralsund

Hochschulausbildung:

10/1991 - 11/1996

Studium der Zahnheilkunde an der Humboldt-Universität zu Berlin

11/1996

Abschluss des Studiums der Zahnheilkunde mit dem Staatsexamen und Erteilung der Approbation

seit 02/2000

Dissertation zum Thema: „Untersuchungen zum Haftverbund dreier vollkeramischer Systeme.“ an der Freien Universität Berlin, UKBF, Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Abt. für Restaurative Zahnmedizin (Direktor: Prof. Dr. W. B. Freesmeyer)

Berufspraxis:

01/1997 - 10/1999

Tätigkeit als Assistenz Zahnärztin

09/1999 - 01/2000

zahnärztliche Kassenzulassung in Berlin

04/2000 - 06/2000

Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Freien Universität Berlin, UKBF, Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Abt. für Restaurative Zahnmedizin

seit 10/2000

zahnärztliche Tätigkeit in kieferorthopädischen Fachpraxen in Berlin und Ratingen

Schulbildung:

1979 - 1987

Polytechnische Oberschule (Realschule) in Stralsund

1987 - 1991

Erweiterte Oberschule (Gymnasium) in Stralsund

06/1991

Abitur in Stralsund